

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ В. Н. КАРАЗИНА**

**Н. А. Азаренков
В. Г. Кириченко
В. В. Левенец
И.М. Неклюдов**

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

Харьков – 2013

УДК 539.143.49:620.193

ББК 22.385

А-21

*Утверждено к печати решением Ученого совета
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина
(протокол № 13 от 21.12. 2011 г.)*

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор С.Д. Лавриненко, Национальный научный центр «ХФТИ»;

доктор физико-математических наук, профессор П. И. Стоев, Национальный научный центр «ХФТИ»;

А -21

Ядерно-физические методы в материаловедении:

учебное пособие, Азаренков Н. А., Кириченко В. Г., Левенец В. В., Неклюдов И.М.– Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2011. – 300 с.

В пособии изложены основы ядерно-физических методов анализа в материаловедении. Рассмотрены фундаментальные принципы элементного анализа с помощью ядерно-физических методов, регистрации сверхтонких взаимодействий и результаты усовершенствования методики наблюдения ЯФМ. Приведены многочисленные примеры использования ядерно-физических методов анализа элементного и фазового состава различных функциональных материалов.

Для студентов старших курсов, аспирантов и научных работников.

Табл.21. Ил.70. Библиогр.; 92 назв.

УДК 539.143.49:620.193
ББК 22.385

© Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, 2013

ISBN 978-966-816-215-9

© Азаренков Н. А., Кириченко В. Г., Левенец В. В., Неклюдов И.М.

© Дончик И. Н., дизайн обложки, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 3.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ МЕТОДИКА ЯФМА	139
§3.1.	Экспериментальное оборудование	139
§3.1.1.	Аналитический ядерно-физический комплекс «Сокол»	139
§3.1.2.	Ускоритель и выходные устройства	141
§3.1.3.	Камера «ХРИ»	142
§3.1.4.	Установка «Рентген»	143
§3.1.5.	Универсальная камера	144
§3.1.6.	Протонный микронд	145
§3.1.7.	Канал облучения материалов	146
§3.2.	Определение легких примесей в тяжелой матрице	151
§3.2.1.	Выбор и исследование материала рентгеновского фильтра	154
§3.2.2.	Моделирование функции пропускания фильтра	159
§3.2.3.	Экспериментальные исследования фильтров	165
§3.3.	Анализ тяжелых элементов методом ХРИ по регистрации излучения К-серии	171
§3.3.1.	Матричные эффекты и определение поглощения х. р. и.	173
§3.3.2.	Учет вторичных процессов при возбуждении атомов мишени	173
§3.3.3.	Количественный элементный анализ методом ХРИ по К-серии	176
§3.3.4.	Абсолютный способ	181
§3.3.5.	Относительный способ	183
§ 3.3.5.1.	Влияния пробоподготовки на результат анализа	184
§3.3.5.2.	Оптимизация проведения анализа	185

§3.3.5.3.	Выбор энергии протонов	186
§3.3.4.	Ток пучка протонов	186
§3.3.4.1.	Поглотители	191
§3.5.	Элементный анализ рентгенфлуоресцентным методом (РХХ). Фоновые условия	194
§3.5.1.	Многослойная мишень	197
§3.5.	ЯФМА на выведенном пучке с использованием установки «Рентген»	1971
§3.5.1.	Система отклонения пучка (режекции)	197
§ 3.5.2.	Использование СОП на АЯФК «Сокол»	201
§ 3.5.3.	Измерение заряда и форма пучка на воздухе	202
§ 3.6.	Определение профиля концентрации (метод МИЯР)	208
§ 3.6.1.	Определение профиля <i>Al</i> по реакции $^{27}Al(p, \gamma)^{28}Si$	208
§ 3.6.1.2.	Моделирование профилей имплантации ионов алюминия в цирконии	209
§ 3.6.1.3.	Экспериментальное исследование профилей алюминия	210
§ 3.7.	Исследование профиля распределения аргона в Zr и Zr-1%Nb	215
	Литература	224

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ЯФМА

§ 3.1. Экспериментальное оборудование

В настоящее время в мире эксплуатируется 15000 ускорителей и этот парк увеличивается на 700 штук ежегодно. С помощью ускорителей производятся физические эксперименты и реализуются различные современные технологии, в том числе и исследования вещества. Более двух сотен ускорителей используются сейчас для проведения радиоаналитической характеристики материалов, некоторые малые ускорительные системы создаются для обнаружения взрывчатых и токсических веществ.

§ 3.1.1. Аналитический ядерно-физический комплекс «Сокол»

В большинстве случаев при использовании ядерно-физических методов применяются пучки протонов (α -частиц) с энергиями 1–4 МэВ и хорошим энергетическим разрешением ($<0,1\%$), токами от нА до мкА и равномерной плотностью по площади пучка. Пучки с такими параметрами получаются только на электростатических ускорителях. Достигнутые в настоящее время высокие темпы ускорения (2–3 МВ/м) позволяют создавать непосредственно для целей ЯФМА малогабаритные ускорители. Они служат базой для объединения всех методов (ХРИ, РОР, МЯР, ЯО) в одной экспериментальной установке и для реализации которых имеется несколько выходов, в том числе с выпуском пучка в атмосферу и ядерным микронзондом. На рис. 3.1 показан аналитический ядерно-физический комплекс (АЯФК) «Сокол», разработанный и созданный в ННЦ ХФТИ [1].

Он имеет 5 выходов, которые позволяют облучать образец ионами газов с энергией более 200 кэВ и проводить неразрушающее аналитическое

исследование ядерно-физическими методами объекта в вакууме или в атмосфере.

Такой аналитический комплекс позволяет решать уникальные аналитические задачи, а при использовании в рутинном инструментальном анализе по стоимостным характеристикам не уступает ведущим аналитическим методам.

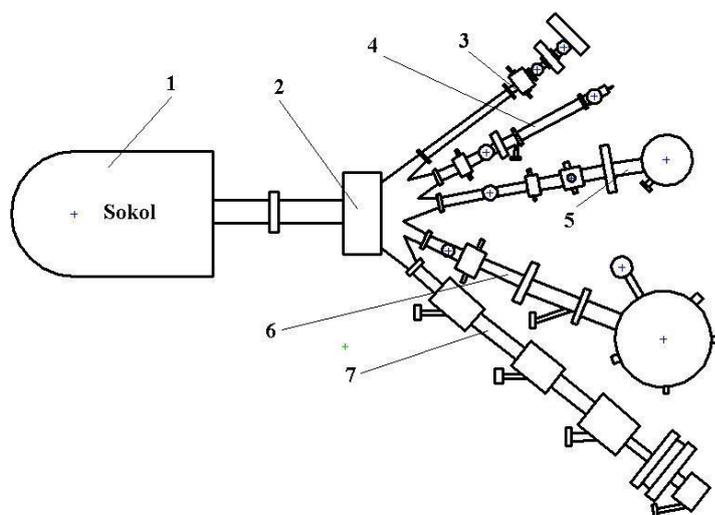


Рис. 3.1. АЯФК «Сокол»: 1 – малогабаритный электростатический ускоритель, 2 – раздаточный магнит, 3 – влево 45° – канал ХРИ и МИЯР; 4 – влево 26° – канал выпуска пучка в атмосферу; 5 – влево 5°40' – канал облучения материалов ионами газов; 6 – вправо 26° – канал РОР, МЯР, ЯО; 7 – 45° вправо – ядерный микрозонд

ТАБЛИЦА 3.1

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЯФК «СОКОЛ»

Диапазон энергий ускоренных ионов, МэВ	0,2...2,0
Плавность регулировки энергии, кэВ.....	0,1
Максимальный ионный ток на прямом выходе магнитного анализатора, мкА	30
Ток пучка в экспериментальной камере, мкА	0,001...10
Наибольший диаметр пучка на мишени, мм...	5
Наименьший диаметр пучка на мишени, мкм	3
Моноэнергетичность и стабильность энергии, %	0,1
Количество каналов	5

Регистрируемые излучения	γ , x , заряженные частицы
Используемые методы анализа	PIXE,RBS,NRA
Диапазон анализируемых элементов	H–U
Одновременно анализируется элементов	≥ 30
Диапазон концентраций, %	10^{-5} –100
Погрешность анализа, %	1–20
Агрегатное состояние объектов	тв.,жид.,газообр
Разрешение при локальном анализе, мкм	≥ 3
Диапазон анализируемых глубин, мкм	≤ 30
Разрешение по глубине (зависит от используемого метода), Å	50–500

Аналитический комплекс «Сокол» состоит из следующих основных элементов:

- электростатического ускорителя горизонтального типа с выходными устройствами;
- экспериментальных камер для применения набора ядерно-физических методов анализа;
- измерительно-вычислительного оборудования, позволяющего управлять работой комплекса и автоматизировать обработку результатов эксперимента.

§ 3.1.2. Ускоритель и выходные устройства

Внешний вид электростатического ускорителя показан на рис. 1, цветная вклейка. Ускоритель имеет такие параметры:

- энергия ускоренных однозарядных ионов – 0,2...2 МэВ;
- стабильность и моноэнергетичность пучка ионов – 0,04...0,07%;

- ток ионов пучка на прямом выходе – 50 мкА;
- ток пучка ионов после анализатора – 20 мкА;
- ускоряемые ионы – водород, гелий и другие газовые ионы.

Выходные устройства состоят из ионопроводов с системами наблюдения и измерения пучка и раздаточного магнита. Раздаточный магнит одновременно является и масс-анализатором и позволяет отклонять пучок ускоренных ионов заданной массы по пяти экспериментальным каналам. Три канала расположены слева по ходу пучка (канал №1 под углом к оси пучка 45°, №2 – 26°, №3 – 6°) и два – справа (канал №4 – 26°, №5 – 45°). На каналах № 1, 2, 4 установлены экспериментальные камеры, которые позволяют проводить исследования с помощью следующих ядерно-физических методов:

- мгновенного излучения из ядерных реакций (МЯР, МИЯР);
- характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого протонами (ХРИ);
- обратного резерфордского рассеяния (РОР);
- вторичного рентгеновского излучения (РХХ);
- метод ядер отдачи (ЯО).

На канале №5 расположен «протонный микрозонд», который создает пучок ускоренных протонов сечением 3×5 мкм и позволяет проводить исследования с помощью методов: РОР, ХРИ, МИЯР.

Канал №3 позволяет транспортировать пучки ускоренных ионов водорода, азота и инертных газов до ксенона и используется для облучения твердотельных образцов. Общий вид АЯФК «Сокол» показан на рис. 2, цветная вклейка.

§ 3.1.3. Камера «ХРИ»

Камера «ХРИ» расположена на канале №1, установлена на юстировочном столе и имеет независимую вакуумную откачку. Внутри камеры расположен

держатель образцов револьверного типа, в котором может быть закреплено 24 толстых или тонких мишени. Плоскость облучаемой мишени перпендикулярна падающему пучку. Камера изолирована от ионопровода и юстировочного стола и может использоваться как цилиндр Фарадея.

В камере «ХРИ» существует два канала для регистрации рентгеновского излучения. Детекторы располагаются симметрично по отношению к пучку протонов под углом 135° . При этом первый детектор имеет меньшую чувствительную площадь и толщину, лучшее энергетическое разрешение и предназначен для регистрации ХРИ от легких элементов. Второй детектор обладает значительной толщиной и площадью и предназначен для регистрации ХРИ К-серии от атомов элементов с порядковыми номерами >40 . В качестве первого детектора, как правило, используется Si(Li) детектор, второй детектор может быть как Si(Li), так и HpGe, в отдельных случаях на это место может быть установлен Ge(Li) детектор. Перед каждым из детекторов располагается коллиматор рентгеновского излучения и набор селективных поглотителей.

§ 3.1.4. Установка «Рентген»

На выходе канала №2 установлена установка «Рентген», которая позволяет выводить пучок протонов в атмосферу через тонкую фольгу. Характерные толщины фольг из различных материалов находятся в пределах от одного до нескольких микрон.

Функционально установка «Рентген» может быть разбита на три части. Первая содержит систему электростатического отклонения пучка протонов. Вторая – система аварийной защиты, поскольку есть вероятность повреждения выпускной фольги и, как следствие, повреждение элементов аналитического комплекса. Система аварийной защиты состоит из аварийного клапана с механизмами взвода и срабатывания и системы детектирования давления, которая выдает сигнал срабатывания клапана при заданном давлении.

Одновременно производится выключение двигателя транспортера зарядов, блока зарядки и срабатывает вакуумный затвор, отделяющий ускорительную трубку от ионопровода.

Третьим узлом является аналитический блок с элементами выпуска пучка ионов в атмосферу, крепления мишеней и детектирующей аппаратуры, юстировочных устройств. Он также может быть трансформирован для получения квазимонохроматического рентгеновского излучения от вторичных излучателей из сверхчистых материалов и проведения рентгенофлуоресцентного анализа (метод РХХ) [2]. Для улучшения отношения сигнал/фон отбор первичного характеристического излучения производится под углом 135° , а регистрация вторичного излучения – под 90° . Такая модификация установки повышает селективность анализа и позволяет решать задачи анализа объектов с плохой электропроводностью и жидкости.

§ 3.1.5. Универсальная камера

Эта камера установлена на выходе №4. В камере реализованы следующие методы анализа материалов: PIXE, RBS, PIGE, ERD. В ионопроводе перед камерой расположена система мониторинга пучка со стабильностью не хуже 0,3%. В камере установлен гониометр с тремя вращательными и одной поступательной степенью свободы. Гониометр позволяет осуществлять угловое сканирование мишени под пучком с точностью $0,02^\circ$ и поступательное перемещение с точностью 0,01 мм. Камера оснащена тремя поверхностно-барьерными детекторами, детектором рентгеновского излучения и детектором γ -излучения. ПБД имеют независимые поступательные и вращательные степени свободы. Детектор для измерения спектров обратного рассеяния располагается под углом 170° по отношению к пучку. ПБД большой площади со сменными поглотителями предназначен для регистрации продуктов реакций (p, α) и (α, p) . Детектор для регистрации протонов отдачи при анализе образцов на

содержание водорода располагается под углами 30...60°. Si(Li) детектор расположен под углом 140° по отношению к пучку. Ge(Li)-детектор, расположенный под углом 90° по отношению к пучку, окружен свинцовым цилиндрическим экраном толщиной 20 мм для уменьшения фона. Откачка камеры до остаточного давления 10⁻⁴ Па обеспечивается турбомолекулярным насосом с азотной ловушкой, расположенной непосредственно в камере.

§ 3.1.6. Протонный микрозонд

На канале №5 установлен ядерный микрозонд (ЯМЗ) [3]. На ЯМЗ реализованы такие методы анализа материалов: РОР, ХРИ, МИЯР. Основные ионно-оптические параметры ЯМЗ приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Основные ионно-оптические параметры системы формирования ЯМЗ

Расстояние от первой диафрагмы до первой линзы дублета, м	2,55
Эффективная длина линз, м	0,05
Расстояние между линзами дублета, м	0,05
Расстояние от второй линзы до плоскости мишени, м	0,17
Возбуждение первой линзы	0,592317
Возбуждение второй линзы	-0,719344
Магнитная индукция на полюсе, первая линза, Тл	0,171996
Магнитная индукция на полюсе, вторая линза, Тл	-0,253679
Коэффициент уменьшения в горизонтальной плоскости M_x^{-1}	-5,034
Коэффициент уменьшения в вертикальной плоскости M_y^{-1}	-23,437
Энергия протонов, МэВ	1,7
Ток пучка с размерами ~5 мкм, нА	2

Общий вид установки ЯМЗ представлен на рис. 3, цветная вклейка.

Установка ЯМЗ состоит из следующих узлов и систем: коллимационной системы, фокусирующей системы, вакуумной системы, антивибрационного стола, мишенной камеры, системы сбора и накопления спектрометрической информации.

С помощью микрозонда можно реализовать анализ образца в режиме линейного сканирования пучком и анализ в выбранной точке на поверхности образца.

§ 3.1.7. Канал облучения материалов

Высокочастотный источник ионов, используемый на ускорителе, может обеспечить пучки ионов практически всех газов, поэтому ставилась задача создать канал облучения материалов, который позволял бы транспортировать ионы с энергией в диапазоне 0,2...2 МэВ с массами вплоть до Хе [4].

Для создания канала облучения использован прямой выход камеры раздаточного магнита (канал №3).

При облучении образцов ионами водорода, углерода, азота и кислорода необходимо проводить разделение ионов пучка по массам, так как в ускоренном пучке имеются как атомарные, так и молекулярные ионы. Поэтому канал облучения необходимо было расположить под некоторым углом по отношению к первоначальному направлению пучка. Угол поворота пучка выбирался исходя из геометрических размеров помещения и конструктивных особенностей установки. Максимально возможным оказался угол поворота $5^{\circ} 40'$, что соответствует радиусу поворота пучка ионов, равному 2,5 м. При таком радиусе поворота раздаточный магнит позволяет транспортировать в канал облучения тяжелые ионы вплоть до Хе с энергией 2 МэВ.

Схема канала облучения показана на рис. 3.2. Он состоит из следующих основных узлов:

- щелевого прибора (1);
- системы развертки (2);
- камеры облучения (3);
- системы вакуумной откачки;
- участков ионопровода;
- подставок с системами юстировки.

Щелевой прибор выполняет две функции – он является выходной щелью масс-анализатора и одновременно элементом системы стабилизации энергии ускоренных ионов.

Важным узлом канала облучения является система развертки пучка. Выбрана электростатическая система развертки, так как она обеспечивает одинаковое отклонение ионов пучка независимо от массы.

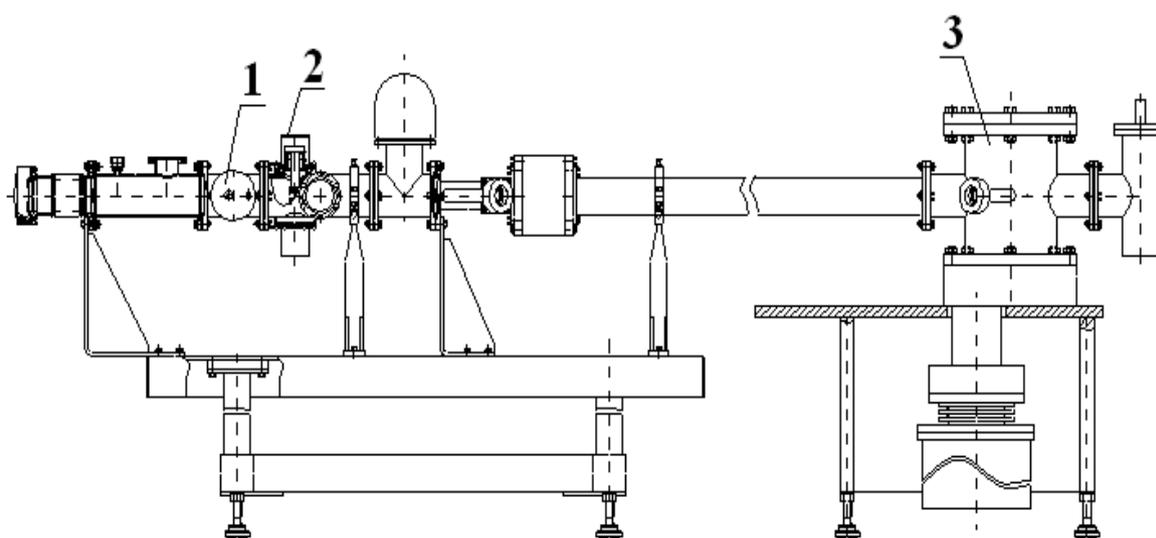


Рис. 3.2. Схема канала облучения

Основные параметры системы развертки канала облучения материалов следующие:

- диапазон энергий пучка ионов – 0,2...2 МэВ;
- диаметр пучка ионов ~ 2 мм;
- метод отклонения пучка – электростатический;
- частота развертки пучка по оси «Х» – 260 Гц;

- частота развертки пучка по оси «Y» – 4 кГц;
- расстояние между сканирующим устройством и мишенью – 1800 мм;
- нестабильность дозы облучения по «кадру» ~10% ($\pm 5\%$);
- расстояние между отклоняющими пластинами – 10 мм;
- длина пластины – 100 мм;
- ширина пластины – 30 мм;
- максимальная разность потенциалов между пластинами – 4 кВ;
- размер области облучения по осям X и Y – от 0 до 40 мм.

Блок питания сканирующего устройства состоит из трех модулей:

- модуль питания;
- модуль высоковольтных усилителей;
- модуль управления.

Модуль питания обеспечивает стабилизированным электропитанием ± 12 В, +9 В, +5 В и нестабилизированным +5 кВ все другие модули блока.

Модуль высоковольтных усилителей состоит из четырех усилителей. Выходные сигналы из усилителей подаются на пластины сканирующего устройства. Модуль управления производит четыре напряжения треугольной формы, которые управляют высоковольтными усилителями. Напряжения попарно согласованы между собой по фазе, их амплитуда зависит от энергии пучка ионов и от размеров участка мишени, что сканируется; а частота повторения импульсов остается постоянной.

Характеристики изменения напряжения на пластинах «X» представлены на рис. 3.3. Характеристики напряжения на пластинах «Y» аналогичны.

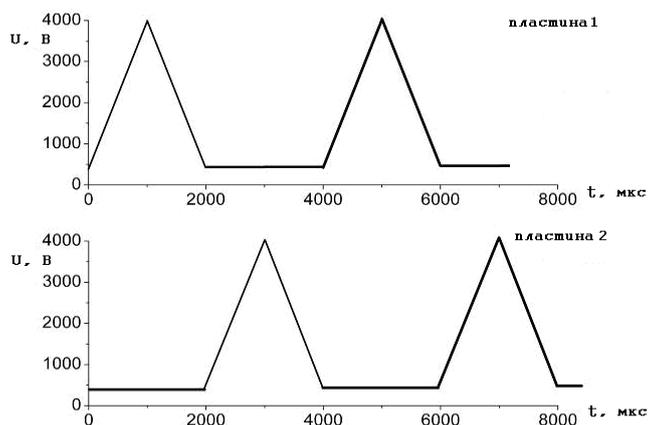


Рис. 3.3. Характеристики изменения напряжения на пластинах

Камера образцов создана на базе универсального вакуумного поста ВУП-4 и позволяет при облучении использовать его стандартное оснащение (нагреватель, охладитель, системы крепления образцов).

Камера оснащена системой откачки на основе турбомолекулярного насоса, который позволяет поддерживать остаточное давление газа в камере во время облучения на уровне 5×10^{-4} Па; предусмотрена возможность регулировки температуры держателя образца в диапазоне от 80 К до 450 К.

Такой аналитический комплекс позволяет решать уникальные аналитические задачи, а при использовании в рутинном инструментальном анализе по стоимостным характеристикам не уступает ведущим аналитическим методам.

§ 3.2. Определение легких примесей в тяжелой матрице

Разработка новых технологий, направленных на получение материалов с высокой степенью очистки для электронной и оптоволоконной промышленности, производство особо чистых металлов, а также материалов, необходимых для ядерной энергетики, связана с определением примесей элементов с меньшими значениями порядковых номеров, чем у основных

компонентов матрицы. Например, определение ионов железа во фторцирконатном стекле.

Фторцирконатное стекло имеет широкий диапазон прозрачности и низкий уровень оптического затухания. Основным компонентом такого стекла является особо чистый тетрафторид циркония (60–80 мас.%). Однако наличие в его составе ионов железа сильно влияет на коэффициент поглощения проходящего электромагнитного излучения, вызывая затухание в диапазоне 1,06–1,6 мкм. Даже после двух и трехкратной сублимационной очистки тетрафторида циркония примеси железа в его составе сохраняются. Поэтому при производстве ZrF_4 для оптики необходимо экспрессно определять Fe в достаточно низких концентрациях (в перспективе без разрушения объекта). Другим примером может служить определение гафния в циркониевых сплавах для ядерного топливного цикла. В соответствии с нормативными документами концентрация гафния, в частности в сплаве Zr-1%Nb, не должна превышать $5 \cdot 10^{-3}$ мас.%.

Принципиально метод ХРИ по своим метрологическим характеристикам может быть применен для решения подобных задач, однако прямое его использование испытывает сложности, вызванные интенсивным рентгеновским излучением от элементов матрицы (в данном случае *K*-серии циркония). Изменение параметров, которые влияют на характеристики метода (энергия и ток пучка ионов, тип и характеристики применяемого детектора, использование избирательных поглотителей рентгеновского излучения), не позволяют получить необходимые значения пределов обнаружения для указанных элементов.

Принципиальным научно-техническим решением такой задачи было бы использование широкополосного фильтра рентгеновского излучения с прямоугольной полосой пропускания. При этом необходимо достигнуть максимального коэффициента селективного пропускания в рабочей области спектра и максимального поглощения вне полосы пропускания. Такой фильтр

был создан на основе пиролитического графита и использован на пучке протонов в рентгенооптической схеме, при определении примесей в материалах на основе циркония.

§ 3.2.1. Выбор и исследование материала рентгеновского фильтра

В основе способа решения указанной проблемы лежит отражение рентгеновского излучения с энергией до 20 кэВ от материала фильтра. При статичной схеме эксперимента можно получить только одно значение энергии пропускания с узким энергетическим распределением. Такое рассеяние монохроматического рентгеновского пучка от какого-либо кристаллического материала дискретно и описывается формулой Вульфа–Брегга:

$$2d \sin \Theta = n\lambda, \quad (3.1)$$

где θ – угол отражения излучения от мишени; λ – длина волны отраженного излучения; d – расстояние между рассеивающими плоскостями кристалла.

Устранение фактора дискретности отражения принципиально возможно путем варьирования взаимного расположения источника, фильтра и детектора. В таком случае необходимо осуществить выбор материала фильтра. Требования к материалу сводятся к максимальному отражению рентгеновского излучения и минимальному пространственному рассеянию. В первую очередь это могут быть либо монокристаллы либо высоко текстурированные поликристаллические материалы.

Интенсивность отражения рентгеновского излучения от мозаичных монокристаллов описывается формулой [5]:

$$I_e = k_0 (F/V)^2 P \frac{1 + \cos^2 2q}{\sin^2 q \cos q}, \quad (3.2)$$

где I_e – экспериментально измеренная интегральная интенсивность линии отраженной от кристалла; F – структурный фактор кристаллической решетки материала; V – объем кристаллической ячейки; P – фактор повторяемости кристаллических плоскостей; θ – угол отражения.

Отражательная способность материала достаточно полно характеризуется величиной интегрального отражения. Интегральное отражение R является безразмерной величиной и представляет собой отношение энергии рентгеновского излучения, рассеянного в область углов вблизи дифракционного максимума, к угловой плотности энергии падающего излучения.

На рис. 3.4 показана зависимость экспериментально измеренного интегрального отражения рентгеновского излучения в диапазоне энергий 5–17 кэВ для пиролитического графита (002) и наиболее светосильного кристалла LiF в сравнении с теоретическими расчетами в кинематическом приближении по формуле [6]:

$$R = \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{|F_t|^2}{V^2} \lambda^3 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \frac{1}{2\mu}, \quad (3.3)$$

где μ – линейный коэффициент ослабления излучения; остальные обозначения – как в формуле (3.2).

Как видно из рис. 3.4, в указанном энергетическом диапазоне рентгеновского излучения величина интегрального отражения R на графите почти на порядок превышает ее же для деформированного монокристалла LiF и достигает почти 70% кинематического предела.

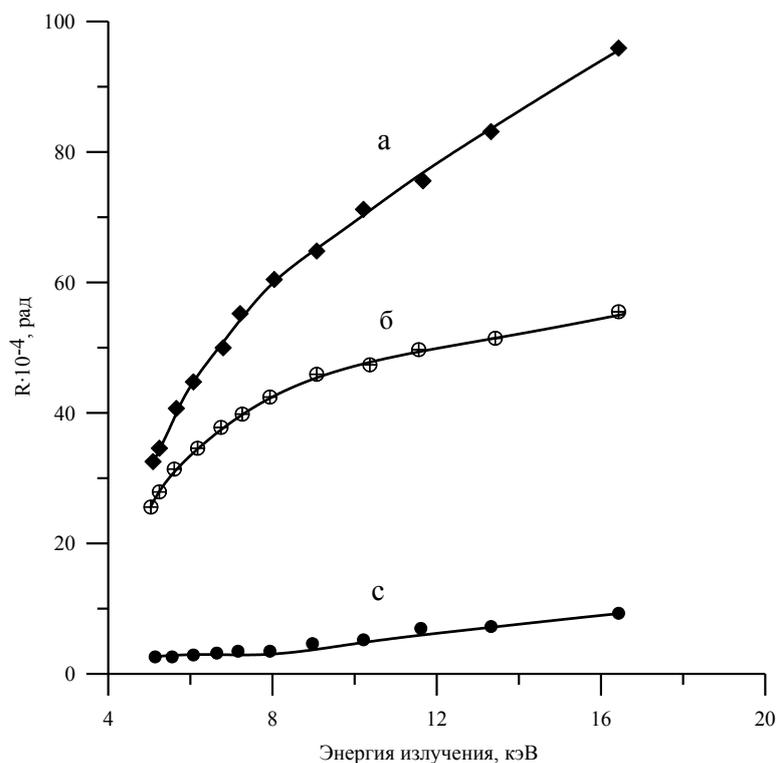


Рис. 3.4. Интегральное отражение рентгеновского излучения:
а – кинематический предел интегрального отражения, рассчитанный для графита по формуле (3.3); б – экспериментально измеренное R для пиролитического графита (002); с – экспериментально измеренное R для деформированного кристалла LiF

Это обусловлено, по-видимому, послойной ориентацией областей когерентного рассеяния, предупреждающей развитие вторичной экстинкции. При оценке параметров дифракционной картины данного образца пиролитического графита коэффициент отражения в максимуме составляет 36%, а полуширина мозаичного разброса $\omega=0,52^\circ$.

Таким образом, наиболее пригодным материалом для фильтра рентгеновского излучения является пиролитический графит в виде мозаичного кристалла.

Определение действительных характеристик материала фильтра, представляющего собой тонкие графитовые пластины, проводилось на дифрактометре ДРОН 4-07. Исследование выполнялось по рентгенооптической схеме Брегга–Брентано с регистрацией рассеянного фильтрованного излучения Cu_α рентгеновской трубки. Для исключения непараллельности рентгеновского

пучка использовались диафрагмы Соллера. В результате проведенных исследований были определены период кристаллической решетки материала и полуколичественные характеристики его субструктуры. Период кристаллической решетки d материала фильтра для плоскости (002) равнялся $6,713 \pm 0,002 \text{ \AA}$. По величине периода была выяснена степень графитизации материала γ . Для ее определения использовалась формула из работы [7] $\gamma = (d_I - d)/(d_I - d_0)$, где $d_0 = 6,708 \text{ \AA}$ – период решетки графита с идеальной структурой, а $d_I = 6,880 \text{ \AA}$ считается значением периода для предельно разупорядоченной углеродной структуры (сажа). Тогда для материала фильтра это значение оказалось равным 97,1% и он представляет собой практически идеальный графитовый монокристалл. Кроме того, была определена его мозаичность. Она равнялась $0,4^\circ$. Это отклонение от идеальности только улучшало полезные свойства материала, поскольку приводило к увеличению углового интервала практически полного отражения рентгеновского излучения, повышая тем самым интенсивность отражения.

§ 3.2.2. Моделирование функции пропускания фильтра

Энергетическая селекция рентгеновского излучения осуществляется путем подавления излучения вне дифракционного максимума под углом Брегга. Для увеличения светосилы отражателем в фильтре служит цилиндрическая поверхность, собранная из кристаллов пирографита. Схема фильтра показана на рис. 3.5. Фильтр имеет цилиндрическую симметрию. Излучение из облучаемой мишени и рассеянное в фильтре излучение диафрагмируется. В середине цилиндра располагается аксиально-симметричная вставка (конус), ось которой совпадает с осью фильтра. Вставка предназначена для выделения из входного рентгеновского излучения той его части, которая рассеивается от цилиндра в узком диапазоне углов, и предотвращения попадания в детектор первичного, нерассеянного излучения.

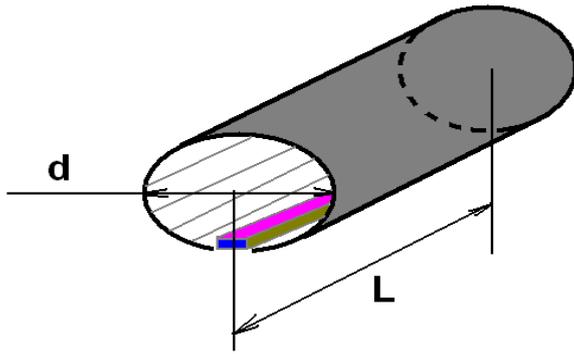


Рис. 3.5. Устройство фильтра рентгеновского излучения

Фильтр должен представлять собой цилиндрическую сборку из плоскопараллельных пластин пироуглеродного графита, вырезанных по отражающей плоскости (002) с мозаичностью порядка $0,4^\circ-0,5^\circ$ и постоянной решетки $6,713 \text{ \AA}$. Радиус сборки равен r , длина пластин – l , радиус пучка протонов на мишени – r_s , радиус диафрагмы перед детектором – r_d .

Угол Брега φ_B для рентгеновского излучения с энергией E определяется выражением:

$$\varphi_B = \arcsin \frac{hc}{2dE}, \quad (3.4)$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света. Энергетическое распределение рентгеновского излучения $F_1(\varphi, E)$ отраженное под углом Брега имеет вид [8]:

$$F_1(\varphi, E) = \exp \left[-\frac{2.761}{\Delta^2} (\varphi - \varphi_B)^2 \right], \quad (3.5)$$

где $\Delta \approx 0,014-0,028$ (радиан) расширение распределения, связанное с мозаичностью кристалла. Тогда функция пропускания фильтра будет выражаться через интеграл:

$$F(E) = A \int_0^r F_2(r_s, E) r_s dr_s, \quad (3.6)$$

где A – константа. Интегрирование ведется по облучаемой пучком протонов поверхности мишени, а функция $F_2(r_s, E)$ имеет вид:

$$F_2(r_s, E) = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} F_1(\varphi(r_{in}), E) r_{in} dr_{in}. \quad (3.7)$$

В выражении (3.7) интегрирование ведется по входной диафрагме. Угол φ в этом случае зависит от точки на поверхности облучаемой протонами области мишени и точки входа излучения в фильтр. Значения функции пропускания пронормированы на ее максимальное значение.

По разработанной программе «МОНОХРОМАТОР» были выполнены расчеты для определения вида функции пропускания и определения влияния на нее геометрических факторов фильтра. Варьироваться могут следующие параметры: диаметр пучка протонов на мишени, длина пирографитовых пластин в фильтре и диаметр фильтра, расстояние между облучаемой областью мишени и фильтром, расстояние между фильтром и детектором, диаметр диафрагмы детектора. В общем случае при равных расстояниях от мишени до фильтра и от фильтра до детектора и одинаковых размерах пучка протонов и диафрагм функция пропускания должна иметь вид функции Гаусса, ширина которой определяется мозаичностью применяемого материала. При выполнении вычислений использовались значения характеристик материала, полученные в результате рентгеноструктурных исследований. В этом случае

при настройке фильтра на линию K_{α} железа ширина функции пропускания на полувысоте равняется 0,6 кэВ. При перестройке фильтра с сохранением симметрии ширина $F(E)$ будет изменяться.

Приведем некоторые возможности изменения функции пропускания путем перестройки геометрических параметров фильтра. Так, возможно изменять положение максимума $F(E)$ без изменения ее формы путем увеличения длины пластин фильтра. На рис. 3.6 (а) параллельное перемещение функции пропускания на 1 кэВ в высокоэнергетичную область увеличением размеров пластин на 1 см. При этом остальные размеры были: радиус пучка протонов 0,5 мм, расстояния мишень – фильтр и фильтр – детектор равнялись по 2 см, радиус диафрагмы перед детектором – 0,08 мм. Изменение длины пластин – не очень технологичная операция, связанная с заменой фильтра, но подобных результатов можно достичь путем изменения расстояния фильтр – детектор. На рис. 3.6 (б) показано изменение положения максимума $F(E)$, связанное с этим. Фильтр можно настроить на определенный энергетический диапазон простым перемещением детектора относительно фильтра.

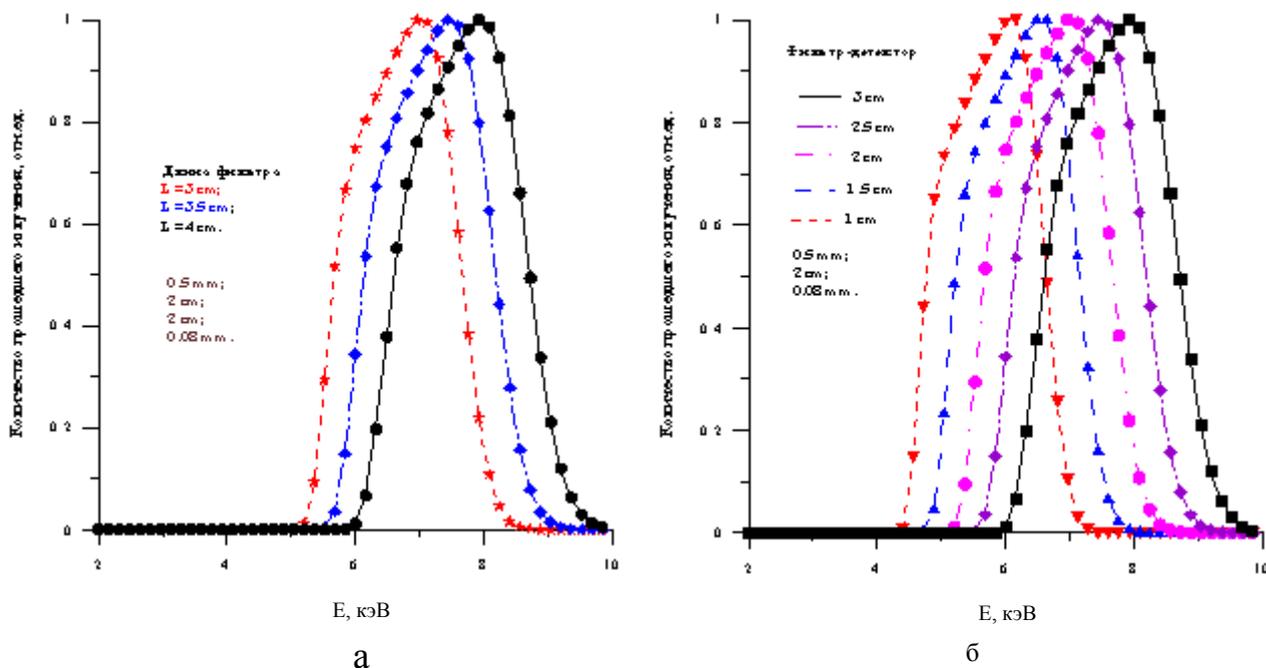


Рис. 3.6. Зависимость положения максимума $F(E)$ от размеров пластин фильтра (а) и расстояния фильтр – детектор (б)

Увеличение радиуса приводит к расширению $F(E)$ и практически равномерному перемещению низко- и высокоэнергетичных границ относительно первичного максимума, более крутому спаду в низкоэнергетичной части и более плавному при высоких энергиях. На рис. 3.7 (а) приведены расчеты $F(E)$ при изменении диаметра диафрагмы от 0,16 мм до 1,4 мм. При диаметре диафрагмы в 1 мм, что соответствует реальному значению в последующих экспериментах, форма функции пропускания имеет квазипрямоугольный вид.

Однако если в тех же границах изменять диаметр пучка на мишени, то поведение $F(E)$ будет несколько иным (рис. 3.7 (б)). Оказалось, что при практически постоянной границе при малых энергиях функция расширяется в сторону высоких энергий пропорционально росту диаметра пучка и создавая зеркально симметричные формы с предыдущим вариантом.

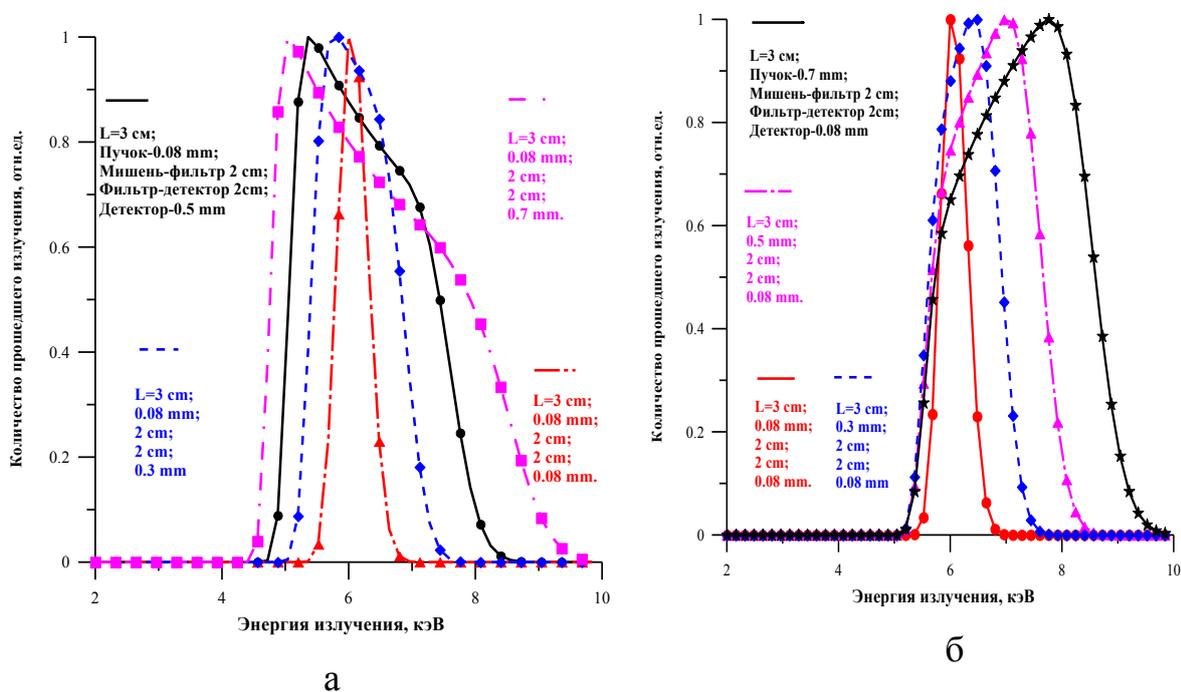


Рис. 3.7. Функция пропускания при разных размерах диафрагмы перед детектором (а) и пучка протонов на мишени (б)

Проведенные расчеты позволили выбрать оптимальные размеры фильтра и рентгеноспектральной схемы эксперимента.

§ 3.2.3. Экспериментальные исследования фильтров

Измерения выполнялись на мишенях изготовленных прессованием порошка тетрафторида циркония в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Для того чтобы мишень не заряжалась в процессе облучения, по отработанной технологии в каждую из них было добавлено 3–5% особочистого углерода и полученная смесь тщательно гомогенизировалась.

Мишени из сплава Zr-1%Nb представляли собой диски с размерами таблеток ZrF_4 . Кроме того, в процессе отработки методики использовались стандартные образцы, имитирующие состав сплава Zr-1%Nb и фольги чистых элементов.

Работы проводились на аналитическом ядерно-физическом комплексе «Сокол». Использовался канал с выпуском пучка протонов в атмосферу, расположенный под углом 26° . Такому варианту было отдано предпочтение, поскольку при этом появляется возможность определять необходимые примеси не только в специально изготовленных образцах, но и в реальных изделиях без из разрушения.

Выход пучка протонов осуществлялся через окно из алюминиевой фольги толщиной 7 мкм. Мишень располагалась на расстоянии 7 мм от фольги под углом 45° . Энергия пучка протонов в вакууме равнялась 1,85 МэВ. Такое значение выбиралось из условия, чтобы на мишени энергия протонов равнялась 1,6 МэВ. Фольга приводит к 50% ухудшению энергетического разрешения пучка, что в данном случае не является принципиальным.

Размер пучка на мишени по малой оси эллипса равнялся 1 мм. Была определена равномерность плотности пучка протонов на мишени путем

сканирования по взаимно перпендикулярным направлениям шарика алюмомагниевого шпинели диаметром 200 мкм с добавлением иттрия. Было установлено, что отклонение плотности пучка от среднего значения не превышает 4%.

При выполнении измерений мониторинг заряда протонов, упавших на мишень, осуществлялся путем измерения выходов γ -квантов с энергией 844 кэВ и 1779 кэВ из ядерных реакций $^{27}\text{Al}(p, p'\gamma)^{27}\text{Al}$ и $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$, которые протекают на ядрах материала выпускной фольги.

Возбуждаемое в мишени рентгеновское излучение регистрировалось Si-pin детектором XR100CR с термоохлаждением производства фирмы Amptec (США), расположенным по нормали к поверхности мишени. Толщина входной фольги детектора из бериллия – 12 мкм. Площадь кристалла детектора 6 мм² при толщине 500 мкм, энергетическое разрешение – 150 эВ по линии 5,9 кэВ. Эффективность регистрации излучения в диапазоне 4–12 кэВ близка к 100%.

Между детектором и мишенью располагался фильтр из пироуглеродного графита. Рентгенооптическая схема канала показана на рис. 3.8.

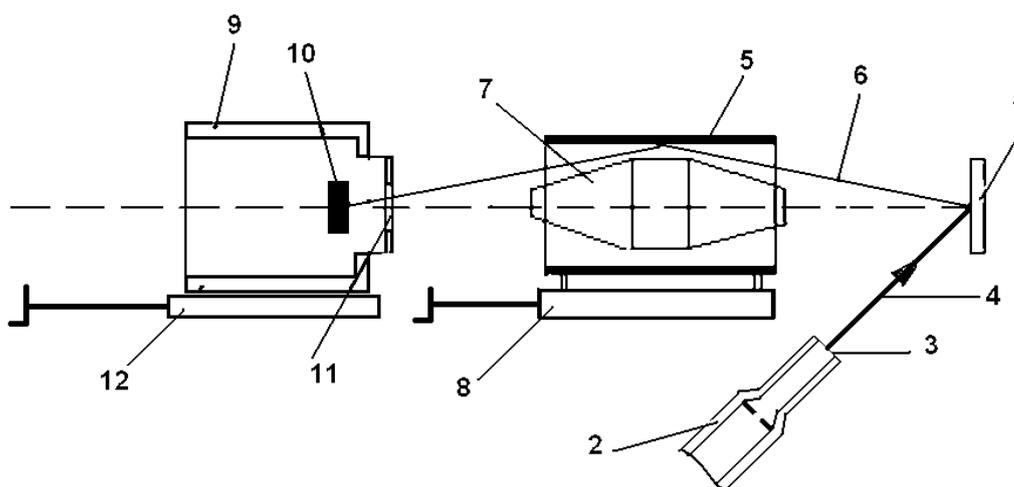


Рис. 3.8. Рентгенооптическая схема канала с фильтром на выпущенном пучке установки «Сокол»: 1 – мишень, 2 – выпускное устройство ионопровода, 3 – фольга, 4 – пучок протонов, 5 – фильтр рентгеновского излучения, 6 – рентгеновское излучение из мишени, 7 – поглотитель, 8 – механизм перемещения фильтра, 9 – Si детектор, 10 – кристалл детектора, 11 – фольга и диафрагма детектора, 12 – механизм перемещения детектора

Устройство сборки позволяет центрировать ось пирографитового фильтра и детектора, а также делать независимое их перемещение с помощью микрометрических винтов. Это дает возможность изменять средний угол падения на пластины фильтра входящего в фильтр рентгеновского излучения и угол, под которым оно регистрируется и, таким образом, выбирать необходимый энергетический диапазон регистрируемого рентгеновского излучения и ширину полосы пропускания фильтра.

Фильтр представляет собой цилиндрическую сборку из плоскопараллельных пластин пироуглеродного графита размером $3 \times 1 \times 30$ мм, вырезанных по плоскости (002) с мозаичностью $0,4^\circ$ и постоянной решетки $6,713 \text{ \AA}$.

При регистрации возбуждаемого протонами характеристического рентгеновского излучения с присутствующим в спектре интенсивным высоко энергетичным излучением матрицы, при отсутствии фильтра происходит искажение спектра (расширение и изменение формы линий, наложение линий) и ухудшение метрологических характеристик для элементов с порядковым номером меньшим матричного.

На рис. 3.9 показан типичный спектр рентгеновского излучения сплава Zr-1%Nb с содержанием циркония 98,7 мас. %.

На первом этапе определялась функция пропускания излучения и ее зависимость от геометрических факторов. В качестве первичного использовалось характеристическое рентгеновское излучение K -серии элементов от K до Zn и L -серии Hf на модельных образцах. Функция пропускания описывается распределением Гаусса, максимум которого определяется условием брегговского отражения рентгеновского излучения, а ширина определяется разориентацией отдельных кристаллических элементов в кристалле. При этом в $F(E)$ должна присутствовать линия первого порядка

отражения и значительно ослабленная линия второго порядка с удвоенной энергией максимума.

На рис. 3.10 показана экспериментально определенная функция пропускания, построенная на основе излучения α и β линий элементов с $Z > 20$, когда фильтр настроен на линию K_{α} железа (α_1 (6403 кэВ) и α_2 (6390 кэВ) не разделяются). Пик от второго порядка отражения при энергии 12,8 кэВ практически отсутствует. На врезке рис. 3.11 более детально показана зависимость $F(E)$ от энергии излучения в районе первого порядка отражения. Экспериментально определенная функция пропускания хорошо согласуется с $F(E)$, полученной в результате расчетов по программе «Монохроматор». Ширина функции пропускания на полувысоте для первого порядка отражения равняется около 1 кэВ.

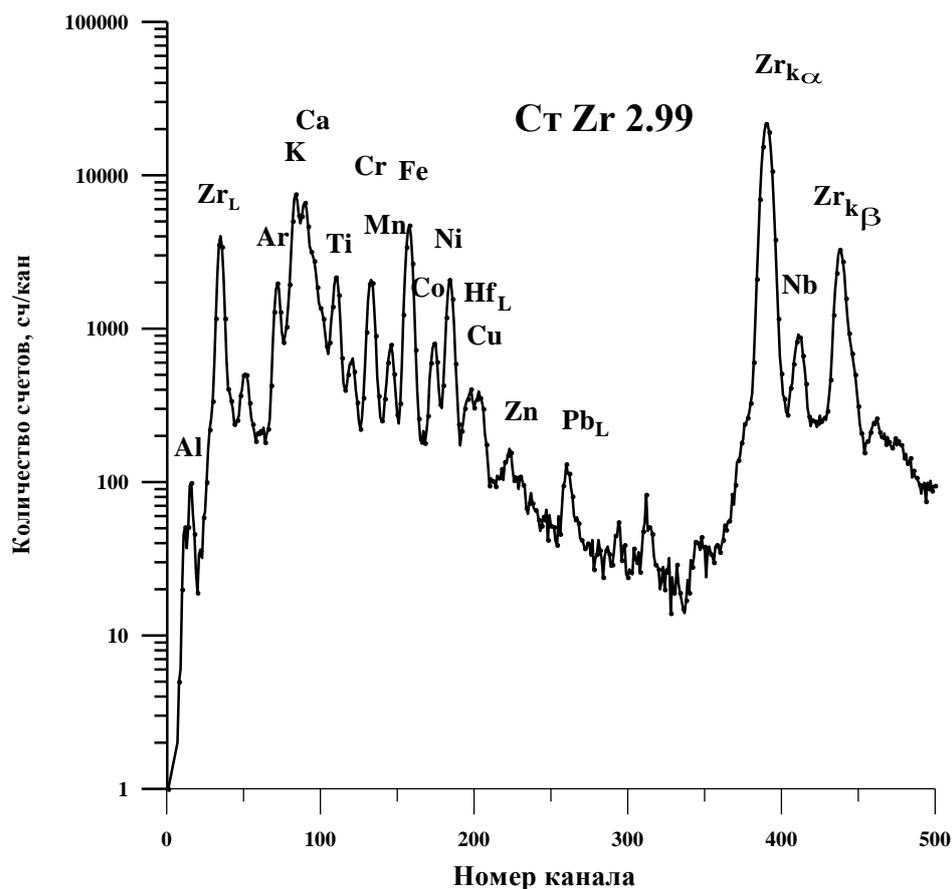


Рис. 3.9. Спектр рентгеновского излучения стандартного образца сплава $Zr-1\%Nb$, $E_p=1,6МэВ$

Наибольшая разница в энергии излучения линий характеристического рентгеновского излучения K -серии атомов элементов с порядковыми номерами 20–30 не превышает 700 эВ. Таким образом, фильтр с указанными характеристиками позволяет избирательно настраиваться на выбранные линии отдельных элементов.

Необходимо отметить, что подобный характер зависимости $F(E)$ от энергии приводит к изменению соотношения интенсивностей линий α и β в серии по сравнению с табличными значениями. Потому после настройки фильтра на определенный элемент требуется провести калибровку спектрального канала на моноэлементном образце. На рис. 3.11 показан спектр рентгеновского излучения образца Zr-1%Nb, полученный с использованием фильтра, настроенного на линию K_α железа.

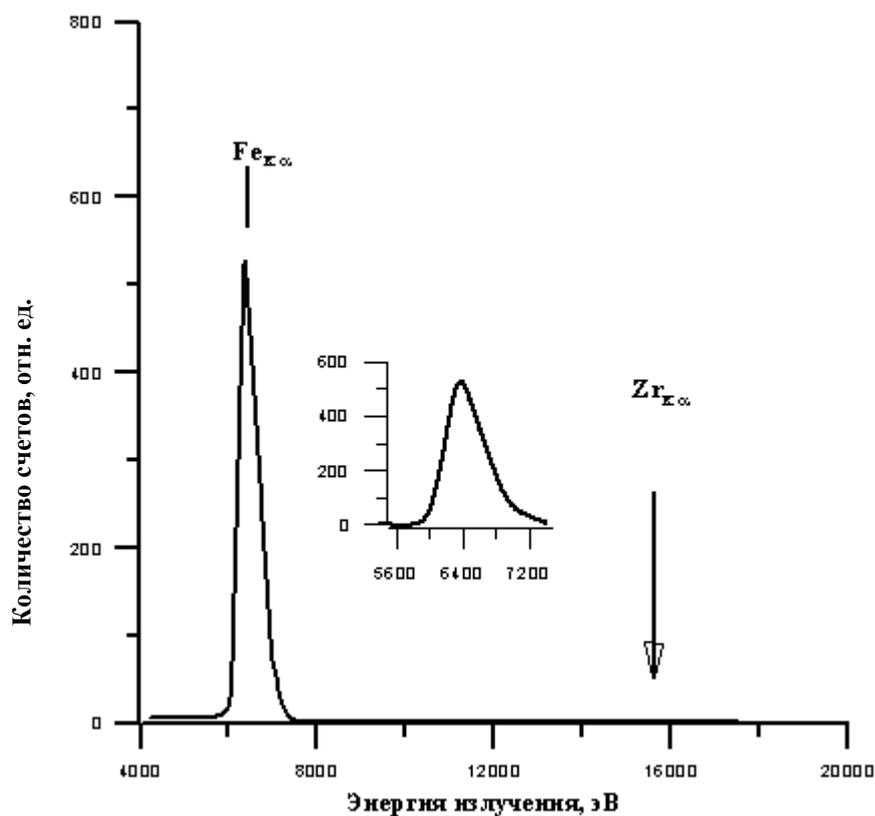


Рис. 3.10. Функция пропускания рентгеновского излучения фильтром из пироуглеродного графита (002)

На вставке спектр того же образца с другим отношением пиков α и β из-за иной настройки фильтра.

Использование фильтра в канале рентгеновского излучения (см. рис. 3.8) позволяет значительно ослабить как высокоэнергетичное излучение матрицы (в данном случае K -серия циркония), так и низкоэнергетичное излучение других элементов примеси. В наших экспериментах при настройке фильтра на определение железа, когда фильтр пропускал 33% излучения $Fe_{K\alpha}$, коэффициент подавления излучения $Zr_{K\alpha}$ достигал $n \cdot 10^3$.

Кроме этого, применение фильтра позволяет улучшить соотношение сигнал/фон для выбранных аналитических линий. Так при исследовании образцов тетрафторида циркония на содержание элементов с $Z > 22$ его удалось увеличить в 10 раз.

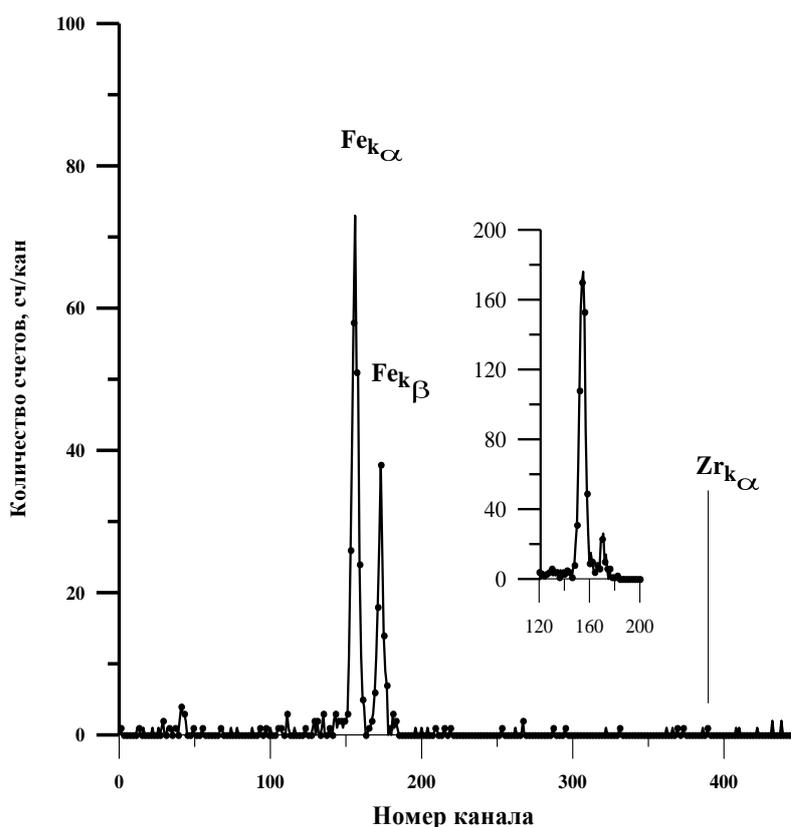


Рис. 3.11. Спектр рентгеновского излучения образца $Zr-1\%Nb$, полученный с использованием фильтра

Благодаря этому был уменьшен предел обнаружения железа в циркониевоподобных матрицах. При энергии протонов 1,6 МэВ и времени

облучения 14 минут ПО, вычисленный по критерию соответствия $3\sqrt{\Phi}$ (где Φ – фон под пиком), равнялся $n \cdot 10^{-5}$ мас.% ($n \approx 4$).

Ужесточение требований по содержанию гафния в сплавах циркония вынуждает находить адекватные аналитические решения. Однако в этом случае ситуация выглядит более сложной из-за наложений аналитических линий L -серии гафния с линиями K -серии меди и L -серии свинца. Энергии этих линий приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Энергии налагающихся линий *Cu, Hf, Pb*

Элемент	Линия	Энергия линии, эВ
Hf	$L\alpha$	7898
	$L\beta_1$	9021
	$L\beta_2$	9346
	$L\gamma_1$	10514
	$L\gamma_3$	10889
Cu	$K\alpha$	8046
	$K\beta_1$	8904
Pb	$L\alpha$	10550

Как видно, даже использование фильтра не позволяет надежно выделить линии L_α и L_β гафния в рентгеновском спектре образца Zr-1%Nb в присутствии меди. И хотя ее содержание в сплаве Zr-1%Nb не должно превышать 0,005 мас.%, это не облегчает ситуацию. Поэтому для определения гафния можно использовать линии L_γ .

§ 3.3. Анализ тяжелых элементов методом ХРИ по регистрации излучения К-серии

Традиционной областью анализа методом ХРИ с регистрацией характеристического рентгеновского излучения К-серии является диапазон элементов с $Z \leq 50$. Это вызвано несколькими причинами, к главным из которых

относится резкое падение сечения возбуждения ХРИ К-оболочки $\sigma_{\text{кк}}$. Например, $\sigma_{\text{кк}}(\text{Fe})=216 \text{ Б}$, а $\sigma_{\text{кк}}(\text{Au})=0,004 \text{ Б}$ для протонов с энергией 2 МэВ и уменьшение эффективности регистрации ХРИ полупроводниковым детектором на основе кремния.

Кроме того, в традиционной схеме анализа тяжелых элементов по методу ХРИ с регистрацией L-серии с детектирующей системы на основе ППД даже при машинной обработке спектров его разрешения недостаточно для разделения и идентификации линий L-серии у нескольких близлежащих тяжелых элементов. Такая ситуация возникает, в частности, при анализе суммы РЗЭ, что иллюстрирует рис. 3.12 (а).

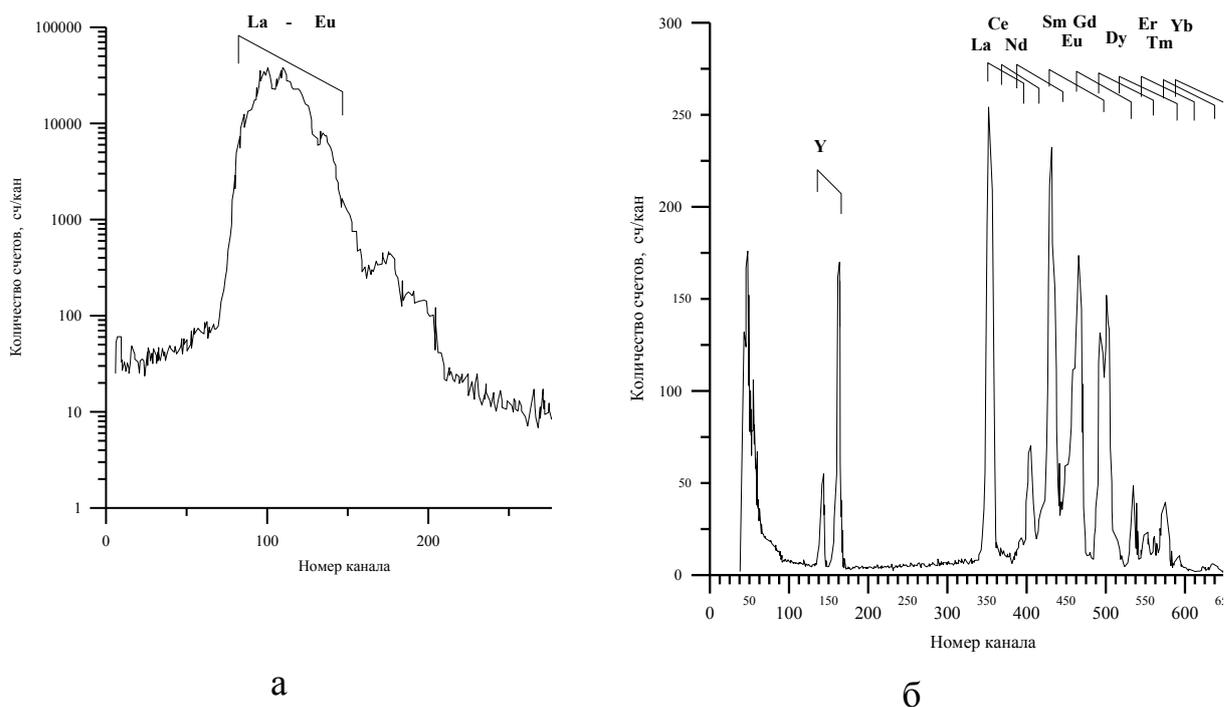


Рис. 3.12. Спектры ХРИ L- и К-серии суммы РЗЭ

В то же время, регистрация излучения К-серии позволяет проводить анализ объектов, содержащих практически все редкоземельные элементы. На рис. 3.12 (б) показаны положения индивидуальных линий ХРИ К-серии лантаноидов в таком варианте анализа.

§ 3.3.1. Матричные эффекты и определение поглощения ХРИ

Влияние состава образца на величину выхода вторичного излучения является ограничивающим обстоятельством для ядерно-физических методов анализа. В методе ХРИ эффект матрицы определяется тремя процессами: торможением нелетающих протонов; поглощением образующегося характеристического рентгеновского излучения; подвозбуждением образующимся рентгеновским излучением элементов, имеющих энергию К-края ниже этого излучения.

Изменения концентрации элементов, входящих в состав образца, энергии налетающих протонов, порядкового номера анализируемого элемента, приводят к изменениям величины матричных эффектов.

Несмотря на то, что анализ различных тяжелых элементов по К-серии имеет общие черты, связанные с высокой энергией образующегося ХРИ, для определения вклада каждого из трех процессов необходимо конкретизировать анализируемый объект и условия проведения анализа.

Рассмотрим влияние эффектов матрицы для концентраторов РЗЭ в диапазоне Z от 57 до 71 на стандартных образцах.

Интенсивность выходящего из мишени характеристического излучения $Y_{\text{вых}}$ может быть связана с интенсивностью возбуждаемого излучения $Y_{\text{в03}}$ посредством коэффициента прохождения Φ_n

$$Y_{\text{вых}} = \Phi_n \cdot Y_{\text{в03}},$$

определяющего долю вышедшего излучения от всего образующегося в мишени. Φ_n зависит от коэффициента поглощения $\bar{\mu}$, эффективной толщины мишени d и геометрии эксперимента.

Коэффициент поглощения характеристического излучения анализируемого элемента $\bar{\mu}$, усредненный по всем стандартным образцам (в нашем случае $n=6$)

$$\bar{\mu} = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^6 \mu_j = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^6 \sum_i c_{ij} \mu_{ij}, \quad (3.8)$$

где μ_j – суммарный коэффициент поглощения ХРИ анализируемого элемента i -м элементом в j -ом стандарте.

Для рентгеновского излучения с энергией от 33кэВ до 60 кэВ (ХРИ от лантана до лютеция) $\bar{\mu}$, монотонно уменьшаясь, изменяется в пределах

$$13,0 \frac{cm^2}{2} \geq \bar{\mu} \geq 3,4 \frac{cm^2}{2}.$$

Зависимость $\ln \bar{\mu}$ от порядкового номера редкоземельных элементов, и набор из шести стандартов охватывает по каждому элементу весь диапазон интересующих нас изменений его концентрации. Линейность зависимости $\ln \bar{\mu} = f(\xi)$ отражает незначительное влияние изменений концентрации на поглощение ХРИ РЗЭ. Среднеквадратическое отклонение величины μ для каждого из анализируемых элементов по всем стандартам не превышает трех процентов.

Эффективной толщиной мишени d считалась такая толщина, которая обеспечивает получение 99% выхода характеристического рентгеновского излучения. Оценка величины d производилась по расчетным выходам ХРИ редкоземельных элементов одного из стандартов. На рис. 3.13 показаны выходы ХРИ РЗЭ в зависимости от толщины излучающего слоя (а). На этом же рисунке (б) – кривая (отличия для всех РЗЭ незначительны), описывающая для i -го элемента относительный вклад ХРИ слоя мишени в ХРИ всей мишени. Для протонов с начальной энергией $E_p=2$ МэВ 99% характеристического рентгеновского излучения образуется при уменьшении энергии протонов до $E=E_p/2$. При этом толщина тормозящего слоя мишени равняется ~ 10 мг/см².

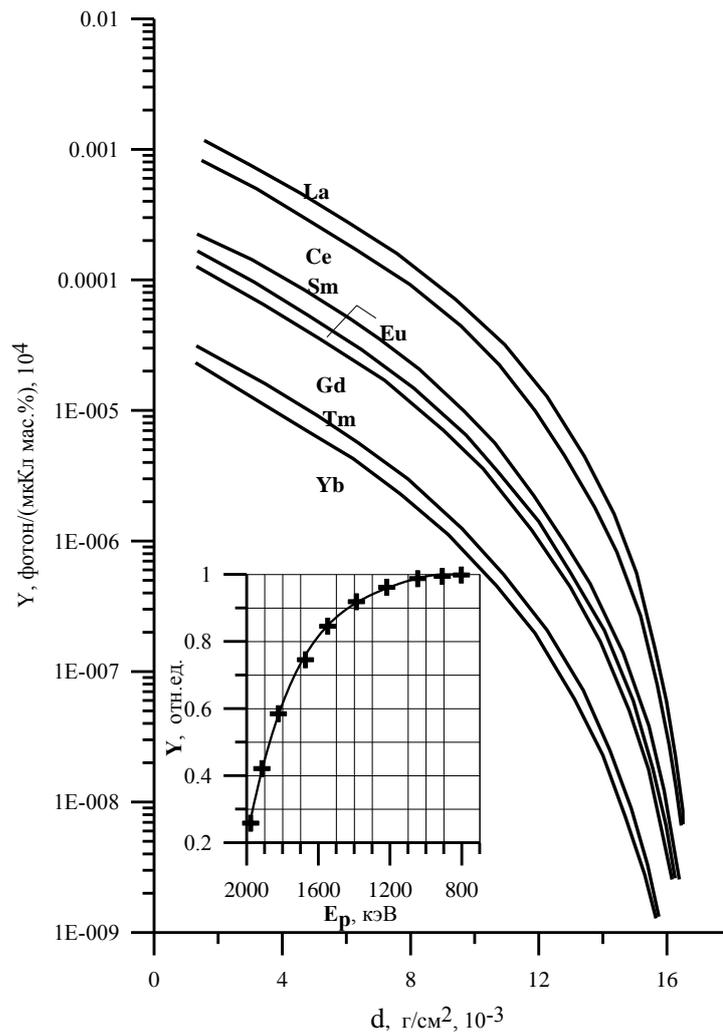


Рис. 3.13. Выходы ХРИ РЗЭ: а) в зависимости от толщины излучающего слоя, (б) – кривая (отличия для всех РЗЭ незначительны) описывающая для *i*-го элемента относительный вклад х.р.и. слоя мишени в х.р.и. всей мишени

Таким образом, зная коэффициент поглощения $\bar{\mu}$ и эффективную толщину мишени d , можно определить коэффициент прохождения. Воспользуемся разложением для коэффициента Φ_n

$$\Phi_n = 2 \left[\frac{1}{2!} - \frac{\bar{\mu}d}{3! \sin \varphi} + \frac{\bar{\mu}^2 d^2}{4! \sin^2 \varphi} - \frac{\bar{\mu}^3 d^3}{5! \sin^3 \varphi} + \dots \right]. \quad (3.9)$$

С учетом нашей геометрии ($\varphi = \frac{\pi}{2}$) и того, что $\bar{\mu}d \ll 1$, сохранив в разложении (1) первые два члена, получим

$$\Phi_n = 1 - \frac{\bar{\mu}d}{3}. \quad (3.10)$$

Значение коэффициента Φ_n , рассчитанные по формуле (3.10), для k_α – излучения элементов от *La* до *Lu* и зависимость Φ_n от коэффициента поглощения $\bar{\mu}$ показаны на рис. 3.14 (а). Величина Φ_n увеличивается с ростом порядкового номера от минимального значения $\Phi_n=0,958$ у *La* до $\Phi_n=0,989$ у *Lu*. Малое отличие величины Φ_n от единицы и незначительные ее изменения (<3%) в зависимости от *Z* указывают на слабое поглощение характеристического рентгеновского излучения К-оболочки РЗЭ в мишени и на незначительные различия в поглощении ХРИ отдельных РЗЭ.

Это определяется двумя обстоятельствами: прежде всего жесткостью ХРИ К-оболочки атомов РЗЭ, а также геометрией эксперимента, когда регистрация вторичного излучения проводится по нормали к облучаемой поверхности мишени.

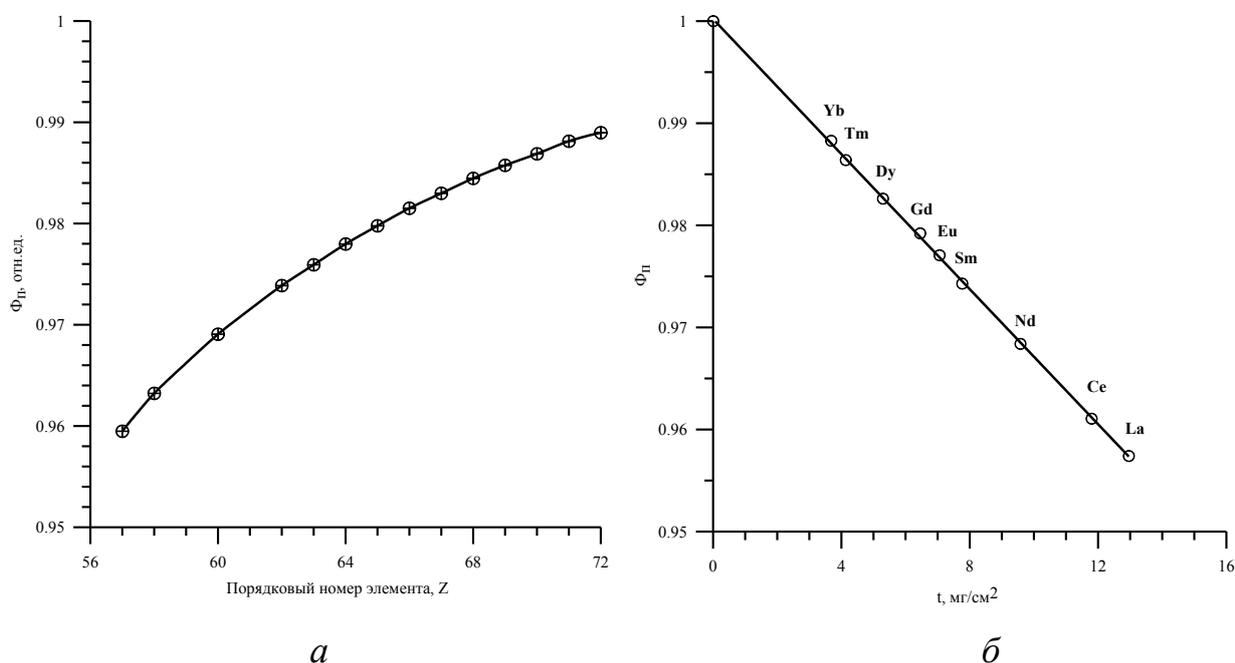


Рис. 3.14. Зависимость Φ_n от порядкового номера элемента (а) и коэффициента поглощения $\bar{\mu}$ (б)

Как видно из рис. 3.14 (б), зависимость Φ_n от коэффициента поглощения $\bar{\mu}$ хорошо описывается прямой линией, угол между которой и осью ординат

определяется эффективной толщиной мишени d или, в конечном счете, начальной энергией протонов.

Линейная зависимость указывает на незначительное влияние изменений в количественном составе концентраторов на поглощение в них характеристического излучения.

§ 3.3.2. Учет вторичных процессов при возбуждении атомов мишени

В величину интенсивности какой-либо линии характеристического рентгеновского излучения, кроме первичного процесса, связанного с взаимодействием налетающих частиц с атомами мишени, могут осуществлять вклад вторичные процессы. Образующееся при этом дополнительное излучение связано с возбуждением атомов мишени (подвозбуждение):

- а) вторичными электронами;
- б) характеристическим излучением матрицы;
- в) непрерывным тормозным излучением;
- г) Оже-электронами матричных атомов;
- д) ядрами отдачи.

Величина вклада каждого из процессов а)–д) зависит от энергии и типа налетающих частиц, состава матрицы и порядкового номера анализируемого элемента. В общем случае, поскольку подвозбуждение происходит в результате двухступенчатого взаимодействия, величина этого эффекта чаще всего незначительна. Однако существуют ситуации когда подвозбуждением пренебречь невозможно. Для протонов с энергией 2 МэВ и элементов с $Z > 50$ вероятность протекания процессов г) и д) мала. Максимальная энергия, получаемая свободным электроном при взаимодействии с протоном такой энергии, равна 4,4 кэВ. Таким образом, тормозное излучение вторичных

электронов имеет высокоэнергетичную границу в районе 5 кэВ, что существенно меньше энергии К-края у анализируемых элементов (~30 кэВ). Поэтому в результате процессов а) и в) подвозбуждение атомов РЗЭ не будет происходить и возможный вклад в ХРИ может давать только характеристическое рентгеновское излучение матрицы.

В исследуемых образцах существуют несколько пар элементов, для которых этот эффект необходимо оценить. Наибольшую интенсивность процесса б) можно ожидать в случае поглощения европием и гадолинием линии тулия и иттербия соответственно, и подвозбуждения лантана самарием. Связано это с тем, что у названных пар энергия $K\alpha$ -излучения более тяжелых элементов лежит как раз выше энергии К-края у легких элементов (см. табл. 3.4).

Таблица 3.4

Энергии К-края и $K\alpha_1$ -линий

	Sm	La	Tm	Eu	Yb	Gd
$K\alpha_1$ (кэВ)	40,11		50,73		52,38	
К-край (кэВ)		38,93		48,52		50,24

Об интенсивности эффекта подвозбуждения для изучаемых можно судить по величине изменений в суммарном коэффициенте поглощения, связанных с вариациями в содержании названных элементов.

Межэлементные влияния могли бы также приводить к появлению особенностей в зависимости $\ln \bar{\mu} = f(z)$ и $\Phi_{II} = f(\bar{\mu})$. Однако при изменениях концентраций элементов, входящих в стандарты более, чем в 2 раза, среднеквадратическое отклонение $\bar{\mu}$ не превышает 3%, а зависимости $\ln \bar{\mu}$ и Φ_{II} от Z и $\bar{\mu}$ имеют линейный характер.

Тормозные потери протонов для мишени из набора РЗЭ изменяются от элемента к элементу в небольшом диапазоне, и разброс в значениях (dE/dx) для отдельных не превышает 5%. Для стандартных образцов среднеквадратическое отклонение суммарных тормозных потерь протонов с энергией 2 МэВ менее двух процентов.

§ 3.3.3. Количественный элементный анализ методом ХРИ по К-серии

§ 3.3.3.1. Абсолютный способ

Очевидные преимущества метода ХРИ способствовали достаточно быстрому его развитию и широкому использованию. Однако количественный анализ абсолютным способом для случая толстых мишеней является трудной задачей, связанной с решением интегрального уравнения. В ряде случаев результат может быть достигнут путем введения упрощающих предположений. Например, тяжелая примесь в легкой матрице известного состава.

При анализе тяжелых элементов (набор РЗЭ) из-за высокой энергии ХРИ К-серии можно пренебречь поглощением ХРИ в мишени и подвозбуждением. Тогда выход характеристического рентгеновского излучения из толстой мишени можно записать в виде:

$$Y_z = C_z \cdot \xi_z \cdot Q \int_0^{E_p} \frac{\sigma(E, z) dE}{S(E)}, \quad (3.11)$$

где C_z – концентрация элемента z в мишени; ξ_x – эффективность регистрации ХРИ элемента z ; Q – заряд, высадившийся на мишени; $\sigma(E, z)$ – сечение возбуждения характеристического рентгеновского излучения К-оболочки элемента протонами с энергией E ; $S(E)$ – тормозные потери при прохождении протона в мишени.

В соответствии с теоремой о средней величине существует энергия протонов E_{cp} между E_p и 0, удовлетворяющая выражению

$$\frac{1}{S(E_{cp})} \int_0^{E_{cp}} \sigma(E, z) dE = \int_0^{E_p} \frac{\sigma(E, z) dE}{S(E)}. \quad (3.12)$$

Средняя энергия E_{cp} при этом равна

$$E_{cp} = \frac{E_p}{1 + \frac{E_p}{Y_z(E_p)} \int_0^{E_p} \frac{Y_z(E)}{E^2} dE}. \quad (3.13)$$

В общем случае E_{cp} слабо зависит от материала мишени и для анализа методом ХРИ выражается достаточно просто

$$E_{cp} = 0,72 E_p. \quad (3.14)$$

С учетом (3.12) формулу (3.11) можно переписать в виде:

$$Y_z = \frac{C_z \xi_z Q}{S(E_{cp})} \int_0^{E_p} \sigma(E, z) dE. \quad (3.15)$$

В формуле (3.15) входит величина $S(E_{cp})$, а для нашего случая тормозные потери с точностью до двух процентов совпадают. Поэтому формула (3.15)

может быть использована для определения концентрации любого из РЗЭ в исследуемых объектах.

Вычисление интеграла, входящего в формулу (3.15), возможно аналитически, если предположить существование для сечения возбуждения ХРИ К-оболочки протонами зависимости вида

$$\sigma(E, z) = \sigma(E_p, z)(E / E_p)^\nu, \quad (3.16)$$

где $\sigma(E_p, z)$ – величина сечения возбуждения ХРИ К-оболочки элемента Z при начальной энергии протонов; ν – параметр, характеризующий уменьшение сечения возбуждения ХРИ с уменьшением энергии протонов ($\nu \sim 4$).

В таком представлении $\sigma(E, z)$ определяется в виде двух сомножителей, один из которых $\sigma(E_p, z)$ отражает зависимость сечения возбуждения ХРИ от порядкового номера при фиксированной энергии протонов E_p , другой $(E / E_p)^\nu$ – зависимость $\sigma(E, z)$ от энергии протонов. И поскольку во втором сомножителе только один аргумент – энергия протонов, то такая форма представления $\sigma(E, z)$ обладает универсальностью и справедлива для любого из элементов в диапазоне энергий протонов до нескольких МэВ.

Тогда, подставив зависимость (3.16) в формулу (3.15), получим

$$Y_z = \frac{C_z \cdot \xi_z \cdot Q}{S(E_{cp}) \cdot E_p^\nu} \int_0^{E_p} E^\nu dE. \quad (3.17)$$

Для определения концентрации анализируемого элемента проинтегрируем (3.17) и решим полученное уравнение относительно C_z

$$C_z = \frac{(\nu + 1) \cdot Y_z \cdot S(E_{cp})}{\xi_z \cdot Q \cdot E_p \cdot \sigma(E_p, z)} = K_z \frac{Y_z}{Q}. \quad (3.18)$$

Этот результат можно использовать для расчета концентрации элемента, анализируемого методом ХРИ. Выражение (3.18) справедливо когда:

- а) можно пренебречь поглощением в мишени возбуждаемого характеристического рентгеновского излучения анализируемого элемента;
- б) эффекты подвозбуждения отсутствуют.

Если при заданной энергии протонов определить тормозные потери $S(E_{cp})$ с учетом (3.13) и сечения возбуждения ХРИ $\sigma(E_p, z)$, то в (3.18), K_z будет характерным для каждого элемента постоянным коэффициентом. И тогда для расчета концентрации необходимо измерение только двух величин: выхода характеристического рентгеновского излучения и величины заряда, накапливаемого при облучении анализируемого объекта.

§ 3.3.3.2. Относительный способ

Трудности, возникающие при определении эффективности регистрации ХРИ, и систематические погрешности, привносимые в результаты абсолютного анализа из-за ошибок определения энергии протонов, эффективности спектрометра, значений тормозных потерь и сечений возбуждения ХРИ приводят к тому, что на практике чаще используются относительные способы анализа. К ним относятся метод внутреннего или внешнего стандарта, метод добавок и др.

Особенности анализа тяжелых элементов по К-серии позволяют упростить процедуру относительного анализа методом внешнего стандарта (МВС).

После интегрирования (3.17) перенесем C_z в левую часть и полученное выражение прологарифмируем. В результате получим

$$\text{Ln}\left(\frac{Y_z}{Q \cdot C_z}\right) = \text{Ln}K + \text{Ln}\xi_z + \text{Ln}\sigma(E_p, z), \quad (3.19)$$

где $K = \frac{1}{(\nu + 1) \cdot S(E_{cp}) \cdot E_p}$ – константа.

Логарифм $\sigma(E_p, z)$ является функцией только порядкового номера элемента Z . На рис. 3.15 для трех энергий протонов 3 МэВ, 2 МэВ, 1 МэВ показана зависимость $\text{Ln}\sigma(E_p, z)$ от энергии характеристического рентгеновского излучения (или, что тоже самое, от порядкового номера).

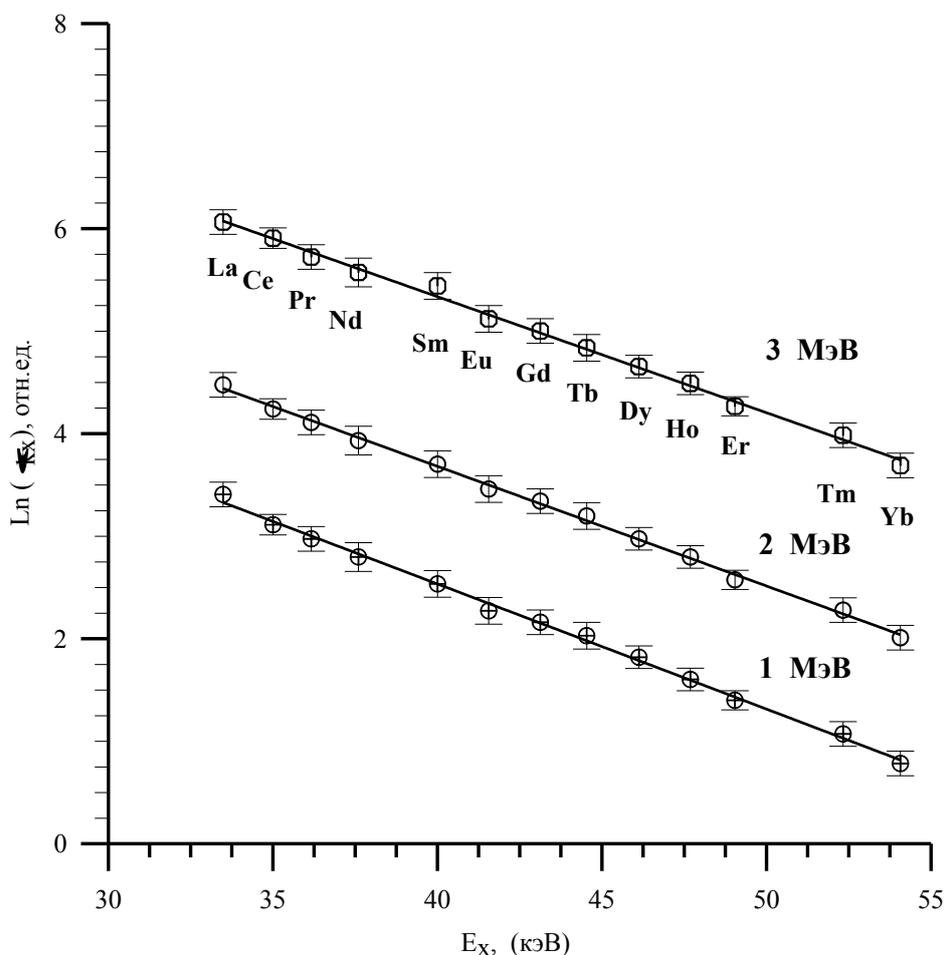


Рис. 3.15. Зависимость $\text{Ln}\sigma(E_p, z)$ от энергии характеристического рентгеновского излучения

Приведенные значения сечений возбуждений ХРИ К-серии редкоземельных элементов взяты из наших экспериментальных данных. Видно, что между $\text{Ln}\sigma(E_p, z)$ и Z существует линейная зависимость и поэтому, с учетом эффективности спектрометра в диапазоне энергий ХРИ К-серии РЗЭ, выражение (3.19) можно представить в виде

$$\text{Ln}\left(\frac{Y_z}{Q \cdot C_z}\right) = A + B \cdot z, \quad (3.20)$$

где A и B – константы.

Выражение (3.20), связывающее логарифм нормированного выхода ХРИ и порядковый номер элемента, может быть использовано как формула для расчета концентраций.

Применимость этой формулы изучалась нами на образцах редкоземельных элементов. При проведении эксперимента энергия протонов равнялась 2 МэВ. Площади K_α пиков анализируемых редкоземельных элементов корректировались на поглощение между детектором и мишенью (набранный заряд равнялся 300 мкКл) и нормировались на единицу концентрации. Натуральный логарифм этой величины был представлен в виде функции от порядкового номера элемента.

На рис. 3.16 показаны полученные экспериментально значения $\text{Ln}\frac{Y_z}{C_z}$ (каждая точка представляет собой среднеарифметическое по шести значениям) и прямая, определенная по этим точкам методом МНК. Окончательное уравнение прямой имеет вид

$$\text{Ln}\frac{Y_z}{C_z} = 23.452 - 0.253 \cdot z. \quad (3.21)$$

Значения $\ln \frac{Y_z}{C_z}$ из наших экспериментальных данных и вычисленные по

формуле (3.21) приведены в табл. 3.5. Хорошее описание экспериментальных данных прямой подтверждает существование между нормированным на единицу концентрации выходом х.р.и. и порядковым номером элемента зависимости вида (3.17).

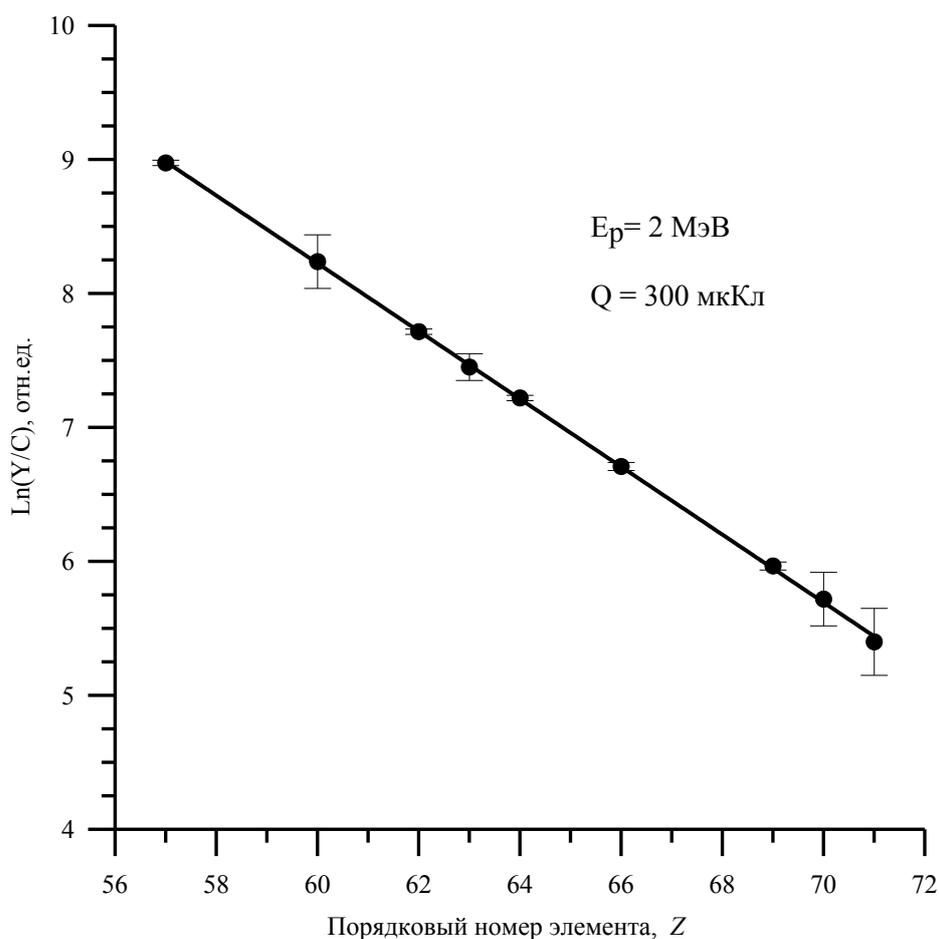


Рис. 3.16. зависимость $\ln \sigma(E_p, z)$ от порядкового номера

Поскольку из выражения (3.20) следует, что в нашем случае для любого

РЗЭ $\ln \frac{Y_z}{C_z} = \text{Const}$, то изменение концентрации элемента в определенных

пределах должно вызывать пропорциональное изменение выхода характеристического рентгеновского излучения, т. е. выход ХРИ,

нормированный на концентрацию, не должен зависеть от концентрации. В нашем случае справедливость этого видна из рис. 3.17, где экспериментально определенные, нормированные выходы ХРИ РЗЭ представлены в зависимости от концентрации.

Таблица 3.5

Экспериментальные и вычисленные значения $Ln \frac{Y_z}{C_z}$

Способ определения	Значения $Ln \frac{Y_z}{C_z}$ для элементов							
	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Tm	Yb
Эксперимент	8,91±0,07	8,31±0,30	7,73±0,05	7,46±0,09	7,29±0,04	6,70±0,04	5,96±0,20	5,72±0,22
Расчет	9,01	8,25	7,74	7,49	7,24	6,73	5,97	5,72

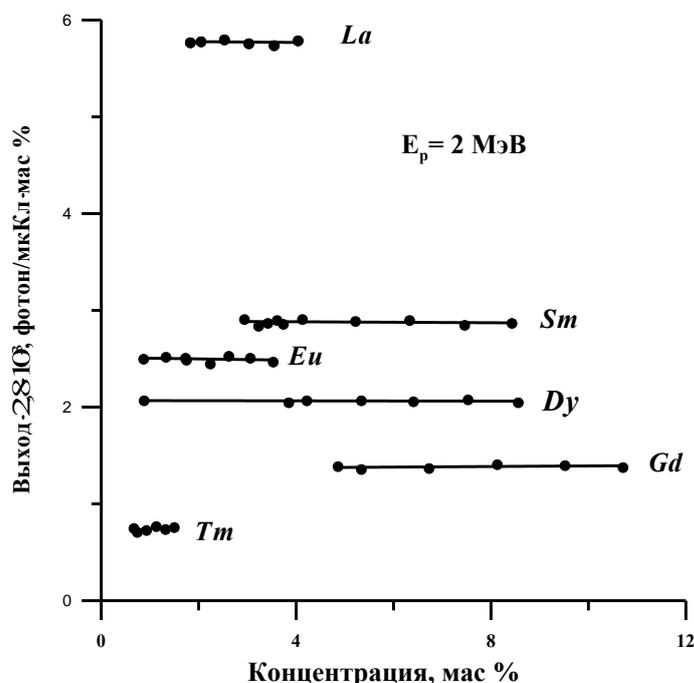


Рис. 3.17. Выходы х.р.и. К-серии РЗЭ в зависимости от их концентрации

Горизонтальные линии соответствуют средневзвешенным значениям выходов ХРИ по шести значениям концентраций РЗЭ. Отклонения экспериментальных точек от этих линий для каждого элемента не превышают погрешностей измерений. С учетом справедливости вывода об отсутствии влияния изменений концентрации на нормированный выход ХРИ, для исследуемых объектов РЗЭ, выражение (3.20) можно использовать для расчета концентраций, переписав его в виде

$$C_z = \exp\{-(A + B \cdot z)\} \cdot \frac{Y_z}{Q} = M_z \cdot \frac{Y_z}{Q}, \quad (3.22)$$

где M_z – константа для каждого РЗЭ.

Значения константы M_z определяются экспериментально в процессе калибровки установки. Необходимо отметить, что при наиболее распространенном способе расчета концентраций – методе внешнего стандарта, при калибровке установки требуется несколько наборов стандартов, в которых концентрации изменяются в необходимом диапазоне для каждого анализируемого элемента. При способе расчета, основанном на выражении (3.22), для калибровки установки необходим всего один стандарт, да и тот может содержать не все анализируемые элементы, так как необходимые для расчета значения коэффициента M_z могут быть определены с помощью выражения (3.20).

§ 3.3.4. Влияния пробоподготовки на результат анализа

Проведению измерений предшествует стадия пробоподготовки, которая вносит до половины погрешности в результат анализа. Влияние этой процедуры можно исследовать путем изготовления стандартов, имитирующих исследуемые объекты. При этом необходимо, чтобы в изготавливаемых таблетках отсутствовали неконтролируемые примесные элементы, они должны

быть гомогенными и выдерживать облучение пучком протонов в вакууме в течение длительного времени.

Основные примеси (если не учитывать стадии перетираания, взвешивания, прессования) могут быть привнесены в стандарт с исходными веществами. Наличие таких примесей проверялось нами в каждой компоненте, входящей в стандарты. Для этого исследовался элементный состав каждого из используемых окислов РЗЭ методом ХРИ. Особое внимание было уделено вопросу о наличии в них других примесей РЗЭ. В результате проведенных экспериментов было выяснено, что на уровне пределов обнаружения, присущих данному методу, примеси в окислах отсутствуют.

Гомогенность таблетки из вещества – стандарта зависит от размеров частиц используемых окислов и времени перемешивания вещества после соединения всех компонент стандарта.

Перетирание исходных окислов производилось в агатовой ступке до тех пор, пока средний размер частиц не превышал нескольких микрон. После взвешивания и соединения всех необходимых компонент стандарта производилось перемешивание и дальнейшее перетирание смеси в течение полутора часов. Прессование таблеток осуществлялось при давлении 150 кг/см².

Изучение влияния времени перетираания вещества и давления при прессовании таблеток на выход рентгеновского излучения было проведено путем измерения выходов K_{α} линии иттрия, обладающей самой низкой энергией ($K_{\alpha} \approx 15$ кэВ) среди линий исследуемых элементов и потому наиболее подверженной влиянию абсорбционных свойств и крупности частиц мишени.

Из окиси иттрия без предварительного перетираания готовились 7 навесок, которые перетирались разное время и прессовались при разном давлении. Затем таблетки облучались при энергии протонов 2 МэВ и токе пучка 200 нА.

Измеренные выходы K_α излучения иттрия, приведенные в табл. 3.6, имеют энергию, в 2 и более раза превышающую энергию K_α линии иттрия.

Таблица 3.6

Выходы K_α линий иттрия из разных таблеток

№ п/п	Время перетирания (мин)	Давление прессования (кг/см ²)	Выход K_α иттрия (относит. ед.)
1	без перетирания	150	310 ± 18
2	20	150	315 ± 19
3	35	150	312 ± 18
4	50	150	309 ± 18
5	90	150	314 ± 19
6	90	50	308 ± 18
7	90	100	309 ± 18

Видно, что:

а) помол используемых окислов РЗЭ таков, что нет необходимости в их предварительном перетирании;

б) давление при прессовании в указанных пределах не оказывает влияния на величину выхода K_α излучения иттрия.

Таким образом, эти выводы будут тем более справедливы для лантаноидов, т. к. энергии линий K серии лантаноидов в 2 и более раза превышает энергию K_α – иттрия.

§ 3.3.5. Оптимизация проведения анализа

Создание оптимальных условий проведения анализа методом ХРИ означает выбор главных параметров экспериментальной установки: типа и разрешения спектрометра, характеристик электронной аппаратуры, геометрии,

поглотителей (фильтров) рентгеновского излучения, энергии протонов, тока пучка протонов.

Практически в процессе эксперимента изменяться могут только последние три из них.

§ 3.3.5.1. Выбор энергии протонов

Выбор энергии протонов определяется следующими основными обстоятельствами:

1. Для всех элементов сечение возбуждения ХРИ увеличивается с увеличением энергии протонов, достигая при определенной для каждого элемента энергии максимальной величины (например, у титана $\sigma_{kx}^{\max} \approx 12$ МэВ).

2. С увеличением энергии протонов растет фон тормозного излучения, а также фон от γ -излучения из ядерных реакций.

3. При анализе толстой мишени увеличение энергии протонов приводит к росту толщины анализируемого слоя и увеличению выхода рентгеновского излучения.

Вывод об оптимальности использования для элементного анализа протонов с энергией 2–4 МэВ справедлив, в основном, для легких матриц и элементов с $Z < 50$.

При анализе толстой мишени из окислов лантаноидов на содержание РЗЭ, в общем случае, повышение энергии протонов должно приводить к улучшению условий анализа, так как увеличение энергии протонов в пределах нескольких МэВ приводит к росту отношения сигнал–фон. Это связано с тем, что используемые аналитические линии (К-серия) имеют достаточно большую энергию, намного превышающую T_m при таких энергиях протонов, и лежат в энергетическом диапазоне, где фоновые условия определяются тормозным

излучением протонов и комптоновским рассеянием γ -излучения. С другой стороны, из-за высокого кулоновского барьера сечения ядерных реакций на ядрах РЗЭ при этих энергиях протонов малы и основной вклад в фон будут давать реакции на элементах с малым Z , среди которых можно отметить реакцию на азоте ($^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$). Азот присутствует в мишенях в связи с технологией получения и разделения РЗЭ.

С точки зрения экспрессности анализа также выгодно увеличение энергии протонов.

Таким образом, рост энергии протонов, в конечном счете, может приводить к улучшению аналитических характеристик метода – уменьшению суммарной погрешности анализа и снижению пределов обнаружения.

§ 3.3.5.2. Ток пучка протонов

Приведение скорости счета в электронном тракте в соответствие с техническими параметрами электронной аппаратуры и состояние мишени при ее облучении определяют величину тока пучка протонов. Кроме того, на величину тока пучка оказывает влияние электропроводность мишени.

В начальной серии экспериментов в мишени для улучшения отекания заряда добавляли 3 % С, и ток на мишени не превышал 50–70 нА. Спектры ХРИ имели хорошее качество, но время набора информации до приемлемой статистической погрешности 5% было относительно велико. При таких же условиях измерений на мишенях без углерода в спектрах ХРИ были хорошо заметны искажения.

Повышение тока до 300 нА приводит к исчезновению искажений спектра, вызываемых зарядом мишени уже при токе 100 нА, что позволило в дальнейшем отказаться от добавок углерода в мишень. Загрузка спектрометра

увеличилась пропорционально току, а время анализа (при токе ~250 нА) сократилось до 20–30 мин.

Для режима 200–300 нА были проведены исследования возможности улетучивания элементов в зависимости от величины тока и времени облучения мишени. При этом было учтено, что по результатам исследований кинетики испарения окислов РЗЭ при спектральном анализе по степени летучести элементы располагаются в ряд Eu, Yb, Sm, Tm, Ce, Pr, La, Nb, Dy, Ho, Er, Tb, Gd, Lu, Y.

В процессе эксперимента исследуемая мишень облучалась пучком протонов при токах 10 нА, 50 нА, 100 нА, 200 нА, 250 нА. Результаты свидетельствуют, что при нарастании тока, т. е. повышении температуры мишени и облучении ее в течение длительного интервала времени (в 6–7 раз превышающем время облучения при реальном анализе) большим током не происходит заметных изменений в содержании РЗЭ.

3.3.5.3. Поглотители

Использование поглотителей позволяет избавиться от низкоэнергетичного фона и избирательно подавлять излучение от одной или группы сильных линий в спектре. Для этого применяются поглотители из элементов, скачки поглощения излучения которых лежат вне пределов области анализируемых энергий, и избирательные поглотители-фильтры из элементов, у которых энергии К-края находятся в пределах области энергий анализируемых линий.

Основными характеристиками избирательного фильтра являются пропускание выделяемого излучения P_1 и коэффициент фильтрации – K

$$K = P_1/P_2, \quad (3.23)$$

где $P_2 = \exp(-\mu_2 m)$ – пропускание поглощаемого излучения, μ_2 – массовый коэффициент поглощения для поглощаемого излучения, m – поверхностная плотность фильтра.

Из-за большой поверхностной плотности более эффективны фильтры из чистых элементов в виде фольг или пленок, в случае же их отсутствия фильтр может быть изготовлен из мелкодисперсного порошка чистого элемента или его окисла, или соли.

При анализе объектов, содержащих сумму редких земель, необходимо подавить очень интенсивное К-излучение иттрия (~15 кэВ, иттрия в образце более 50%), при этом в поглотителе должно как можно меньше поглощаться излучение от остальных РЗЭ, т. е. область энергий >33 кэВ, и он не должен содержать элементов, имеющих скачки коэффициента поглощения в диапазоне энергий 33 кэВ–60 кэВ.

Нами в качестве фильтров изучались элементы: молибден, ниобий, тантал. Для лучшей эффективности поглотителей применялись фольги чистых металлов.

Исследованные поглотители обладают достаточно сходными характеристиками в диапазоне ХРИ К-серии лантаноидов. Некоторое преимущество есть у Та-60, который имеет большое значение P_1 . Однако в районе иттрия Та-60 позволяет значительно лучше других фильтров ослабить интенсивное рентгеновское излучение этого элемента, что дает возможность расширить диапазон применения различных токов и энергий пучка протонов.

Типичный спектр характеристического излучения суммы РЗЭ реального образца, полученный с поглотителем Та-60 при энергии протонов 2 МэВ, токе пучка 250 нА, достаточно хорошо демонстрирует линии всех РЗЭ.

§ 3.4. Методика регистрации вторичного характеристического рентгеновского излучения. Фоновые условия

На рис. 3.18 приведены экспериментально измеренные выходы ХРИ К-серии Cu и Zr. Из полученных экспериментальных данных следует, что для протонов с энергией 3 МэВ и токе пучка 5 мкА, выход квазимонохроматического рентгеновского излучения К-серии будет $3 \cdot 10^{10}$ фотон/с. Это соответствует радиоактивному источнику активностью в несколько кюри. Для примера, рентгеновская трубка с серебряным анодом мощностью 1 кВт имеет характерный выход 10^8 фотон/с, что эквивалентно источнику ^{109}Cd с интенсивностью 30 мКи. Соотношение между интенсивностями излучений характеристического и фонового в конечном итоге определяет пределы обнаружения проводимого анализа. При увеличении энергии протонов пропорционально возрастает интенсивность характеристического рентгеновского излучения мишени-конвертора и приблизительно пропорционально интенсивность тормозного фона.

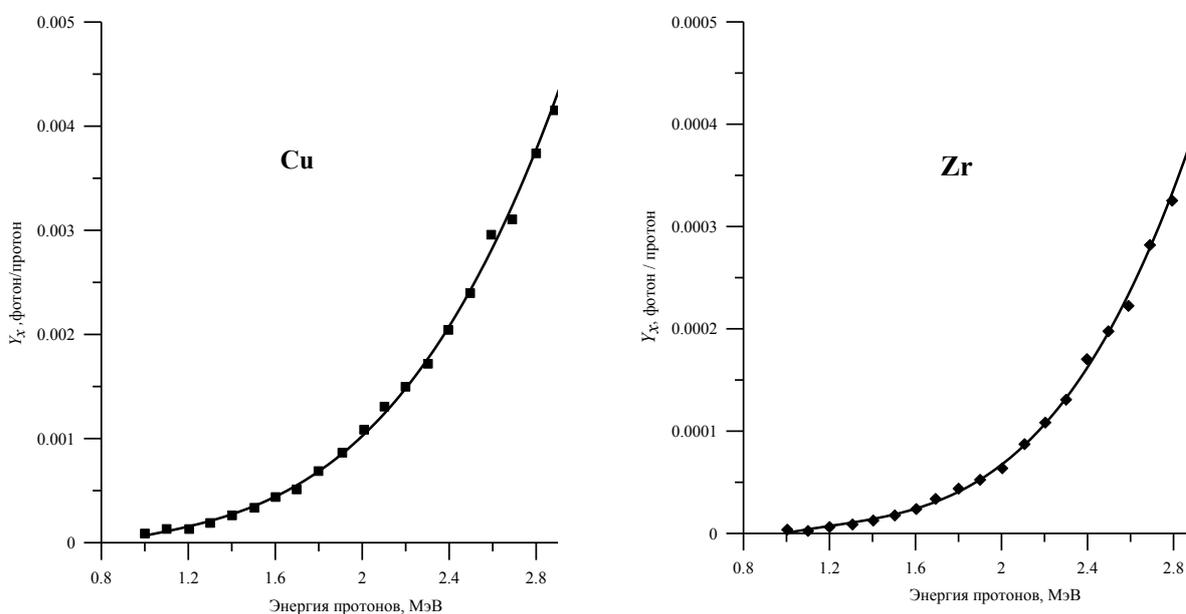


Рис. 3.18. Выход рентгеновского излучения К-серии меди и циркония в зависимости от энергии протонов

Фон, образованный в результате взаимодействия налетающего протона с веществом мишени, состоит из следующих составляющих: тормозной фон

квазисвободных электронов (ФКЭ); тормозной фон вторичных электронов (ФВЭ); тормозной фон протонов (ФТП); фон из-за рассеяния гамма-квантов, образованных в ядерных реакциях (ФРГ) [9].

ФКЭ – тормозной фон, образованный электронами, рассеянными кулоновским полем налетающих протонов. Максимальная энергия этого излучения соответствует энергии рассеянного электрона $T_э = m_э v_p^2 / 2$ в системе центра масс электрон-протон, где $m_э$ – масса электрона, v_p – скорость протона.

ФВЭ – тормозной фон, образованный электронами, выбитыми из атома мишени налетающими протонами. Максимальная энергия излучения этой составляющей фона равна $T_m \approx 4(m_э / m_p)E_p = 4T_э$, где m_p – масса протона.

ФТП – тормозной фон, образованный в результате замедления атомами мишени налетающих протонов. Максимальная энергия этого излучения равна энергии налетающего протона E_p .

Окончательно фоновое излучение толстой мишени $Y \hbar\omega, E_p$ при облучении пучком протонов, учитывающее перечисленные составляющие, дается выражением

$$Y \hbar\omega = I_p \frac{\rho N_A}{A} \int_{\hbar\omega}^{E_p} \frac{d^2(\sigma_{ФКЭ} + \sigma_{ФВЭ} + \sigma_{ФТП})}{d(\hbar\omega)d\Omega} e^{-\mu(\hbar\omega)x(E)tg\varphi} \frac{dE}{S(E)}, \quad (3.24)$$

где $\hbar\omega$ – энергия квантов излучения, кэВ. В выражение 3.24 не входит составляющая ФРГ, связанная с протеканием ядерных реакций на протонах и рассеиванием образующегося гамма-излучения в веществе мишени и конструкциях камеры и детектора. Она не может быть описана аналитическим выражением, но в общем случае ее вклад может быть довольно значительным,

особенно если открываются каналы реакций с вылетом частицы при наличии в мишени: *Al*, *F*, *Na*. На рис. 3.19 показан энергетический спектр фона для протонов с энергией 2 МэВ и 3 МэВ на тонкой мишени из *Al*.

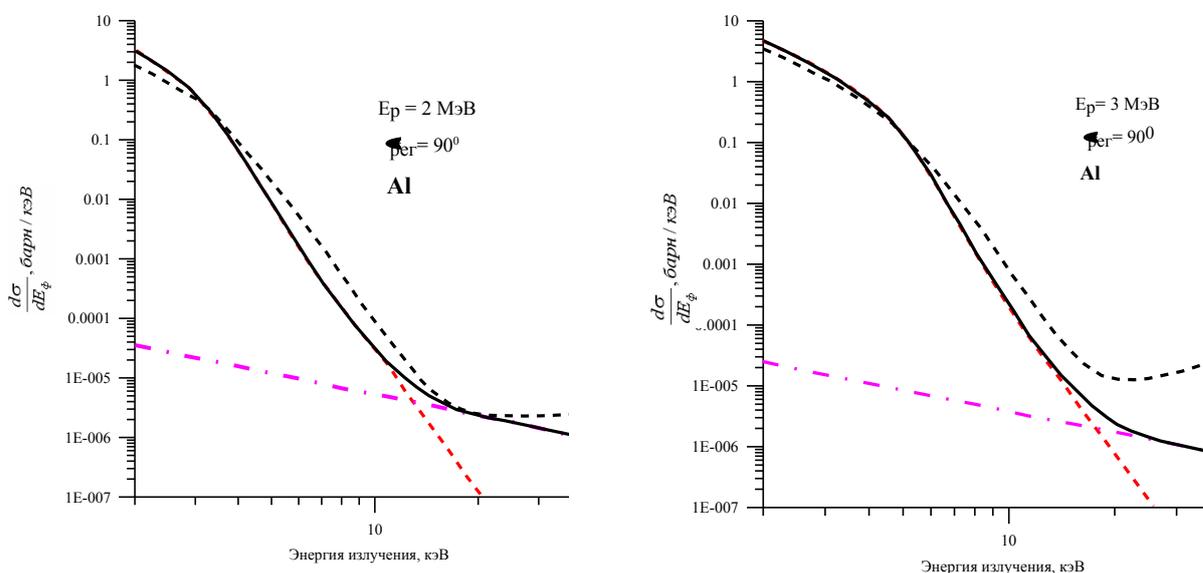


Рис. 3.19. Фоновое излучение протонов на тонкой мишени из *Al*. --- ФВЭ; - · - · ФТП; — суммарное фоновое излучение (теория); ■■■■■ эксперимент [9]

Из рис. 3.19 видно, что составляющая фона, связанная с рассеянием электронов налетающим протоном пренебрежимо мала. Напротив, протекание ядерных реакций на ядрах материала мишени приводит к значительному увеличению фона в высокоэнергетической части. С увеличением энергии протонов и открытием новых каналов ядерных реакций эта составляющая становится главной причиной ухудшения соотношения сигнал/фон. Исходя из условия образования фона путем выбора соответствующего материала мишени конвертера и используя пучок протонов определенной энергии, а также модифицирую его с помощью поглотителей, можно значительно подавить низкоэнергетичный фон тормозного излучения в спектре рентгеновского излучения мишени конвертера.

Проделанные исследования по измерению выходов рентгеновского излучения показали, что пучки протонов и ионов гелия, производимые электростатическими ускорителями, генерируют квазимонохроматическое

характеристическое рентгеновское излучение *K*-серии достаточной интенсивности, и оно может быть использовано для возбуждения ХРИ в анализируемой пробе в качестве первичного излучения в рентген-флуоресцентном анализе.

При этом такой способ возбуждения первичного излучения имеет определенные преимущества по сравнению с традиционным вариантом, т. е. пучком электронов. Поскольку соотношение интенсивности ХРИ и тормозного излучения значительно выше для тяжелых частиц. Это приводит к более низким пределам обнаружения, поскольку уменьшается фон рассеянного излучения в выходном канале. Особенно это существенно для анализа легких примесей в тяжелой матрице.

§ 3.4.1. Многослойная мишень

В качестве материала мишени-конвертора выбирается элемент, характеристическое рентгеновское излучение которого имеет энергию, достаточную, чтобы возбудить флуоресцентное излучение определяемых в образце элементов. При облучении мишени-конвертора пучком протонов в результате их взаимодействия кроме характеристического рентгеновского возникает тормозное излучение со сплошным спектром и γ -излучение из ядерных реакций, основной вклад в которое вносят реакции с выходом нейтронов.

В результате протекания ядерных реакций образуются γ -кванты с энергиями от десятков кэВ до нескольких МэВ, и высокоэнергетичные частицы. Рассеиваясь в конверторе, образце и элементах конструкции ускорителя, это первичное излучение образуют непрерывный фон электромагнитного излучения, в том числе и в диапазоне характеристического рентгеновского излучения элементов *K* и *L* серии. Для различных изотопов одного и того же элемента значения энергий порога ядерной реакции с выходом

нейтронов различны. Поэтому конвертор целесообразно изготовить из того изотопа, у которого значение энергии порога максимально. Для снижения стоимости мишени-конвертора ее изготавливают двухслойной. При этом толщину первого изотопного слоя выбирают такой, чтобы она была достаточна для уменьшения энергии заряженных частиц до величины, которая ниже порога ядерной реакции с выходом нейтронов для материала второго слоя. Вторым слоем выполняют из выбранного для мишени-конвертора элемента, причем естественного изотопного состава. Схема двухслойной мишени-конвертора приведена на рис. 3.20, где показан первый изотопный слой мишени-конвертора и второй слой, выполненный из вещества с естественным изотопным составом.

Рассмотрим пример проведения анализа на ускорителе с пучком протонов при энергиях 2, 3 и 4 МэВ и мишенью-конвертором, выполненным из меди (энергия K_{α} 8,05 кэВ), в естественном изотопном составе которой содержится 69,1% изотопа Cu^{63} и 30,9% изотопа Cu^{65} . Пороги реакции (p, n) для изотопов Cu^{63} и Cu^{65} равны 4,1 и 2,1 МэВ соответственно. Ясно, что для энергии протонов 2 МэВ можно использовать медь естественного изотопного состава, а для 3 и 4 МэВ необходимо использовать изотоп Cu^{63} .

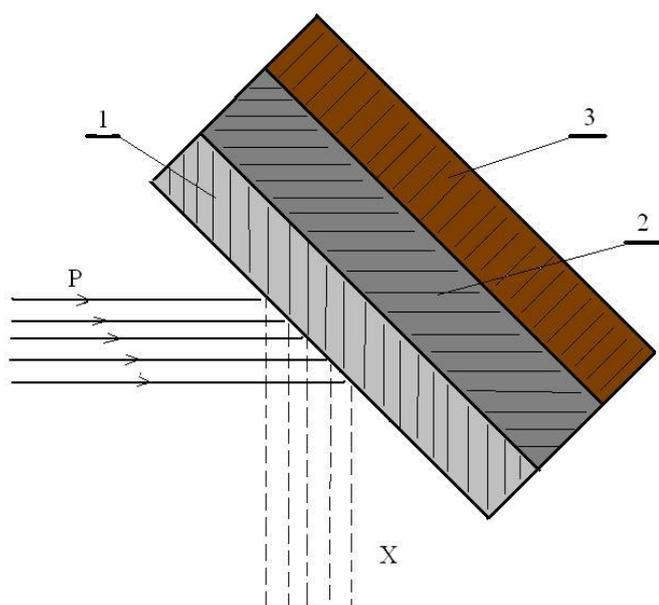


Рис. 3.20. Структура мишени-конвертора: 1 – изотопный слой; 2 – слой с естественным изотопным составом; 3 – подложка

Так как пробеги протонов в меди для энергий протонов 3 и 4 МэВ равны 19 и 55 мкм соответственно, толщина мишени-конвертора из изотопа Cu^{63} должна быть не менее 16 мкм для протонов с энергией 3 МэВ и 36 мкм для протонов с энергией 4 МэВ. Если имеющийся в распоряжении ускоритель может обеспечить более высокие энергии протонов, а величина энергии первичного рентгеновского излучения не очень критична, что справедливо для большинства практических задач, то в качестве материала мишени-конвертора можно использовать изотопы никеля: Ni^{58} и Ni^{60} , содержащиеся в естественном никеле в количестве 67,9 и 26,2% и имеющие пороги (p, n) реакции 9,3 и 6,9 МэВ.

Если для анализа требуется энергия первичного рентгеновского излучения в области 17...18 кэВ, то из элементов Zr и Mo , энергии K_{α} -линий которых лежат в этой области, мишень-конвертор предпочтительно выполнять из изотопов Zr^{90} , Mo^{92} или Mo^{94} . Выбор изотопа для верхнего слоя конвертора аналогичен описанному выше. Толщина верхнего слоя выбирается такой, чтобы энергия протонов на выходе из него была меньше минимальной пороговой энергии реакции (p, n) для изотопов в нижнем слое, и таким образом взаимодействие протонов с материалом нижнего слоя, аналогично взаимодействию с материалом верхнего слоя, проходило без протекания ядерной реакции с вылетом нейтрона.

Для приведенных выше элементов мишени-конвертора толщины верхнего изотопного слоя составляют несколько десятков мкм и изменяются в зависимости от элемента и энергии протонов, а толщина нижнего слоя из материала естественного изотопного состава выбирается из соображений достижения достаточной прочности мишени-конвертора.

Перечисленный выше набор конверторов, позволяет осуществлять определение элементов в диапазоне до $Z=39$ по К-серии, и элементов $Z>50$ по

L-серии. Использование конверторов с предложенной структурой, позволяет достичь более низких пределов обнаружения определяемых элементов и повысить экспрессность анализа, уменьшить себестоимость анализа.

§ 3.5. ЯФМА НА ВЫВЕДЕННОМ ПУЧКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСТАНОВКИ «Рентген»

Для неондеструктивного анализа изделий была разработана и создана установка «Рентген», реализующая возможность выпуска пучка в атмосферу. В настоящее время она как канал выпуска пучка в атмосферу эксплуатируется в составе АЯФК «Сокол». Канал располагается под 26° по ходу пучка ускорителя. Он состоит из ионопровода, вакуумной системы, аварийной защиты (в случае прорыва выпускной фольги), системы режекции с электростатическим отклонением пучка, мишенного устройства, фильтра рентгеновского излучения.

Диафрагмами пучок формируется до размеров $\text{Ø}1\text{--}2$ мм на мишени и выпускается в атмосферу через алюминиевую фольгу толщиной 7–10 мкм и диаметром рабочей поверхности 3 мм. Расстояние от выводящей фольги до поверхности мишени составляет 5 мм. Тепловая нагрузка на фольгу уменьшается охлаждением воздухом или напускаемым газом (азотом). Конвекция газа осуществляется в результате нагревания фольги и создания температурного градиента. Это также позволяет отводить избыточное тепло от облучаемой мишени, что особенно важно в случае биологических объектов.

Анализируемые объекты могут быть установлены в дискообразную кассету, имеющую 16 позиций, либо в устройство перемещения, оснащенное средствами контроля смещения в горизонтальном и вертикальном положении до 12 см в плоскости, перпендикулярной направлению движения пучка. Предусмотрена возможность автоматического и ручного изменения позиции мишени.

Для регистрации ХРИ и гамма-квантов используются $Si(Li)$ и $Ge(Li)$ детекторы, расположенные с учетом углового распределения тормозного фона вторичных электронов симметрично под углом 135° к направлению пучка.

При определении легких элементов в тяжелой матрице может быть использован фильтр из пиролитического графита, размещенный между мишенью и детектором рентгеновского излучения.

Материал фольги. К материалу выпускной фольги предъявляются несколько требований. Она должна быть тонкой – для уменьшения потерь энергии проходящими частицами. Фольга должна иметь высокую механическую прочность, поскольку разделяет области с атмосферным давлением и 10^{-4} Па, и сохранять эти свойства в условиях долговременного радиационного воздействия и нагревания. В состав фольги не должны входить элементы, которые будут определяться в исследуемых объектах.

Часто в качестве выходных фольг используются органические полимерные пленки, например каптон – 50 мкм [10] и 8 мкм [11], металлические фольги – бериллий 25 мкм [12], никель и цирконий [13] и другие материалы [14]. Пленки из меди и ниобия толщиной 3 мкм не выдерживают атмосферного давления. Пленки из пластика Hostaphan и полиэтилена разрушаются после непродолжительного радиационного воздействия.

Долговременные исследования показали значительную радиационную стойкость, механическую прочность фольги из Al по сравнению с фольгами из полимерных материалов. Без потери своих свойств алюминиевая фольга толщиной 7 мкм выдерживала токи до 400 нА в течение десятков часов. Кроме того, такая фольга предоставляет возможность мониторинга заряда по гамма-излучению из ядерных реакций, протекающих на ядрах алюминия.

Материал и толщина выходной фольги оказывает значительное воздействие на метрологические характеристики анализа на выпущенном пучке. В общем случае, уменьшение толщины пленки не улучшает

чувствительность для легких элементов, но для тяжелых из-за уменьшения фона предел обнаружения (ПО) уменьшается значительно. На рис. 3.21 показаны ПО для протонов с энергией 2 МэВ на мишени после прохождения выходных фольг из *Al*, *Ni*, каптона. Фон в энергетической области пика рентгеновского излучения *K*-серии каждого элемента определялся путем измерения на тонкой мишени из углерода. Выход рентгеновского излучения был получен расчетным путем.

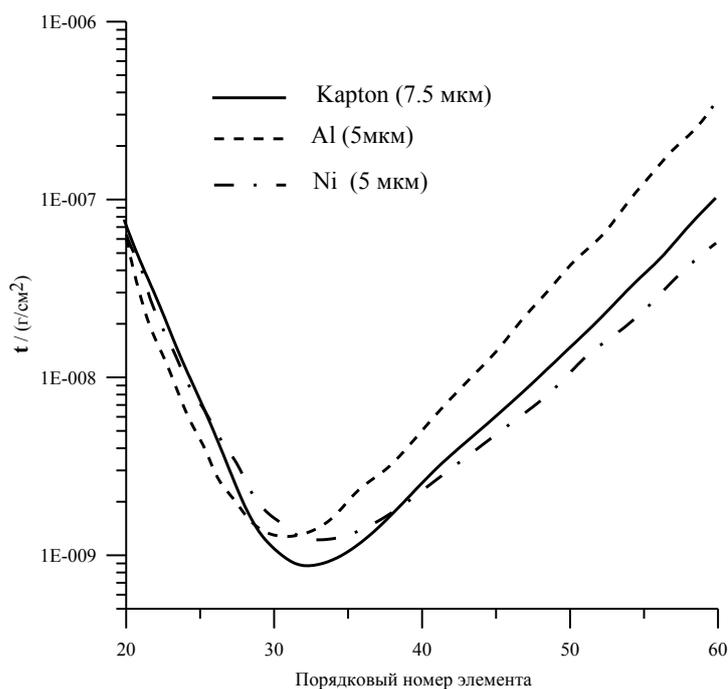


Рис. 3.21. Зависимость ПО от порядкового номера для разных материалов выходной фольги [10]

Как видно из рис. 3.21, при определении элементов с $Z < 28$ лучше использовать алюминиевую фольгу. Элементы со средним Z предпочтительно определять с пленкой из каптона. Для элементов с высоким Z фольга из никеля дает наилучшие результаты для протонов с указанной энергией.

Защита при разрушении фольги. Устройство защиты узлов ускорительной и вакуумной систем АЯФК «Сокол» от повреждения, вызванного попаданием в откачиваемый объем атмосферного воздуха, срабатывает при повышении рабочего давления до $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па и обеспечивает:

- закрытие за время менее 100 миллисекунд быстродействующего клапана, находящегося в выходной части ионопровода;

- закрытие за время около 1 секунды и блокировку электромеханического вакуумного затвора расположенного в ближней к ускорителю части ионопровода;

- включение звуковой и световой сигнализации, оповещающей о происшедшем персонал;

- отключение питания магниторазрядного насоса и вакуумного датчика.

Тестирование системы вакуумной блокировки, осуществлявшееся принудительным разрушением выходной фольги показало, что после срабатывания устройства давление на участке ионопровода между электромеханическим вакуумным затвором и ускорителем повышалось до величины $6,7 \cdot 10^{-1}$ Па, что является приемлемой величиной, не приводящей к выходу из строя источника ионов и ускорительной трубки.

§ 3.5.1. Система отклонения пучка (режекции)

Для повышения экспрессности и улучшения экономических показателей анализа необходимо увеличивать интенсивность регистрируемого рентгеновского излучения, т. е. ток пучка протонов. При этом возникает как минимум две проблемы: а) наложение импульсов в спектрометрическом тракте и, как следствие искажение спектра излучения (такая же ситуация возникает когда излучение от матричных элементов находятся в регистрируемом диапазоне); б) значительное тепловое и радиационное воздействие на анализируемую мишень и выпускную фольгу.

Для решения указанных проблем используются системы режекции импульсов в спектрометрическом тракте – электронные и с отклонением пучка протонов. В общем случае электронная режекция основана на запрещении регистрации импульса, имеющего наложения в определенный начальный

промежуток времени. Т. к. число событий запрещенных таким образом увеличивается с ростом скорости счета, мертвое время системы возрастает. При этом ухудшается линейность между входной скоростью (интенсивностью регистрируемого излучения) и выходной скоростью. Кроме этого, пучок в течение мертвого времени продолжает облучать мишень.

При режекции импульсов в системах с отклонением пучка (СОП) пучок протонов на время обработки импульса покидает мишень. В большинстве применяемых систем режекции СОП работает следующим образом. Мишень располагается на оси пучка. Пучок протонов перед попаданием на мишень проходит между двумя плоскопараллельными пластинами с высоким положительным потенциалом. После регистрации детектором рентгеновского кванта вырабатывается быстрый маркирующий импульс, и система отклонения пучка заземляет одну из пластин, разряжая ее. Пучок частиц отклоняется и попадает в «могильник». Затем начинается медленная зарядка разряженной пластины, пучок возвращается на мишень. Характеристика цепи заряда (времени зарядки) подбирается таким образом, чтобы пучок попал на мишень не раньше, чем закончится обработка уже зарегистрированного импульса в анализаторе импульсов. Далее процесс повторяется. Время разряда пластины равняется 30–70 нс. Заряд пластины осуществляется более медленно 1–1,5 мкс. При высокой интенсивности рентгеновского излучения линейность между входной и выходной скоростями сохраняется до 17–22 кГц/с, но пучок при этом значительное время находится вне мишени. Поэтому и при такой системе режекции импульсов невозможно кардинально улучшить экономические показатели метода, поскольку они, в основном, определяются временем эксплуатации ускорителя.

Принципиальным отличием разработанной системы отклонения пучка является размещение облучаемой мишени вне оси не отклоненного пучка. При таком размещении мишени появляется возможность облучения нескольких мишеней сразу. Схема облучения двух мишеней показана на рис. 3.22.

Принцип работы СОП. В начальный момент времени электрические потенциалы на пластинах одинаковы, так что заряженные частицы пучка прямолинейно двигаются вдоль оси и проходят в следующую камеру, где могут облучать анализируемую мишень.

Потом по сигналу блока управления какой-нибудь из коммутаторов изменяет на соответствующей пластине потенциал до нуля. Пучок отклоняется, проходит через диафрагму и попадает на одну из мишеней. При облучении мишени испускается рентгеновское излучение. В момент регистрации соответствующим детектором рентгеновского фотона «быстрая» часть СОП дает сигнал на блок управления, который с помощью второго коммутатора изменяет потенциал до нуля на второй пластине конденсатора. Пучок «быстро» оставляет мишень на время, необходимое для обработки сигнала спектрометрическим трактом, и попадает по оси пучка в следующую камеру. За время обработки импульсов спектрометрическими трактами потенциал на пластинах конденсатора восстанавливается к первоначальному значению. После этого по сигналу из блока управления пучок отклоняется на мишень. Далее процесс повторяется.

На рис. 3.23 приведены эпюры потенциалов на пластинах конденсатора при традиционной схеме отклонения пучка а) и разработанной в ННЦ ХФТИ в), с). Интервалы t_2-t_1 , t_4-t_3 – суммарное время разряда конденсатора и отклонения пучка с мишени – 140–200 нс. Интервалы t_5-t_4 , t_8-t_7 – время зарядки пластин конденсатора 1–1,5 мкс. t_8-t_1 – время обработки импульса в спектрометрической цепи, достигающее 60 мкс.

Видно, что при такой системе отклонения пучка появляется преимущество, заключающееся в «быстром» сбросе пучка с мишени и «быстром» его возвращении на мишень.

При работе канала с выведенным пучком в атмосферу реализуется один из возможных вариантов работы созданной системы отклонения пучка, при

котором коммутируется только одна пластина, а другая находится под постоянным потенциалом.

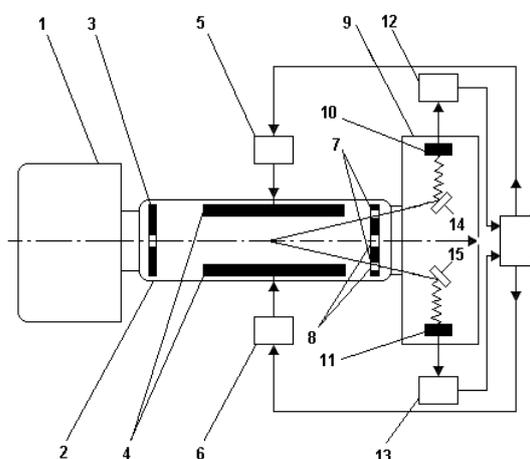


Рис. 3.22. Система отклонения пучка для вакуумной камеры с двумя мишенями: 1 – ускоритель; 2 – ионопровод; 3 – входная диафрагма; 4 – отклоняющие пластины; 5, 6 – коммутаторы; 7, 8 – диафрагмы; 9 – измерительная камера; 10, 11 – детекторы; 12, 13 – узлы «быстрой» обработки сигнала детектора; 14, 15 – мишени; 16 – блок управления

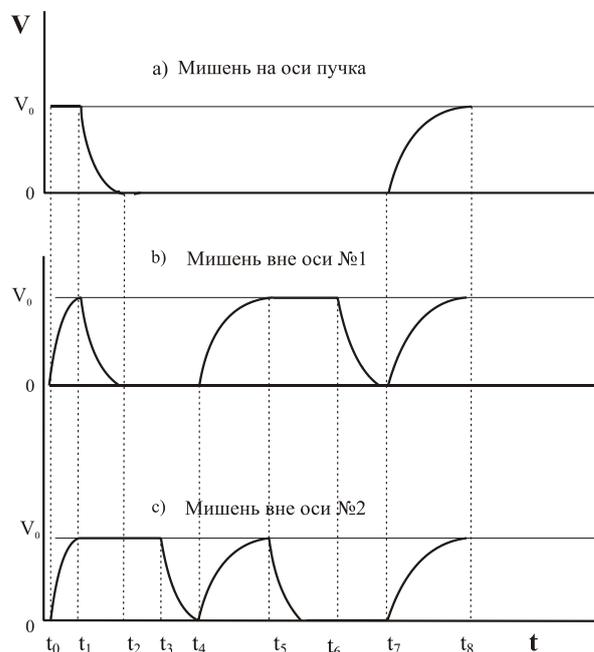


Рис. 3.23. Эпюры напряжений на отклоняющих пластинах: а) традиционный вариант; в), с) – в варианте двух мишеней

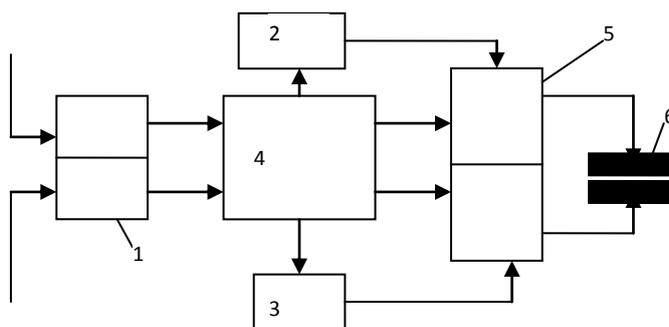


Рис. 3.24. Функциональная схема Электронной части СОП: 1 – модуль обработки сигнала предварительного усилителя; 2, 3 – высоковольтные блоки питания верхней и нижней пластин; 4 – блок управления; 5 – электронный коммутатор; 6 – отклоняющие пластины

СОП в составе канала №2 содержит в себе узлы, которые имеют отношение к ускорителю – ионопровод с диафрагмами и отклоняющими пластинами; измерения давления вместе с устройством защиты при прорыве

фольги и электронных блоков, часть которых расположена в отдельной стойке, а часть – в непосредственной близости от блока детектирования и отклоняющих пластин.

На рис. 3.24 показана блок-схема электронной части, которая реализует вышеизложенный принцип работы СОП.

§ 3.5.2. Использование СОП на АЯФК «Сокол»

Разработанная и созданная система режекции наложение спектрометрических импульсов с помощью электростатического отклонения пучка была использована в канале вывода пучка протонов в атмосферу на АЯФК «Сокол». Пучок протонов выпускался в атмосферу через фольгу из алюминия толщиной 10 мкм. В процессе выполнения работ была проведена а) отладка электронных схем блоков и модулей; б) осуществлен выбор режимов работы функциональных узлов; в) изучено взаимное влияния блоков и модулей системы режекции и ускорительного комплекса; г) осуществлен тестовый набор спектров с применением системы режекции и без нее.

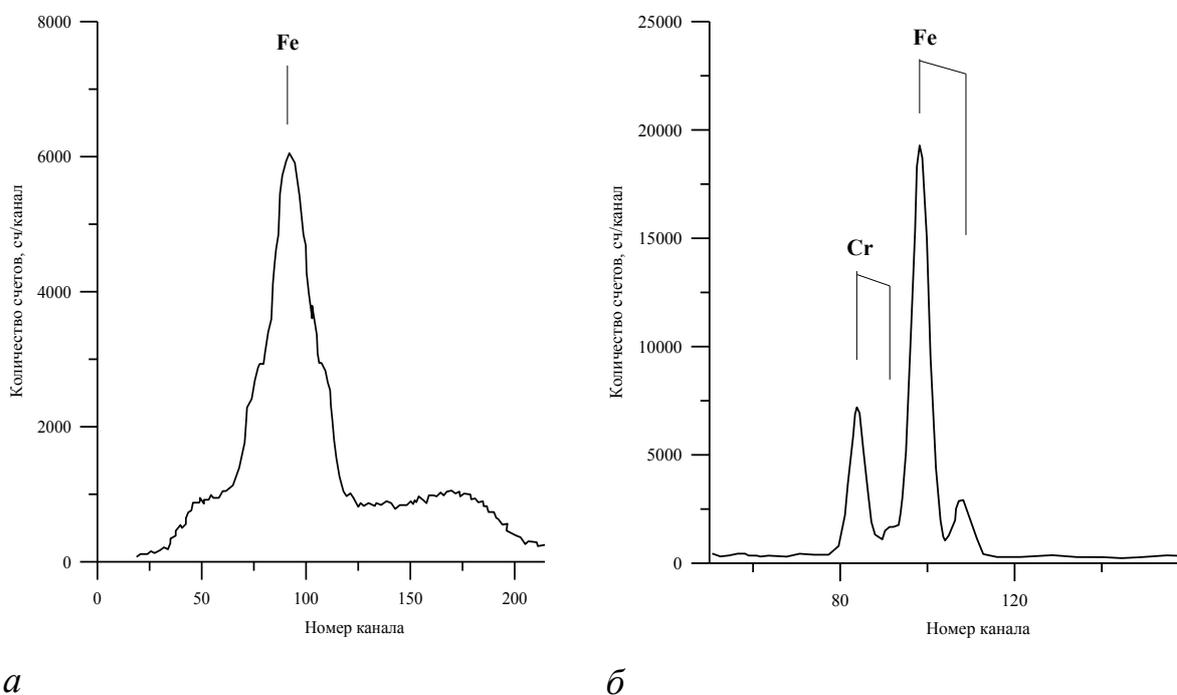


Рис. 3.25. Спектры рентгеновского излучения образца стали при облучении пучком протонов с энергией 1,8 МэВ: а) без использования СОП; б) с применением СОП

СОП была настроена на отклонение пучка при регистрации характеристического рентгеновского излучения K и L серии в диапазоне энергий 2,5–25 кэВ. Тестовые измерения проводились при энергии протонов 1,8 МэВ. В качестве образцов использовались чистые элементы и нержавеющая сталь. Ток пучка протонов варьировался для получения высоких нагрузок в спектрометрическом тракте. На рис. 3.25 показаны спектры рентгеновского излучения при нагрузке $5.5 \cdot 10^5$ сч/с с использованием СОП и без нее. Видно, что применение СОП позволяет значительно улучшить качество спектров при высоких нагрузках.

§ 3.5.3. Измерение заряда и форма пучка на воздухе

При прохождении протонов в воздухе из-за рассеяния на ядрах атомов азота и кислорода происходит увеличение диаметра выпущенного в атмосферу пучка. На рис. 3.26 показано изменение диаметра пучка протонов, прошедшего фольгу из алюминия толщиной 8 мкм и определенное расстояние в воздухе.

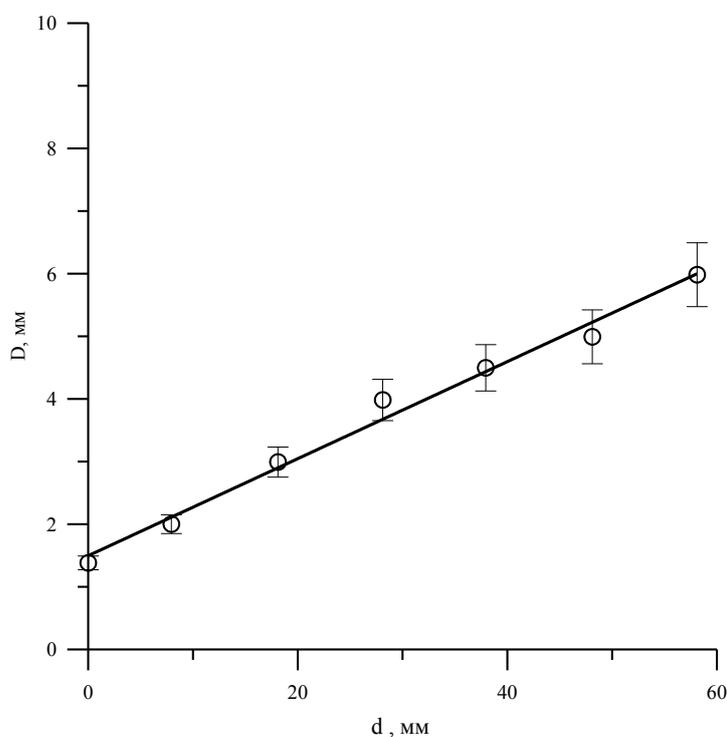


Рис. 3.26. Зависимость величины диаметра пучка протонов D от расстояния между выпускной фольгой и мишенью d

В качестве монитора служил флуоресцирующий экран, сдвигающийся по направлению пучка.

Видно, что с увеличением расстояния до мишени диаметр растёт по линейному закону. Таким образом, для расстояния в 5 мм, на котором размещалась наша мишень, диаметр пучка не превышал 2 мм.

Прохождение пучка протонов через фольгу приводит к увеличению его энергетического разброса. Поскольку для протонов в указанном энергетическом диапазоне справедлива Боровская теория страгглинга, то формула дисперсии энергии пучка протонов будет

$$\sigma = 0.395 \left(\frac{Z}{A} \right)^{\frac{1}{2}} x^{1/2},$$

где Z , A – порядковый номер и массовое число элемента материала фольги, x – толщина фольги ($\text{г}/\text{см}^2$). Для фольги с толщиной 7 мкм дополнительный разброс пучка по энергии равняется 350 эВ, и это приводит к ухудшению энергетического разрешения пучка на 18,5%. При использовании метода ХРИ это не будет сказываться на выходе рентгеновского излучения.

Одной из основных причин, влияющих на погрешность определения состава изучаемых объектов с использованием выпущенного пучка, является правильность измерения заряда или количества частиц, упавших на мишень. При проведении количественного анализа могут быть использованы такие подходы:

- в каждый исследуемый объект добавляется известное количество отсутствующего в объекте элемента и производится нормировка на интенсивность его рентгеновского (гамма-) излучения;

- спектрометрический тракт настраивается таким образом, чтобы можно было регистрировать линию К-серии аргона воздуха с последующей нормировкой на его интенсивность;

- в отдельном спектрометрическом канале регистрируется гамма-излучение, возбуждаемое в ядерных реакциях протонами при прохождении выпускной фольги;

- в пространство между выпускной фольгой и мишенью вводится микромонитор и регистрируется возбуждаемое рентгеновское излучение.

Метод внутренних добавок требует сложной пробоподготовки и во многих случаях его осуществить невозможно. Регистрация линии аргона методически несложный прием, однако при этом на погрешность измерений влияют трудно учитываемые геометрические факторы и возможное возбуждение аргона вторичным излучением из мишени.

Мониторирование по выходу рентгеновского излучения *K*-серии аргона из атмосферного воздуха показало высокую погрешность и неудобства в работе. Поэтому для мониторинга количества протонов, упавших на мишень, использовали гамма излучение с энергиями 844 кэВ и 1779 кэВ, возникающее при протекании реакций $^{27}\text{Al}(p, p'\gamma)^{27}\text{Al}$ и $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ на материале выпускной фольги.

Гамма-излучение регистрировали *Ge(Li)* детектором. Была произведена калибровка этого способа мониторинга. Измерялся заряд с помощью цилиндра Фарадея и фиксировалась интенсивность линий с указанной энергией. Выход гамма-излучения Y_i для каждой из *i*-линий может быть записан в виде

$$Y_i = Q_i \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \int_0^{E_p} \sigma_{R_i}(E) dE = K_i Q_i,$$

где Q_i , $\Omega/4\pi$, ε_i – заряд, телесный угол и эффективность регистрации для каждой i -линий соответственно; σ_R – сечение реакции в резонансе; K_i – константа. Из-за высокой энергии излучения поглощение в воздухе и материалах не учитывалось. Для конкретной энергии протонов, введя константу K_i , получим прямую пропорциональную зависимость между зарядом и выходом излучения. На рис. 3.27 показаны экспериментально определенные зависимости интенсивности гамма-излучения от набранного заряда в диапазоне до 50 мкКл.

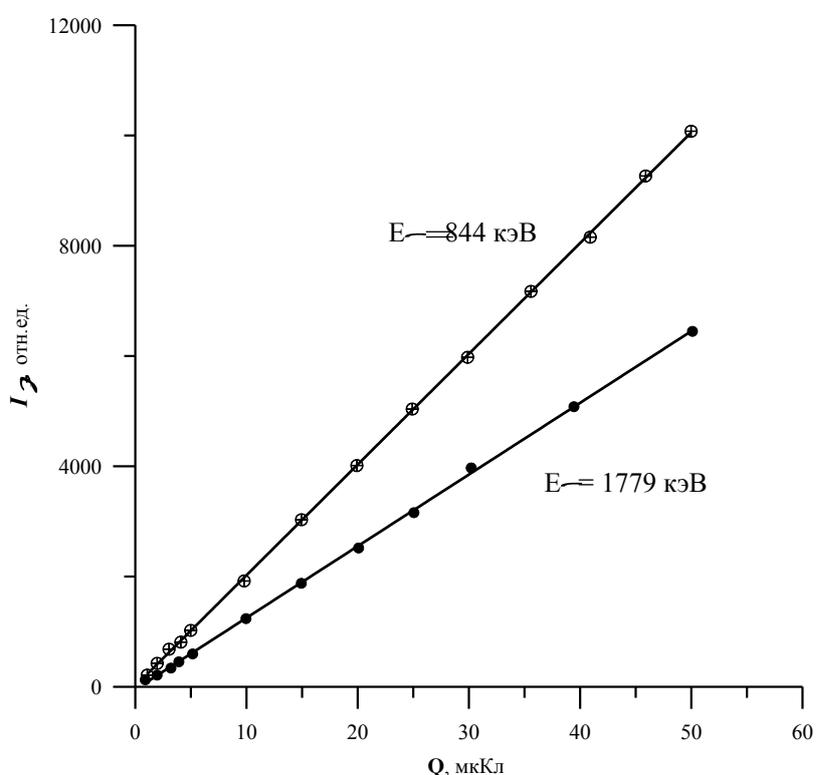


Рис. 3.27. Калибровочные кривые интенсивность I_γ гамма-излучение – заряд Q

Как видно из рисунка, зависимость носит линейный характер во всем диапазоне, что позволяет использовать ее для мониторинга при измерении концентрации. Погрешность измерения заряда определяется статистической погрешностью измерения интенсивности излучения.

Наиболее предпочтительным выглядит мониторинг заряда по интенсивности гамма-излучения из ядерных реакций, протекающих на ядрах

материала выпускной фольги. Но необходимо учитывать, чтобы материал фольги не имел линий характеристического рентгеновского излучения в диапазоне анализируемых элементов, а выход гамма излучения был достаточным для получения приемлемой погрешности анализа во всем энергетическом диапазоне ионов, проходящих через фольгу. С учетом этих обстоятельств фольга из алюминия удовлетворяет всем требованиям. Для иллюстрации применения разных выпускных фольг на рис. 3.28 показаны спектры характеристического рентгеновского излучения тонкой мишени из углерода при использовании фольг из алюминия 15 мкм и никеля 5 мкм при энергии протонов 2 МэВ.

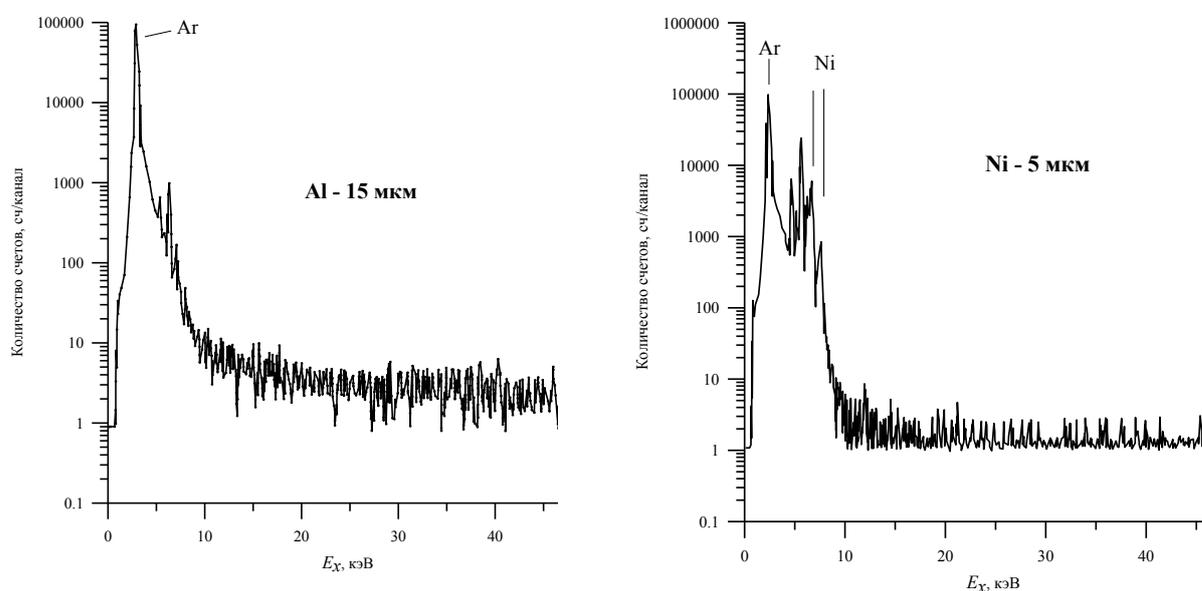


Рис. 3.28. Спектр ХРИ на тонкой мишени из углерода, энергия протонов 2 МэВ

В спектрах видны пик аргона воздуха, группа пиков от примесных элементов мишени (Cr , Fe) и интенсивный дублет (K_{α} – K_{β}) линий никеля после рассеяния на мишени. Конечно, интенсивность фонового излучения в высокоэнергетической части спектра в случае алюминия выше.

Для измерения интенсивности гамма излучения от фольги за время набора рентгеновского спектра с исследуемой мишени использовался отдельный спектрометрический тракт с $Ge(Li)$ детектором.

Проведение измерений в указанных условиях на стандартных образцах позволило определить ПО по стандартной процедуре. На рис. 3.29 приведена зависимость ПО для элементов, определяемых в сплаве Zr-1%Nb при энергии протонов 1,6 МэВ. Как уже указывалось, метрологические характеристики анализа методом ХРИ на выпущенном пучке не уступают вакуумному варианту.

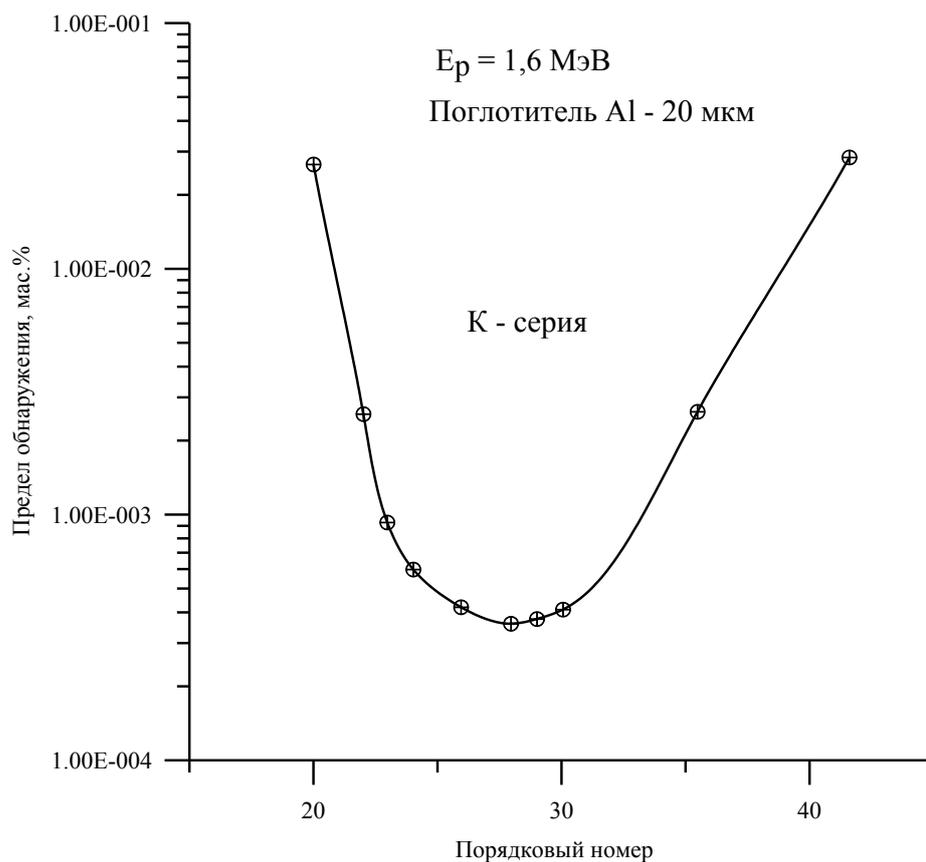


Рис. 3.29. Предел обнаружения в зависимости от порядкового номера для элементов в сплаве Zr-1%Nb

При анализе на выведенном пучке облучение анализируемого объекта производится или непосредственно в воздухе, или в замкнутом объеме, заполняемом азотом или гелием. Лучшие характеристики анализа достигаются при использовании гелия. Сравнение вакуумного варианта ЯФМА с методикой с выведенным пучком ионов показывает, что для многих аналитических задач их возможности равнозначны.

Выведенный пучок может использоваться для неразрушающего анализа элементного состава и локального распределения примесей в изделиях из материалов ядерной энергетики; объектах, представляющих исторические и культурные ценности; биологических объектах и т. д. С помощью этой аналитической технологии возможно определять содержание группы элементов от кальция до свинца, а также лития, бора, фтора, натрия.

§ 3.6. Определение профиля концентрации (метод МИЯР)

§ 3.6.1. Определение профиля Al по реакции $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$

Для улучшения эксплуатационных характеристик материалов активной зоны на основе циркония может проводиться их ионно-плазменная обработка ионами металлов. Преимущества данной технологии заключаются в том, что почти любой выбранный материал может быть имплантирован в поверхностные слои металлов и сплавов в количествах, которые можно контролировать в процессе обработки. Следует также отметить, что ионная имплантация не связана с ограничениями, обусловленными диаграммами двойных сплавов, и позволяет создавать поверхностные сплавы, которые невозможно получить металлургическим способом. Практически за счет имплантации можно получить максимальную концентрацию вводимой примеси в поверхности до 50 ат.% [15]. Ограничение связано лишь с сопутствующим имплантации процессом распыления. Однако таких концентраций достаточно, чтобы оказывать важное влияние на физико-химические свойства поверхности, в том числе и на коррозионную стойкость.

Для более глубокого понимания процессов, ответственных за улучшение коррозионных и механических свойств сплавов после ионной имплантации, необходимо знание элементного состава поверхностного слоя, концентрации, глубины залегания и профиля распределения внедренных атомов в поверхности. Для неразрушающего исследования состояния поверхности,

подвергшейся обработке пучком ускоренных ионов, часто используют ядерно-физические методы анализа [16, 17]. Экспериментальное определение профиля внедренных ионов алюминия осуществлялось с помощью метода МИЯР.

§ 3.6.1.1. Моделирование профилей имплантации ионов алюминия в цирконии

Теоретическая оценка распределения имплантированных ионов по глубине выполнялась с использованием программы SRIM-2006. Эта программа позволяет выполнять расчет траектории движения индивидуального иона и оценивать пространственный стрэгглинг. Исходными данными для вычислений являются химический состав мишени, ее агрегатное состояние, заряд ядра атома падающей частицы, энергия смещения, энергия связи атома в решетке мишени, конечная энергия падающей частицы. Были смоделированы профиль имплантированных атомов и пространственное распределение имплантированных ионов в исследуемых образцах.

Для оценки влияния на профиль элементного состава мишени, в поверхностном слое которой концентрация компонентов существенно меняется в течение имплантации, моделирование профиля выполнено для двух типов мишеней: чистого циркония и мишени, содержащей 70 ат.% циркония и 30 ат.% алюминия. Как видно из полученных зависимостей, различие в элементном составе не приводит к существенным изменениям в распределении имплантированных атомов алюминия. Полученные данные приведены на рис. 3.30.

В соответствии с условиями имплантации пучок ионов алюминия был полиэнергетичным и имел следующий состав: 49% составляли однозарядные, 44% – двухзарядные и 7% – трехзарядные ионы. Соответственно в той же пропорции в пучке должны присутствовать ионы с энергиями 15 кэВ, 30 кэВ и 45 кэВ. На рис. 3.31 приведены расчетные профили алюминия в цирконии в зависимости от энергии ионов.

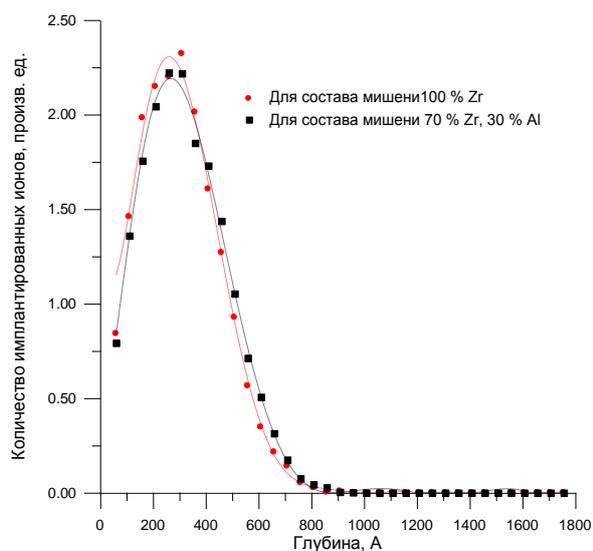


Рис. 3.30. Расчетные профили для ионов алюминия со средней энергией 25 кэВ для разных по составу мишеней

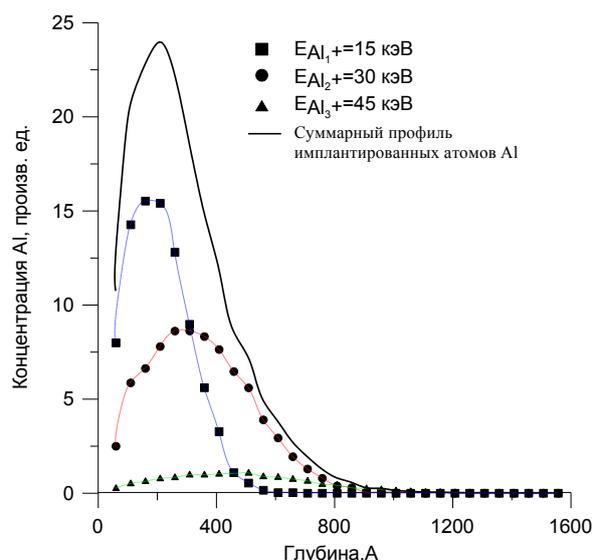


Рис. 3.31. Расчетные профили для ионов разной зарядности

§ 3.6.1.2. Экспериментальное исследование профилей алюминия

Экспериментальные измерения профиля распределения алюминия были выполнены на аналитическом комплексе «Сокол» ННЦ ХФТИ. Измерения проводились в канале №3. Все исследуемые образцы помещались в камеру облучения одновременно. Пучок протонов от электростатического ускорителя был ориентирован по нормали к поверхности мишени. Для исследования пространственного распределения атомов алюминия в образцах циркониевых сплавов использовали интенсивный изолированный резонанс в сечении реакции $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ при энергии протонов 991,88 кэВ. Ширина этого резонанса составляет 50 эВ, что соответствует разрешению по глубине на поверхности циркониевой мишени около 10 Å. Для регистрации γ -излучения использовали сцинтилляционный детектор NaI(Tl) с объемом кристалла 150*100 мм и Ge(Li) детектор с объемом кристалла 160 см³ и энергетическим разрешением 2,5 кэВ на линии 1332 кэВ. Оба детектора располагались вне камеры: Ge(Li) детектор на расстоянии 5 см от мишени под углом 55° к направлению пучка в горизонтальной плоскости, а NaI(Tl) – на расстоянии 5 см

от мишени. Чтобы уменьшить естественный радиоактивный фон и радиационный фон от работающих установок, чувствительная область детекторов была защищена колпаками, изготовленными из свинца толщиной 10 мм. Ось NaI(Tl) детектора была ориентирована под углом 45° по отношению к направлению движения протонов. С помощью этого детектора регистрировали высокоэнергетическое гамма-излучение с энергией 10760 кэВ, возникающее при переходе ядра ^{28}Si из возбужденного состояния с энергией 12542 кэВ, соответствующего резонансу в сечении при энергии протонов 991,88 кэВ, на уровень с энергией 1779 кэВ. В соответствии с данными из работы [18] этому переходу соответствует 75% от общего количества γ -квантов, сопровождающих распад данного возбужденного состояния. Ge(Li) детектор использовался для регистрации гамма-излучения с энергией 1779 кэВ, возникающего при распаде возбужденного состояния ^{28}Si с уровня с энергией 1779 кэВ в основное состояние.

Эффективность регистрации германиевого детектора и интенсивность этой линии существенно уступают аналогичным показателям для NaI(Tl) детектора и γ -линии с энергией 10760 кэВ, однако существенно более высокое энергетическое разрешение германиевого детектора позволяет улучшить условия идентификации аналитических пиков, их выделения и обработки. Преобразование зарегистрированного детекторами γ -излучения в электрические импульсы и формирование спектров осуществлялось с помощью стандартной спектрометрической аппаратуры и многоканальных амплитудных анализаторов импульсов. Заряд протонов, упавших на мишень измерялся интегратором тока.

В результате обработки измеренных спектров γ -излучения получены экспериментальные зависимости выходов γ -квантов от глубины, на основании которых были восстановлены профили имплантированных атомов алюминия в диапазоне глубин до 1700 Å.

На рис. 3.32 приведены результаты восстановления профиля концентрации по γ -излучению с энергией 10761 кэВ. Подобный характер имеют и профили, полученные с использованием γ -квантов с энергией 1778 кэВ, но погрешность определения концентрации в этом случае выше из-за большей статистической погрешности определения площади пика аналитической линии в спектрах гамма-излучения исследуемых объектов.

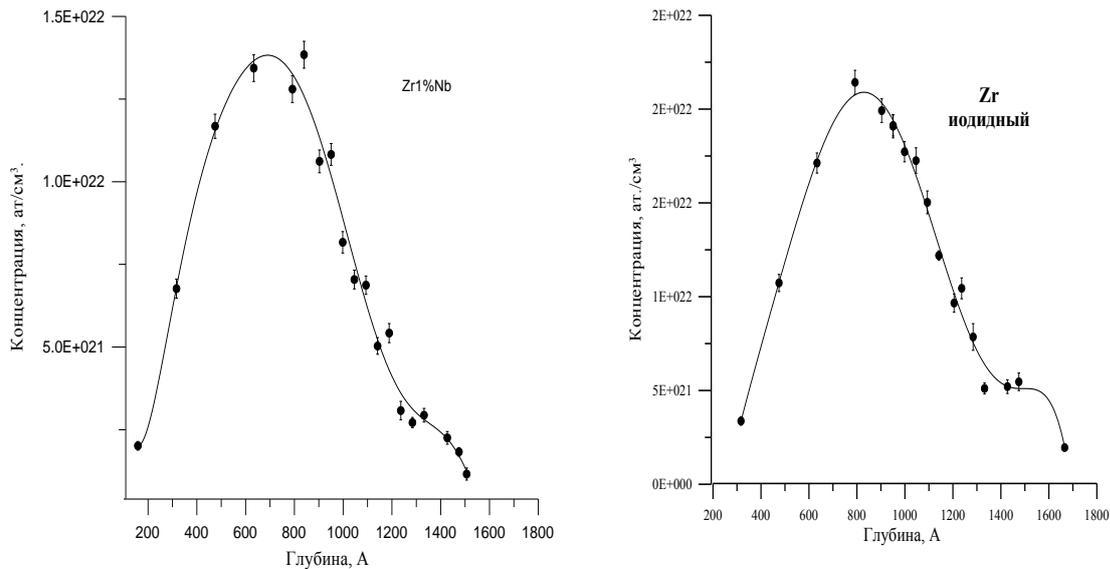


Рис. 3.32. Профили распределения ионов алюминия в образцах циркония, определенные по гамма-излучению с энергией 10761 кэВ из реакции $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$. Сплошная линия – результат подгонки набора экспериментальных данных сплайнами

Для реакции, функция возбуждения которой имеет узкий изолированный резонанс при энергии протонов E_R , для любой энергии протонов удовлетворяющей условию $E > E_R$ измеренный выход γ -квантов из реакции на ядрах определяемого элемента будет пропорционален его концентрации на глубине x_0 , определяемой по формуле:

$$x_0 = \frac{(E - E_R)}{-dE/dx},$$

где $-dE/dx$ – тормозные потери протонов, которые при изменении протонов в небольших пределах практически не зависят от энергии.

Исходя из данных относительно тормозных потерь протонами в веществе, были вычислены энергии протонов, соответствующие изменению глубины анализируемого слоя с шагом по глубине 100 Å. Для каждого образца была проделана серия измерений, отличающихся энергией протонов. Ток пучка при измерениях спектров составлял 1,5–2,0 мкА. Спектры измеряли до накопления на мишени заряда протонов 600 мкКл.

Для исследуемых циркониевых образцов ввиду малой ширины слоя, содержащего имплантированные атомы алюминия, выход гамма-излучения аналитической линии обусловлен исключительно переходами между энергетическими уровнями в ядре ^{28}Si , возникающими при распаде возбужденного состояния, соответствующего резонансу с энергией 991,88 кэВ. Для толстой алюминиевой мишени, использовавшейся в качестве стандартного образца при вычислении абсолютной концентрации имплантированных атомов, необходимо было учесть вклад в регистрируемый выход γ -квантов от низко-энергетичных резонансов в сечении используемой реакции. Для этого на толстой алюминиевой мишени были измерены спектры γ -квантов при энергиях протонов выше и ниже резонанса 991,88 кэВ.

Из полученных данных видно, что атомы алюминия располагаются вплоть до глубин 1500–1700 Å, что значительно больше пробега имплантированных ионов. Более того, на больших глубинах формируется дополнительный слой. Возможно, это связано с достаточно высокой температурой образца в процессе имплантации.

Для определения интегральной дозы имплантированных атомов алюминия использовался метод ХРИ. В процессе анализа регистрировалось характеристическое рентгеновское излучение К-серии алюминия, возбужденное протонами с энергией 500 кэВ. ХРИ регистрировалось Si(Li)

детектором с энергетическим разрешением 163 эВ на линии 5,9 кэВ. Детектор располагался на расстоянии 6 см от мишени под углом 135°. Между детектором и мишенью располагался поглотитель из бериллия толщиной 25 мкм. В качестве стандарта использовалась толстая алюминиевая мишень. Количество квантов ХРИ, возбуждаемого протонами с энергией E в мишени толщиной R с точностью до постоянных множителей, зависящих от геометрии измерений, эффективности регистрации детектора и количества протонов, упавших на мишень, определяется выражением:

$$Y = \int_{E_f}^{E_s} C(x) \frac{\sigma(E) \exp(-\mu * x(E))}{dE/dx} dE, \quad (3.25)$$

где E_s , E_f – соответственно начальная и конечная энергия протонов, входящих и покидающих анализируемый слой, $E_f = E_s - \int_0^R \frac{dE}{dx}$ (в случае толстой мишени $E_f = 0$); $C(x)$ – концентрация атомов определяемого элемента на глубине x ; $\sigma(E)$ – сечение возбуждения ХРИ протонами с энергией E ; $\mu(E)$ – коэффициент поглощения ХРИ в веществе мишени; dE/dx – тормозная способность вещества мишени по отношению к протонам с энергией E .

Для вычисления интегралов в выражении (3.25) использовалась программа GUYLS (университет г. Гуэлпш, Канада). По измеренным выходам ХРИ из исследуемых образцов и образца сравнения, с использованием вычисленных значений интегралов, для каждого образца была определена средняя величина концентрации в слое толщиной 1600 А. Для образца йодидного циркония концентрация составила $1,41 \cdot 10^{22}$ ат./см³, а для сплава Zr-1%Nb – $1,12 \cdot 10^{22}$ ат./см³, что соответствует дозе $2,11 \cdot 10^{17}$ ат./см² и $1,68 \cdot 10^{17}$ ат./см² соответственно.

§ 3.7. Исследование профиля распределения аргона в Zr и Zr-1%Nb

Модификация поверхности низкоэнергетичными ионами металлов и газов показывает положительный эффект изменения эксплуатационных характеристик конструкционных материалов. Так, облучение ионами Ar^+ с дозой около $4 \cdot 10^{16}$ ион/см² в два раза повышает коррозионную стойкость циркония [19]. Для улучшения физико-механических свойств металлов и сплавов перспективным является формирование ультрамелкодисперсных структур, в частности со специальными границами раздела типа двойников [20]. Однако данные о влиянии дефектных структур на характер распределения имплантированных ионов в специальной литературе отсутствуют, поэтому было проведено исследование профилей залегания имплантированного аргона и определение интегральной дозы аргона в Zr и сплаве Zr-1%Nb, содержащем дефектные структуры, сформированные методами интенсивной пластической деформации.

Деформацию образцов, изготовленных из слитков дуговой плавки, осуществляли в режиме разнонаправленнойковки по четырем граням при 77 К и 300 К при постоянной величине работы удара 140 Дж.

Имплантиацию ионов аргона в исходные и деформированные образцы проводили на установке типа «Булат», оснащенной источником газовой плазмы на основе дуги с термоэмиссионным катодом, зажигаемой в атмосфере аргона [21]. Схематическое устройство установки приведено на рис. 3.33. Ускорение и экстракция ионов аргона из плазмы осуществлялась путем подачи отрицательного потенциала на подложку с образцами. Имплантиация ионами поверхности образцов проводилась при потенциале подложки – 20 кВ. Проведенные с помощью масс-спектрометра MX7303 измерения показали, что 99% ионов аргона, извлекаемых из плазмы газового источника, являются однозарядными. Перед имплантацией проводилась операция ионной очистки поверхности образцов для удаления оксидных пленок и поверхностных загрязнений, осуществляемая при отрицательном потенциале подложки

≤ 200 В. Доза ионного облучения при имплантации ионов Ar^+ и составляла величину $\sim 1,1 \cdot 10^{17}$ ион/см². Температура имплантируемых образцов не превышала 600 К. Давление рабочих газов в процессе имплантации было на уровне $2,66 \cdot 10^{-2}$ Па.

Для изучения профиля имплантации аргона были приготовлены мишени в виде прямоугольных параллелепипедов размерами 22×5×2 мм. Изучаемая поверхность имела размеры 22×5 мм. Для построения калибровочной кривой при определении интегральной дозы ионов аргона в исследуемых объектах были подготовлены прессованные таблетки из порошков KCl и $Ca_3(PO_4)_2$.

Определение профилей. Анализу распределения атомов инертных газов в поверхностных слоях вещества посвящен ряд исследований. Авторы работы [22] использовали узкий уединенный резонанс с энергией протонов $E_R=1169$ кэВ в сечении ядерной реакции $^{20}Ne(p, \gamma)^{21}Na$ при определении профиля концентрации неона в кремнии и тантале.

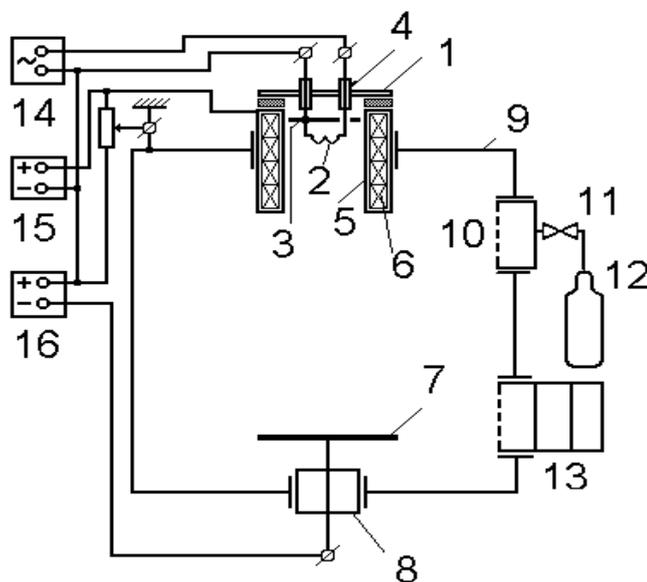


Рис. 3.33. Схематическое устройство установки для имплантации ионов Ar^+ с помощью источника газовой плазмы: 1 – катодный фланец; 2 – накаливаемый вольфрамовый катод; 3 – молибденовый экран; 4 – токоподводы; 5 – анод; 6 – соленоид; 7 – подложка с образцами; 8 – высоковольтный токоввод; 9 – вакуумная камера; 10 – сорбционный насос; 11 – натекатель; 12 – газовый баллон; 13 – система откачки; 14, 15, 16 – источники питания

Имплантация ионов Ne^+ происходила при энергиях 30, 40 и 80 кэВ. Этот же резонанс был использован в работе [23] для определения профиля неона в железе для энергии имплантируемых ионов 50 кэВ. В обоих случаях регистрировалось γ -излучение с энергией 3545 кэВ и использовались $NaI(Tl)$ и $Ge(Li)$ детекторы большого объема.

Авторами работы [24] было показано, что аналогичная техника может быть использована для определения профилей концентрации ионов аргона имплантированных в молибден с энергиями 3 и 10 кэВ. Для определения аргона использовали резонанс в сечении реакции $^{40}Ar(p, \gamma)^{41}K$ при энергии протонов 1101,8 кэВ. γ -излучение с энергией 7340 кэВ регистрировали $NaI(Tl)$ детектором, поскольку эффективность $Ge(Li)$ детектора в этом энергетическом диапазоне существенно снижается. В работе [25] ионы аргона с энергией 3 кэВ имплантировали в кварц и кремний с естественным окисным слоем, а для определения профиля были использованы резерфордское обратное рассеяние и фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия.

Профили залегания имплантированного Ar определялись методом МИЯР с применением резонансной ядерной реакции $^{40}Ar(p, \gamma)^{41}K$, дозы имплантированных ионов аргона методом ХРИ. Измерения проводились на АЯФК «Сокол» ИФТТМТ.

Для выбора условий определения интегральной дозы аргона (D_{Ar}), имплантированного в образцы циркония, и сплава $Zr-1\%Nb$ были измерены спектры рентгеновского излучения исследуемых объектов при различных параметрах пучка протонов, с различными поглощающими фильтрами. Энергия и ток пучка изменялись в пределах от 500 до 1760 кэВ и от 30 до 240 нА соответственно. Для подавления интенсивного излучения L -серии Zr использовались поглотители из алюминиевой фольги толщиной 7 мкм. В результате проведенных измерений было установлено, что наилучшие условия для измерения спектров ХРИ K -серии атомов аргона в циркониевой матрице

достигаются при энергии протонов 500 кэВ и токе пучка 240 нА. Пробег протонов с такими энергиями в *Zr* составляет 3,8 мкм, что значительно превышает глубину профиля имплантированного аргона. Спектры измерялись до накопления заряда протонов на мишени 60 мкКл. Время измерения одного спектра 7–8 мин.

Зависимость сечения реакции $^{40}\text{Ar}(p, \gamma)^{41}\text{K}$ от энергии протонов в энергетическом диапазоне 900...1140 кэВ, резонансные уровни ядра ^{41}K , а также угловая зависимость испускаемых γ -лучей исследованы достаточно широко. Для определения профиля аргона в поверхностных слоях глубиной до 500–1000 Å могут быть использованы резонансы при энергиях 1086,5, 1101,8, 1108,4 и 1118,7 кэВ. На рис. 3.34 показана функция возбуждения для этой реакции в указанном энергетическом диапазоне.

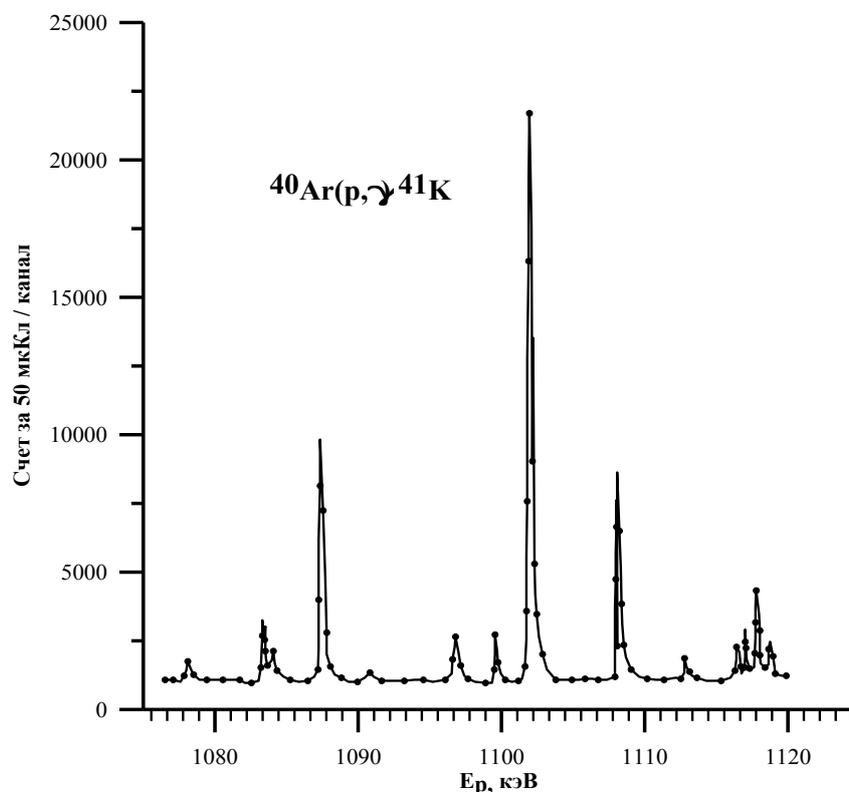


Рис. 3.34. Функция возбуждения для реакции $^{40}\text{Ar}(p, \gamma)^{41}\text{K}$ в диапазоне от 1075 кэВ до 1120 кэВ

Как видно из рис. 3.34, исходя из силы резонанса и расположения других резонансов, наиболее привлекательным выглядит резонанс при энергии 1101,8 кэВ.

Исходя из этого, именно он был выбран в работе [24] для определения профиля аргона, при этом регистрировалось γ -излучение с энергией 7,34 МэВ, возникающее при переходе в ядре ^{41}K с уровня с энергией 8,92 МэВ на уровень 1,58 МэВ.

Ранее для повышения эффективности регистрации гамма-излучения с энергией выше 6 МэВ использовался сцинтилляционный детектор $\text{NaI}(\text{Tl})$ большого объема. В данном случае во всех исследуемых образцах циркония присутствует фтор, равномерно распределенный в анализируемом объеме.

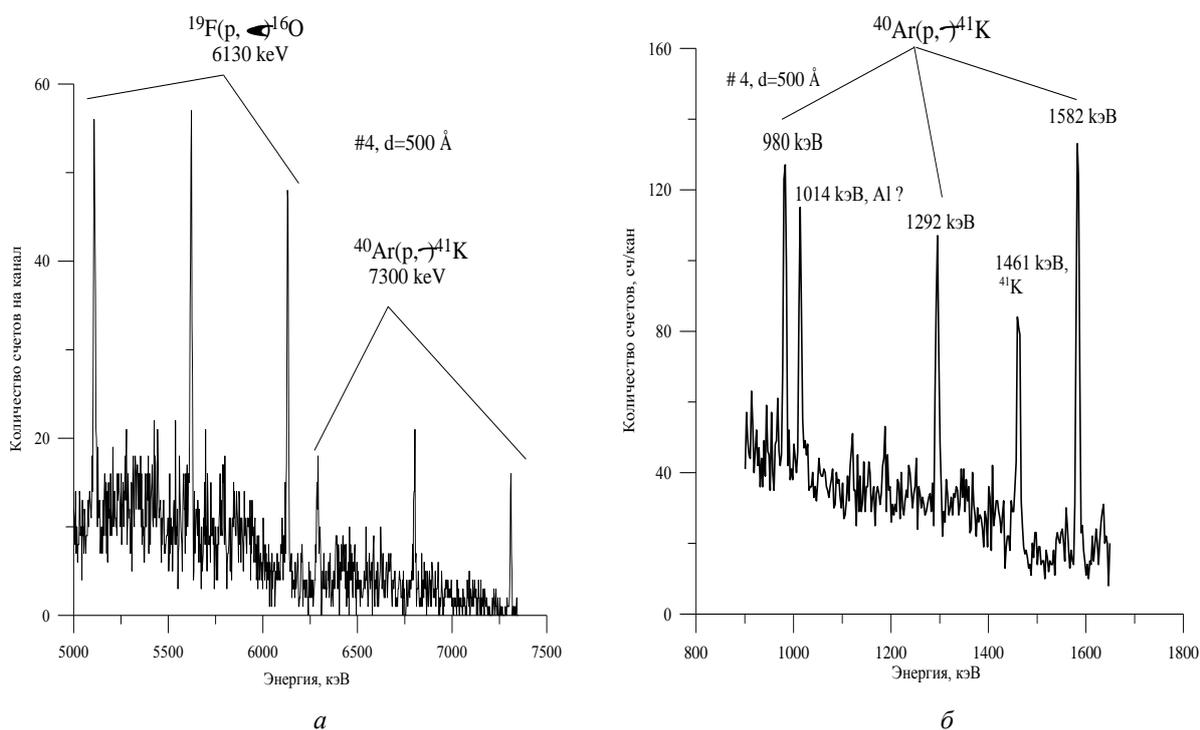


Рис. 3.35. Фрагменты спектра гамма излучения из реакции $^{40}\text{Ar}(p, \gamma)^{41}\text{K}$ на образец сплава Zr-1\%Nb при $E_p=1110$ кэВ. а) – высокие энергии, б) – низкие энергии

При энергиях протонов в диапазоне 340...1140 кэВ в результате реакции $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$ возникает γ -излучение с энергиями 6,13, 6,92 и 7,12 МэВ.

На рис. 3.35 (а) показана высокоэнергетичная часть гамма спектра образца *Zr*, содержащего фтор и аргон, снятого *Ge(Li)* детектором. В спектре присутствуют линии соответствующие основной энергии, а также пики одно- и двукратного вылета. Интенсивность зарегистрированного гамма-излучения ядра ^{16}O заметно выше интенсивности гамма излучения ядра ^{41}K в этом энергетическом диапазоне. Поэтому при использовании *NaI(Tl)* детектора, имеющего типичное разрешение на уровне 10%, невозможно уверенно разделить и идентифицировать гамма линии, возникающие в реакциях на ядрах аргона и фтора.

В поисках альтернативного способа определения профиля аргона для каждого из четырех резонансов 1086,5, 1101,8, 1108,4 и 1118,7 кэВ были измерены спектры γ -излучения. В результате было установлено, что целесообразно использовать гамма-излучение с энергией 1582 кэВ, испускаемое при переходе из возбужденного в основное состояние ядра ^{41}K , соответствующего резонансу с энергией протонов $E_R=1101,8$ кэВ.

На рис. 3.36 (б) показан фрагмент низкоэнергетичной части измеренного *Ge(Li)* детектором спектра γ -излучения от содержащего аргон объекта.

При выборе резонанса с энергией 1101,8 кэВ произведенный расчет показал, что возможный вклад ближайшего резонанса в циркониевой матрице со стороны низких энергий соответствует глубине около 2500 Å, со стороны высоких энергий – 1200 Å. Для учета возможного вклада «фонового» гамма-излучения от более низкоэнергетичных резонансов для каждого исследуемого образца был измерен спектр γ -излучения при энергии $E_p=1106$ кэВ $<E_R$. Сумма счетов, определенная для этого «фонового измерения», затем вычиталась из суммы счетов для этого же участка каждого из спектров, соответствующих различным глубинам в диапазоне от 0 до 1000 Å. Такой подход позволил повысить статистическую точность измерений.

Для каждого из исследуемых образцов была проведена серия измерений при 20 значениях энергии протонов, что соответствовало расположению необходимого резонанса на глубине от 50 Å до 1000 Å. Ток пучка протонов при проведении измерений составлял 2,4 мкА, спектры измерялись до накопления заряда на мишени в 3000 мкКл. Для изучения возможного изменения содержания аргона в образцах под влиянием длительного облучения, выполнена серия измерений на одном из образцов при одинаковой энергии протонов, в которой накапливаемый заряд изменялся от 3000 до 15000 мкКл. В результате проведенных измерений не было обнаружено зависимости содержания аргона в анализируемом объекте от длительности облучения его протонами.

Интегральная доза имплантированного в исследованные образцы Ar была определена из спектров рентгеновского излучения K-серии атомов Ar. При построении калибровочной кривой для количественного определения содержания аргона в цирконии были использованы рентгеновские спектры K-серии атомов P, Cl, K и Ca из мишеней состава KCl и Ca₃(PO₄)₂ – в тех же экспериментальных условиях, что и исследуемые образцы: E_p=500 кэВ, поглотитель рентгеновского излучения из фольги Al толщиной 7 мкм, Q=60 мкКл. Вычисленные интегральные дозы имплантированных ионов (D_{Ar}) аргона для каждого исследованного образца приведены в табл. 3.7. Полученные величины хорошо согласуются с предварительными оценками в процессе имплантации.

На рис. 3.36 показаны экспериментальные профили имплантированного Ar, дающие представление об особенностях распределения аргона в зависимости от расстояния от поверхности образцов циркония и сплава Zr-1%Nb в исходном состоянии, и после деформации ковкой при 77 и 300 К.

Таблица 3.7

Вычисленные интегральные дозы D_{Ar} ионов Ar, ат/см³

Образец	Zr	Zr-1%Nb
---------	----	---------

Исходный	$1,35 \cdot 10^{17}$	$1,40 \cdot 10^{17}$
Модифицированный при $T=300$ К	$1,26 \cdot 10^{17}$	$1,07 \cdot 10^{17}$
Модифицированный при $T=77$ К	$1,37 \cdot 10^{17}$	$1,31 \cdot 10^{17}$

Как видно из рисунка, существует отличие параметров распределения имплантированного Ar в чистом Zr и сплаве $Zr-1\%Nb$ и существенное их изменение в зависимости от условий деформации.

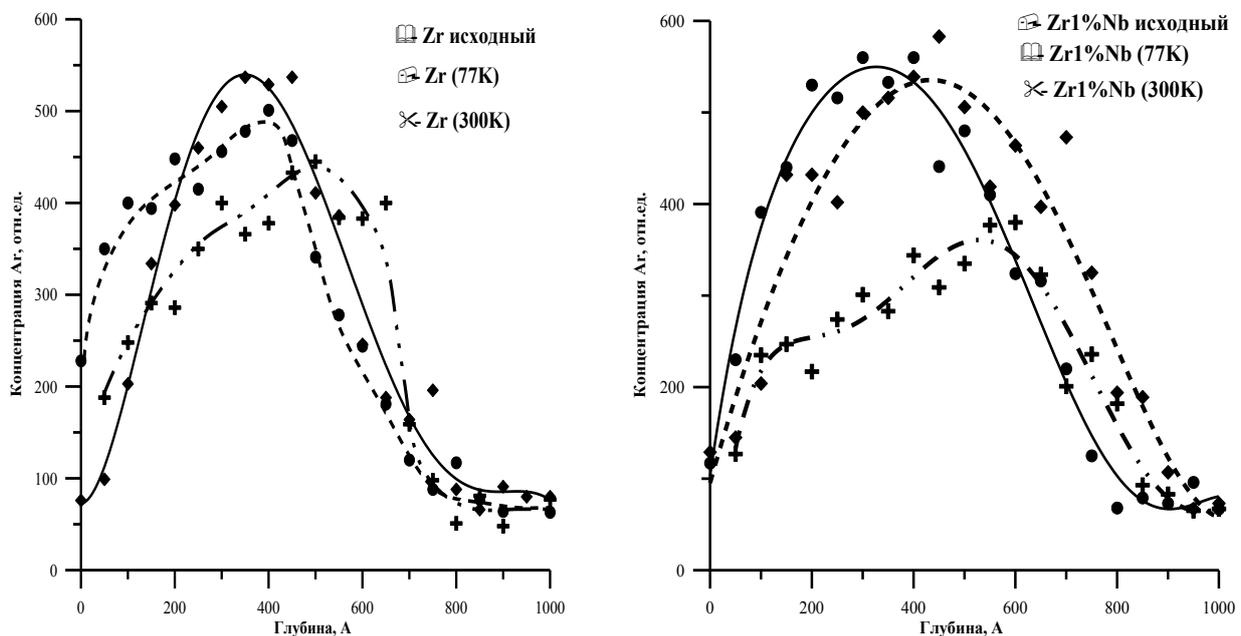


Рис. 3.36. Экспериментальные профили Ar в Zr и $Zr-1\%Nb$

У обоих материалов для структуры с микродвойниками ($T_{деф}=77$ К) деформация приводит к уменьшению максимума распределения в профиле и смещению его на $50-70 \text{ \AA}$ вглубь. Но если в случае $Zr-1\%Nb$ профиль расширяясь ($\sim 150 \text{ \AA}$ на полувысоте) практически параллельно сдвигается в глубину, то у Zr наблюдается значительное искажение формы профиля. При этом видим, что до глубины 200 \AA происходит увеличение концентрации аргона более чем в 2 раза с формированием второго максимума ($\sim 120 \text{ \AA}$) на малой глубине. В образцах, деформированных скольжением (300 К), наблюдается дальнейшее снижение максимума распределения C_{Ar} , более

выраженное (уменьшение почти в два раза) у Zr-1%Nb. При этом они еще сместились в глубину по сравнению с образцами $T_{def}=77$ К. Видно также значительное расширение профилей с образованием почти двугорбой кривой с формированием одного пика в приповерхностной области ~ 150 Å и на значительной глубине ~ 570 Å.

Литература

1. Аналитическая установка для ядерно-физических методов анализа / В. Н. Бондаренко, Л. С. Глазунов, А. В. Гончаров и др. // Научные ведомости. Серия: Физика. — 2001. — № 2(15). — С. 86—92.
2. Рентген-флуоресцентный анализ с возбуждением первичного рентгеновского излучения тяжелыми заряженными частицами / Авраменко Н. А., Ехичев О. И., Левенец В. В. и др. // ВАНТ. Сер.: Общая и ядерная физика. — № 2 (31). — 1985. — С. 86—90.
3. Investigation of F and Ta distribution profiles in W-Ta coatings by a nuclear microprobe / Bondarenko V. N., Goncharov A. V., Kolot V. Ya., Sukhostavets V. I. // Surface Investigation. — 2000. — Vol. 15. — P. 727—732.
4. Channel for ion irradiation of materials at the accelerator «Sokol» / [Glazunov L. S., Goncharov A. V., Zats A. V. et al.] // Problems of Atomic Science and Technology. Series «Nuclear Physics Investigation». — 2006. — № 2 (46). — С. 184—186.
5. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин // под. ред. проф. Я. С. Уманского. — М. : Физмат, 1961. — 865 с.
6. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей / Р. Джеймс. — М. : ИЛ. — 1950. — 572 с.
7. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А. А. Конкин. — М. : Химия, 1974. — 376 с.
8. Berdikov V. V. Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis with pyrographite crystals and small X-ray tubes / V. V. Berdikov, O. I. Grogov'ev, B. S. Iokhin // Journal Radioanalytical Chemistry. — 1980. — № 58. — P. 123—131.

9. Proton induced X-ray emission as a tool for trace element analysis / [Folkmann F., Gaarde C., Huus T., Kemp K.] // Nuclear Instruments and Methods. — 1974. — № 116. — P. 487—499.
10. Tadia T. External microbeam PIGE study of Li and F distribution in PVdF/HFP electrolyte gel polymer for lithium battery application / T. Tadia, M. Jakia, C. Capigliab // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. — 2000. — B. 161–163. — P. 614—618.
11. Del Carmine P. The external PIXE setup for the analysis of manuscripts at the Florence University / P. Del Carmine, F. Lucarelli, P. A. Mandò // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. — 1993. — B. 75. — Iss.1–4. — P. 480—484.
12. Sommer F. PIXE analysis of cystic fibrosis sweat samples with an external proton beam / F. Sommer, B. Massonet // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. — 1987. — B. 22. — P. 201—204.
13. Mandò P. A. Advantages and limitations of external beams in applications to arts & archeology, geology and environmental problems / P. A. Mandò // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. — 1994. — B. 85. — P. 815—823.
14. Raith B. PIXE analysis by means of an external proton beam / B. Raith, A. Stratmann, H. R. Wilde // Nuclear Instruments and Methods. — 1981. — № 181. — P. 199—204.
15. Гусева М. И. Ионная имплантация в металлы / М. И. Гусева // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1982. — № 4. — С. 27—50.
16. Рудольф В. Определение поверхностных примесей с помощью ядерных резонансных реакций // В. Рудольф, К. Бауэр // Физика элементарных частиц и атомного ядра. — 1987. — Т. 18. — Вып. 4. — С. 822—877.
17. Щур А. А. Неразрушающий анализ элементного состава поверхностного слоя изделий ядерно-физическими методами / А. А. Щур, В. В. Левенец, В. А. Запорожченко // Современные приборы, материалы и технологии для технической диагностики и неразрушающего контроля промышленного оборудо-

вания: международная научно-техническая конференция : сб. научных трудов. — Харьков, 1998. — С. 71—76.

18. Meyer M. A. Energy levels of ^{28}Si / M. A. Meyer, I. Venter, D. Reitmann // Nuclear Physics. — 1975. — A250. — P. 235—256.

19. Belous V. A. The effect of argon ion implantation on the corrosion resistance of zirconium / V. A. Belous, G. L. Nosov // XVIII-th International Symposium "ISDEIV": proceedings. — Eindhoven(The Netherlands), 1998. — P.634—636.

20. Neklyudov I. M. Effect of cryogenic forging on the evolution of titanium texture / I. M. Neklyudov, V. M. Azhazha, V. I. Sokolenko // Вопросы материаловедения. — 2007. — №. 4. — С. 174—179.

21. Аксенов И. И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы / И. И. Аксенов. — Харьков : НИЦ ХФТИ, 2005. — 212 с.

22. Switkowski Z. E. Depth profiling of implanted neon with resonant nuclear reactions / Z. E. Switkowski, J. C. Overey, Wu Shiu-Chin // Journal of Nuclear Materials. — 1978. — Vol. 78. — P. 64—76.

23. Deconnick G. High resolution depth profiling of F, Ne and Na in materials / G. Deconnick, B. Van Oystaeyen // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. — 1983. — V. 218. — P. 165—170.

24. Brostrom K. J. Gamma-rays from proton bombardment of separated argon isotopes / K. J. Brostrom, T. Huus, J. Koch // Nature. — 1948. — V. 162. — P. 695—696.