

**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

	ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1.	ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА	7
§ 1.1.	Мгновенные ЯФМА	7
§ 1.2.	Метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР)	9
§ 1.3.	Метод мгновенных ядерных реакций (МЯР)	14
§ 1.4.	Метод характеристического рентгеновского излучения (ХРИ)	19
§ 1.5.	Метод вторичного рентгеновского излучения (РХХ)	24
§ 1.6.	Метод ядер отдачи (ЯО)	27
§ 1.7.	Ядерная микроскопия (ядерный микрозонд). Исследование пространственного распределения элементов	31
§ 1.8.	ЯФМА на выведенном в атмосферу пучке	33
§ 1.9.	Активационный анализ	34
§ 1.10.	Нейтронно-активационный анализ	36
§ 1.11.	Активационный анализ на заряженных частицах	40
§ 1.12.	Фотоактивационный анализ	45
§ 1.13.	Совместное использование методов	48
	Литература	54

ВВЕДЕНИЕ

Материаловедение развивается в пространстве высоких технологий в условиях все более возрастающих жестких требований к эксплуатационным характеристикам конструкционных и топливных материалов атомной техники с минимизацией временного промежутка между разработкой нового материала и его использованием в ядерной энергетике. Поэтому особое значение и ценность приобретают ядерно-физические методы исследований, позволяющие выбрать наиболее перспективные направления научно-технических разработок на основе анализа экспериментальных данных о ранних стадиях образования, формирования и эволюции радиационных дефектов и комплексов дефектов.

Ядерно-физические методы анализа (ЯФМА) вещества основаны на взаимодействии пучка возбуждающего излучения (ионы, нейтроны, гамма кванты) с атомами и ядрами атомов элементов исследуемого вещества и регистрации вторичных излучений, возникающих в процессе этого взаимодействия. В зависимости от технологии проведения анализа ЯФМА делятся на мгновенные и активационные методы. Активационные методы анализа основаны на регистрации излучений радионуклидов, возникающих в процессе облучения образца, когда процесс облучения завершен. При проведении анализа мгновенными методами процесс облучения и регистрации вторичных излучений происходит одновременно.

В настоящее время арсенал ЯФМА имеет много разновидностей, определяемых как типом возбуждающего излучения, так и типом вторичного излучения и способом его регистрации. Каждый из методов обладает рядом возможностей и недостатков, которые определяют сферу его применения.

Ядерно-физические методы базируются на сверхтонких взаимодействиях в твердых телах. Сверхтонкие взаимодействия (СТВ) – это взаимодействия ядерной подсистемы с электронной подсистемой в конденсированных средах.

Экспериментальная регистрация и изучение сверхтонких взаимодействий в твердых телах производится с помощью ядерно-физических методов. К ядерно-физическим методам относятся ядерный гамма-резонанс (ЯГР, или эффект Мессбауэра), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), метод возмущенных угловых корреляций (ВУК), метод электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА), метод ориентированных ядер (ОЯ) и ряд других. Методы изучения СТВ являются достоверными источниками информации о следующих характеристиках твердых тел:

- ◆ спиновая и электронная плотности в твердых телах;
- ◆ локальное окружение ядер-зондов;
- ◆ динамика кристаллической решетки;
- ◆ структурные и фазовые превращения в конденсированных средах;
- ◆ диффузионные и миграционные процессы в условиях внешних воздействий (облучение, коррозия, давление и т. п.);
- ◆ магнитные явления в твердых телах.

Экспериментальные методы регистрации СТВ, в частности ядерный гамма-резонанс, широко применяются при решении многих проблем и задач физики твердого тела и физического материаловедения, проблем физики радиационных повреждений и реакторного материаловедения.

Значительный научный и прикладной интерес вызывает изучение СТВ в конструкционных материалах ядерной энергетики в связи с проблемой повышения радиационной и коррозионной стойкости материалов, таких как сплавы циркония, ванадия, железа и никеля, аустенитные и ферритные коррозионно-стойкие стали, керамические и неорганические материалы.

Регистрация СТВ в облученных материалах за счет высокой чувствительности к локальному ближайшему окружению ядер-зондов позволяет идентифицировать дефекты и комплексы дефектов более надежно и однозначно по сравнению с другими методами, изучить радиационно-стимулированные

процессы изменения структурно-фазового состояния материалов, определить термодинамические и электронные параметры радиационных дефектов и мелких комплексов.

Настоящее пособие посвящено введению в основы ЯФМА, описанию методов регистрации СТВ и рассмотрению основных принципов применения ядерно-физических методов в материаловедении.

В главе 1 приведены фундаментальные основные сведения относящиеся к мгновенным и активационным методам ядерно-физического элементного анализа.

В главе 2 описываются экспериментальные основы регистрации сверхтонких взаимодействий в твердых телах с применением ядерно-физических методов.

В главе 3 описано экспериментальное оборудование, основные схемы регистрации первичного и вторичного излучения, усовершенствованные методики проведения ядерно-физического анализа.

В главе 4 рассмотрены основы ядерно-физического металловедения сталей с помощью ядерного гамма-резонанса (эффекта Мессбауэра). Приведены результаты исследования сверхтонких взаимодействий и фазовых превращений в аустенитных коррозионностойких сталях, подвергнутых комплексной термомеханической обработке, облучению, сварке и коррозии.

В главе 5 изложены основы ядерно-физического металловедения сплавов циркония с помощью одного из уникальных ядерно-физических методов: ядерного гамма - резонанса (эффекта Мессбауэра). Приведены результаты ядерно-физического исследования сверхтонких взаимодействий и фазовых превращений в сплавах циркония, подвергнутых комплексной термомеханической обработке, облучению и коррозии.

Пособие предназначено для углубленного изучения методов анализа твердых тел по программам специальностей «Прикладная физика», «Физика» в рамках спецкурсов «Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах», «Физика и техника имплантации», «Физика твердого тела».

ГЛАВА 1. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ И АКТИВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

§ 1.1. Мгновенные ЯФМА

В мгновенных методах анализа в виде возбуждающего излучения используются пучки протонов, ионов гелия, кислорода и т.д. с энергиями более сотен кэВ, которые взаимодействуют с атомами и ядрами атомов вещества с образованием заряженных частиц, рентгеновского и гамма излучений. Время такого взаимодействия не превышает 10^{-8} сек.

Наиболее важные взаимодействия между налетающими частицами и атомами представляются следующими:

- ионизация внутренних электронных оболочек атомов с возбуждением характеристического рентгеновского излучения;
- резерфордовское рассеяние в кулоновском поле ядра мишени;
- упругое рассеяние между двумя ядрами в результате ядерного взаимодействия;
- ядерные реакции с эмиссией гамма излучения или заряженных частиц.

Каждый из этих процессов лежит в основе одного метода анализа. На регистрации характеристического рентгеновского излучения (х.р.и.) основывается метод ХРИ (английский аналог PIXE – particle induced x-ray emission); регистрации рассеянных под большими углами падающих частиц – метод резерфордовского обратного рассеяния POP (BRS – Rutherford backscattering); регистрации гамма лучей и заряженных частиц из ядерных реакций в общем случае – метод ядерных реакций МЯР (NRA – nuclear reaction analysis), в варианте гамма излучения – метод мгновенного излучения из ядерных реакций МИЯР (PIGE – particle induced γ emission); регистрации

выбитых из образца ядер отдачи – метод ЯО (ERDA – elastic recoil detection analysis).

На рис. 1.1 приведена качественная схема взаимодействия налетающих частиц с анализируемым образцом.

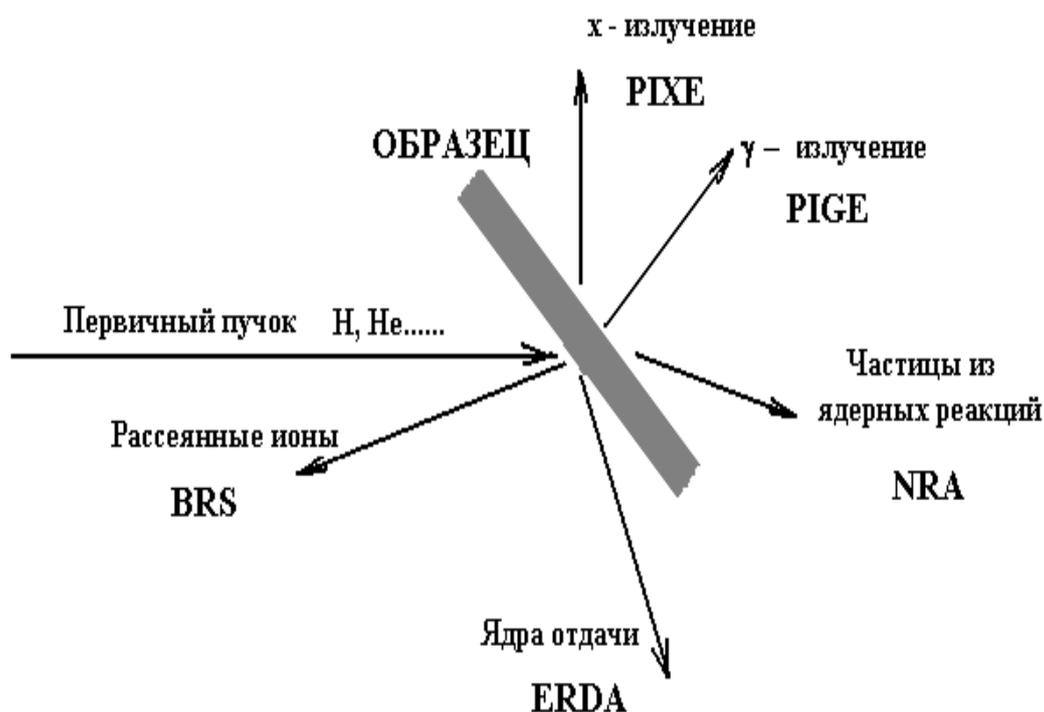


Рис. 1.1. Ядерно-физические методы анализа вещества

Мгновенные ЯФМА относятся к неразрушающим методам анализа и контроля и позволяют без разрушения анализируемого образца определять:

- элементный состав;
- изотопный состав;
- профили концентраций;
- толщины и состав покрытий, пленок;
- структурный состав;

- локальное распределение элементов;
- пространственное распределение элементов.

Из-за высоких тормозных потерь налетающих (и вторичных) частиц толщина анализируемого слоя в зависимости от энергии частиц и свойств мишени не превышает 10–50 мкм.

Работы по ЯФМА ведутся достаточно давно. В 50–60 гг. прошлого столетия были опубликованы первые работы по РОР и МИЯР, в 70 г. – по ХРИ. Однако и в настоящее время выполняются исследования по улучшению понимания процессов ион-атомных взаимодействий, расширению и валидации банка данных, выработке оптимальных условий проведения анализа.

ЯФМА широко используются в различных областях науки и производства.

В настоящее время определен круг аналитических задач, где ЯФМА имеют доминирующее положение. Кроме этого, ядерно-физические методы позволяют изучать процессы окисления, диффузию, имплантационные профили, механизмы роста тонких слоев, загрязнения приповерхностных слоев при различных обработках, местоположение атомов примесей в решетке, поверхностные реакции и т.д., что представляет интерес для физики твердого тела, физики металлов и сплавов, физики радиационных повреждений, полупроводниковой техники и микроэлектроники.

§ 1.2. Метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР)

Метод РОР базируется на облучении образца пучком моноэнергетичных частиц с высокой энергией и регистрации упруго рассеянных налетающих частиц под большими углами. При этом энергия рассеянной частицы зависит от массы рассеивающего атома и глубины, на которой произошло рассеяние. С учетом закона сохранения энергии и импульса конечная энергия частицы, рассеянной с поверхности, в лабораторной системе координат равна

$$E_2 = K_2 E_1 = \left[\frac{[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2 \cdot E_1, \quad (1.1)$$

где K_2 – кинематический фактор, E_1 , E_2 – начальная и конечная энергия частицы, соответственно; M_1 , M_2 – массы налетающей частицы и атома мишени, соответственно; θ – угол рассеяния. Видно, что кинематический фактор зависит только от отношения масс частицы и атома мишени и угла рассеяния. Наибольшее значение K_2 имеет при $\theta=180^\circ$. На рис. 1.2 приведены кинематические факторы для ряда частиц.

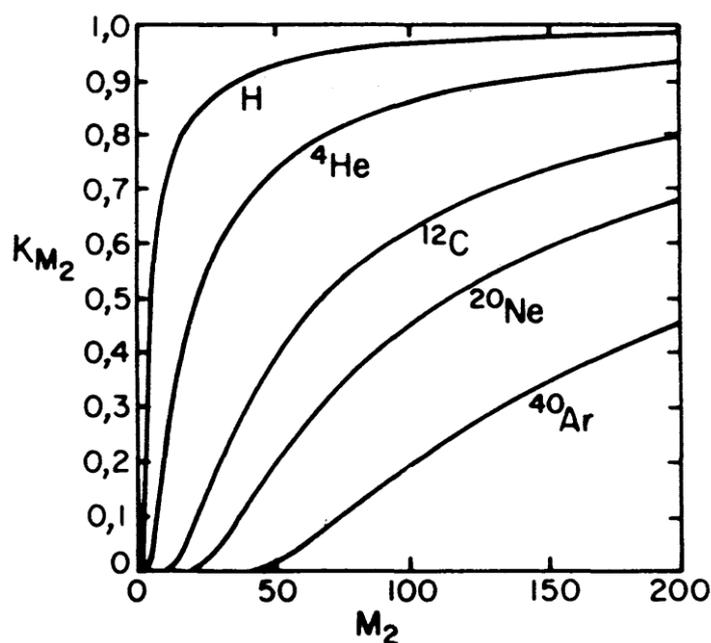


Рис. 1.2. Зависимость кинематического фактора для ^1H , ^4He , ^{12}C , ^{20}Ne , ^{40}Ar от массы атомов мишени при угле рассеяния $\theta=170^\circ$

Количество N_i зарегистрированных частиц, рассеянных атомами i -го элемента определяется выражением

$$N_i = IN_{0i}\Omega\sigma_i, \quad (1.2)$$

где I – количество упавших на мишень частиц, N_{0i} – содержание атомов i -го элемента, Ω – телесный угол детектора, σ_i – сечение рассеяния. При определенных условиях эксперимента величина выхода N_i пропорциональна сечению. Для столкновений, когда частица подходит к ядру на расстояние меньше радиуса внутренних оболочек атома, для сечения рассеяния справедлива формула Резерфорда

$$\sigma_i = \left(\frac{Z_1 Z_i e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{[1 - ((M_1/M_i) \sin \theta)^2]^{1/2} + \cos \theta}{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2}} \quad (1.3)$$

Влияние экранировки электронами ядра атома мишени может быть учтено в первом порядке ведением поправочного коэффициента к сечению рассеяния в формуле (1.3)

$$\sigma_{экс} = \sigma(\theta)\Delta F, \quad (1.4)$$

где $F = (1 - 0,049Z_1Z_2^{4/3}/E)$ (E измеряется в электронвольтах). Когда расстояние наибольшего сближения налетающей частицы и ядра становится сравнимым с радиусом ядра возможно отклонение от формулы (1.3) вследствие ядерного взаимодействия. Учет ядерных взаимодействий не дает больших поправок в диапазоне энергий до нескольких МэВ. Однако, существуют исключения, например, резонансное рассеяние ${}^4\text{He}$ с энергией 3.04 МэВ на атомах ${}^{16}\text{O}$.

При прохождении через вещество заряженная частица теряет энергию. Потери энергии прямо пропорциональны толщине вещества, пройденного ионом. Исходя из этого, энергетическому спектру рассеянных частиц можно однозначно сопоставить шкалу глубин. Тогда ширина ΔE энергетического спектра частиц, рассеянных веществом с толщиной t , равна

$$\Delta E = \left(K \frac{dE}{dX} \Big|_{\text{вх}} + \frac{1}{|\cos\theta|} \frac{dE}{dX} \Big|_{\text{вых}} \right) \Delta t = [S] \Delta t \quad (1.5)$$

где S – фактор энергетических потерь, $dE/dX|_{\text{вх}}$, $dE/dX|_{\text{вых}}$ – скорость потерь энергии частицей на начальном участке пути и после рассеяния. Предположение о постоянстве значений скорости потерь энергии вдоль всей траектории движения приводит к линейному соотношению между шириной ΔE и глубиной, на которой происходит рассеяние. На рис. 1.3 приведен спектр обратного рассеяния ${}^4\text{He}$ с энергией 3 МэВ от алюминиевой пленки толщиной 4 мкм, покрытой с обеих сторон золотом.

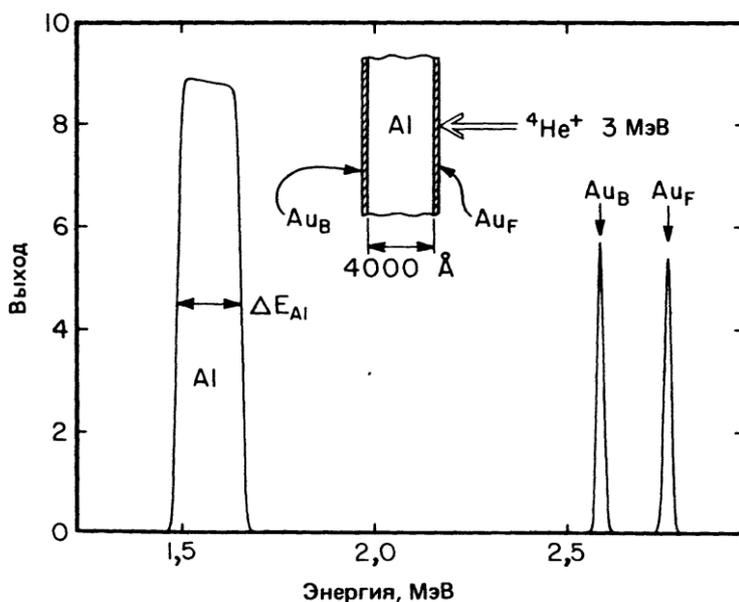


Рис. 1.3. Спектр обратного рассеяния ионов ${}^4\text{He}^+$ с энергией 3.0 МэВ от алюминиевой пленки, покрытой с обеих сторон золотом ($\theta=170^\circ$)

Разрешение метода РОР по глубине определяется из выражения:

$$\Delta t = \frac{\Delta E}{[S]} \approx \frac{\sqrt{\Delta E_{дет}^2 + \Delta E_{см}^2 + \Delta E_{уск}^2}}{[S]}, \quad (1.6)$$

где $\Delta E_{дет}$ – энергетическое разрешение детектора; $\Delta E_{см}$ – энергетический страгглинг; $\Delta E_{уск}$ – энергетическое разрешение ускорителя. На малых глубинах и для мишеней с малым Z основной вклад в Δt дает энергетическое разрешение детектора. На больших глубинах и для тяжелых мишеней вклад от страгглинга и энергетического разрешения детектора могут быть соизмеримыми. Разрешение по глубине метода РОР зависит от конкретной ситуации налетающий ион-мишень, но в общем случае равняется нескольким нанометрам.

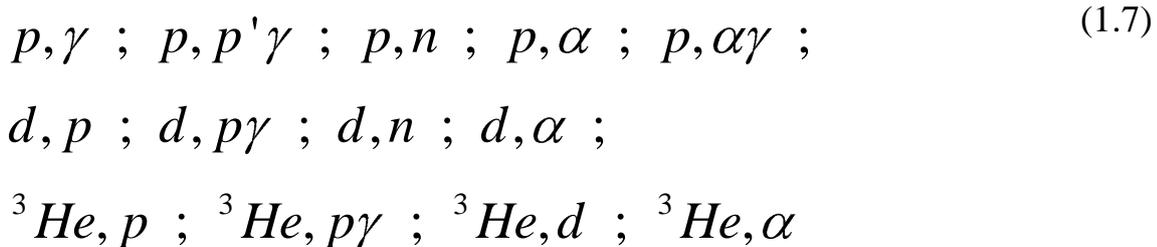
Регистрация рассеянных ионов осуществляется в большинстве экспериментов Si поверхностно-барьерными детекторами с энергетическим разрешением 12–20 кэВ. Для улучшения разрешения по глубине могут применяться магнитные и электростатические спектрометры.

Метод РОР может использоваться для измерения толщины покрытий, пленок или распределения элементов по глубине образца; для определения концентрации элементов (иногда возможно и изотопов) с пределами обнаружения на уровне а.р.р.м. Для решения большинства аналитических задач с оптимальным разрешением по массам и глубине является применение ионов ${}^4\text{He}$ с энергией на уровне 2 МэВ и углом регистрации около 170° .

Типичная погрешность метода при определении элементного анализа поверхностей и исследования структуры равняется 1–3%.

§ 1.3. Метод мгновенных ядерных реакций (МЯР)

Когда энергия налетающих частиц превышает кулоновский барьер, становится возможным протекание ядерных реакций с испусканием заряженных частиц, гамма квантов или нейтронов. Если радиоактивность в процессе такого взаимодействия регистрируется впоследствии, то такие методы относятся к активационным методам анализа (НАА, ГАА, ЗЧАА). Если регистрация продуктов ядерных реакций происходит в процессе облучения исследуемого вещества, то такие методы относятся к мгновенным методам анализа МЯР (МИЯР). Наиболее общими и часто используемыми в МЯР являются реакции типа (1.7).



Механизм протекания ядерных реакций очень сложен и обычно ядерные реакции указанного типа с протонами и ионами ${}^3\text{He}$ идут через стадию составного ядра. Сечения реакций имеют сложный характер с множеством резонансов. Однако с увеличением энергии плотность возбужденных состояний быстро возрастает, резонансы перекрываются, и образуется область непрерывная зависимость сечения от энергии. Возможен также механизм прямого взаимодействия, когда налетающая частица взаимодействует с одним или двумя нуклонами в ядре. При таком типе реакций сечение слабо зависит от энергии, и в нем отсутствуют узкие резонансы. Обе модели представляют экстремальные ситуации. В действительности происходит взаимовлияние разных механизмов реакции. На рис. 1.4 показаны типичные зависимости сечения от энергии налетающих частиц для разных типов ядерных реакций. Видно, что они сильно разнятся и очень характерны для разных элементов и их

изотопов, и в этом заключается очень высокая избирательная способность метода ядерных реакций.

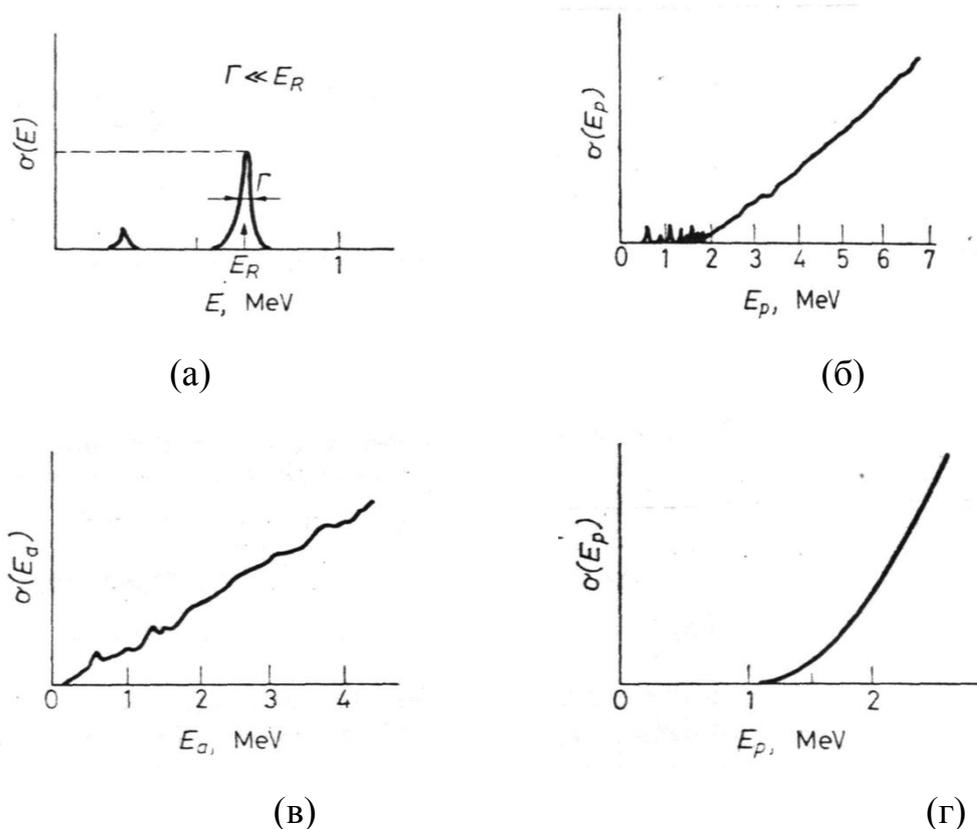


Рис. 1.4. Типичные кривые сечений ядерных реакций: а) изолированный резонанс в сечении ядерной реакции; б) сечение возбуждения для ядерных реакций на легких ядрах с возбуждением протонами; в) сечение возбуждения для d , ${}^3\text{H}$, ${}^4\text{He}$; г) сечение кулоновского возбуждения для протонов на тяжелых ядрах

Типичные энергии налетающих частиц для метода ядерных реакций составляют 2–4 МэВ. Тогда из-за высокого кулоновского барьера сечение реакций на тяжелых элементах для частиц с такими энергиями становится малым и поэтому метод МЯР используют, как правило, для определения элементов с $Z < 20$.

Метод МЯР применяется для определения элементного (изотопного) состава вещества, толщины и состава пленок, покрытий, а также для анализа профилей концентраций изотопов (элементов) в поверхностных слоях. При использовании реакций с вылетом и регистрацией вторичной частицы техника анализа подобна таковой в методе РОР. При этом необходимо учитывать

отличие тормозных способностей налетающей и регистрируемой частиц и угловое распределение продуктов реакции.

Символически ядерную реакцию можно записать в виде

$$a + A = B + b \pm Q, \quad (1.8)$$

где a – налетающая частица, A – ядро-мишень, b – испущенное излучение в виде частицы или гамма кванта, B – ядро-остаток, Q – высвободившаяся или поглощенная энергия при протекании реакции, представляет собой разность между полной энергией взаимодействующей системы в состоянии покоя до реакции и после.

Энергия конечной частицы b для реакций типа (p, γ) зависит от энергии налетающей частицы a , угла регистрации γ , масс частиц до реакции m_a, m_A и после m_b, m_B и значения реакции Q и определяется формулой

$$E_b = \frac{m_a m_b E_1}{(m_b + m_B)^2} \left(\cos^2 \theta \pm \left[\cos^2 \theta + \frac{m_B (m_B + m_b)}{m_a m_b} \left(\frac{Q}{E_a} + 1 - \frac{m_A}{m_B} \right) \right]^{1/2} \right)^2, \quad (1.9)$$

В случае образования гамма лучей для сечения $\sigma(E_1)$ и гомогенного образца концентрация может быть определена из измерения выхода $Y(E_0)$

$$Y(E_0) = K p_1 c \int_0^{E_0} \frac{\sigma(E_1) d(E_1)}{S(E_1)}, \quad (1.10)$$

где K – коэффициент, c – концентрация, p_1 – относительное содержание изотопа в естественном составе.

Если сечение имеет узкие резонансы, то возможно определение профиля концентраций $c(x)$ из измерения выхода реакции в интервале энергий падающих частиц

$$Y(E_0) = K \frac{cp_1 \Gamma \sigma(E_r)}{S(E_r)} \left(\tan^{-1} \frac{2(E_1 - E_r)}{\Gamma} \right)_{E_0 - \Delta E}^{E_0}, \quad (1.11)$$

где $\sigma(E_r)$ – сечение реакции в резонансе, Γ – ширина резонанса, $S(E_r)$ – тормозные потери в интервале энергий резонанса. На рис. 1.5 показана энергетическая зависимость сечения для двух реакций $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ и $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$, которые широко используются для анализа содержания азота и фтора в веществе и их распределения в поверхностных слоях твердых тел, пленок, покрытий.

Для образцов с толщиной большей, чем пробег частиц и гомогенной концентрацией элемента, концентрация в образце $C_{обр}$ с учетом концентрации в стандарте $C_{см}$ может быть определена из формулы (поглощение гамма излучения не учитывается)

$$C_{обр} = C_{см} \frac{S_{обр} Y_{обр}}{S_{см} Y_{см}}, \quad (1.12)$$

где $S_{обр}, S_{см}$ – тормозные потери в образце и стандарте, $Y_{обр}, Y_{см}$ – выход гамма излучения из образца и стандарта.

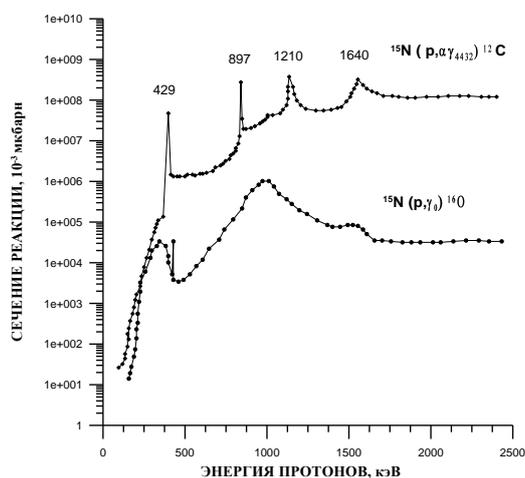


Рис. 1.5. Сечение реакции (p, αγ) с характерной формой на изотопе азота ^{15}N

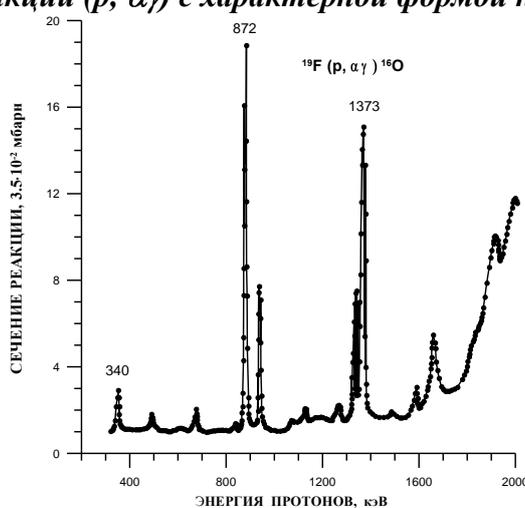


Рис. 1.6. Сечение реакции (p, αγ) с характерной формой на изотопе фтора ^{18}F

Таблица 1.1.

Характерные пределы обнаружения для некоторых реакций

Реакция	Регистрируемое γ-излучение(кэВ)	Предел обнаружения (ppm)
$^7\text{Li} (p, p'\gamma)^7\text{Li}$	468	0,1
$^9\text{Be}(p, \alpha\gamma)^6\text{Li}$	415	900
$^{10}\text{B}(p, \alpha\gamma)^7\text{Be}$	429	1
$^{12}\text{C}(p, \gamma)^{13}\text{N}$	2365	1%
$^{14}\text{N}(p, p'\gamma)^{14}\text{N}$	2313	100
$^{16}\text{O}(p, \gamma)^{17}\text{F}$	495	1%

$^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$	197	0,1
$^{23}\text{Na}(p, p'\gamma)^{23}\text{Na}$	440	1
$^{24}\text{Mg}(p, p'\gamma)^{24}\text{Mg}$	1368	20
$^{27}\text{Al}(p, p'\gamma)^{27}\text{Al}$	1014	6

В зависимости от стоящей конкретной аналитической задачи могут использоваться те или иные изотопы и реакции. Применение любой из них, а также конкретное экспериментальное оборудование, приведет к характерным аналитическим параметрам. В табл. 1.1 показаны отдельные реакции и пределы обнаружения, достижимые при этом.

§ 1.4. Метод характеристического рентгеновского излучения (ХРИ)

В основе метода ХРИ лежит ионизация внутренних оболочек атомов в результате кулоновского взаимодействия между налетающим ионом и электронами на этих оболочках и последующее характеристическое излучение рентгеновских квантов (х.р.и.). При проведении анализа, в основном, используется х.р.и. К и L оболочек. Было развито несколько теорий для оценки сечения этого процесса. Расчеты выполнялись в рамках плосковолнового Борновского приближения (PWBA-plane-wave Born approximation); приближения двойных столкновений (BEA – binary encounter approximation); теории возбужденных стационарных состояний (ECPSSR).

Сечение ионизации К-оболочки $\sigma_{\text{к ион}}$ в PWBA представляется в форме

$$\sigma_{\text{к ион.}}(\text{PWBA}) = \sigma_{0\text{к}} / \theta_{\text{к}} F(\eta_{\text{к}} / \theta_{\text{к}}^2), \quad (1.13)$$

где $\sigma_{0\text{к}} = 8\pi a_0^2 (Z_1/Z_{2\text{к}})^2$; a_0 – борковский радиус; Z_1, Z_2 – заряды налетающей частицы и мишени; $Z_{2\text{к}} = Z_2 - 0,3$ – эффективный заряд ядра с учетом

экранирования по Слэтеру; $\theta_k = U_k / Z_{2k}^2 R$ – энергетический параметр изменяется от 0.6 для легких элементов, до 1.0 для тяжелых (К-оболочка); U_k – энергия связи на К-оболочке; R – постоянная Ридберга; $\eta_k = \left[v_1 / Z_{2k}^2 v_0 \right]$ – параметр скорости частицы; v_1 – скорость налетающей частицы; v_0 – боровская скорость; $F(\eta_k / \theta_k^2)$ – универсальная функция η_k, θ_k , существует в табулированном виде и может быть рассчитана из аналитического выражения.

Сечение ионизации атома в приближении двойных столкновений с водородоподобным распределением электронов по скоростям выражается в виде

$$U^2 \sigma_{кион} = Z_1^2 f E_p / \lambda U, \quad (1.14)$$

где U – энергия ионизации атома, λ – отношение массы протона к массе электрона; E_p – начальная энергия налетающей частицы; $f E_p / \lambda U$ – универсальная функция, подобная $F(\eta_k / \theta_k^2)$.

Лучшее согласие с экспериментальными данными показывают расчеты сечений ионизации внутренних оболочек атома, выполненные в рамках теории ЕСРSSR, которая является модификацией РWBA. Сечение ионизации $\sigma_{ион}$ (где $i = K, L_1, L_2, L_3$ оболочка или подоболочка) для К-оболочки будет иметь вид

$$\sigma_{кион} = C_k \left(\frac{2dq_{0k} \zeta_k}{Z_k (1 + Z_k)} \right) f_k(Z_k) \sigma_k^{PWBA}(\xi_k^R / \zeta_k, \zeta_k \theta_k), \quad (1.15)$$

где

$$f_k(Z_k) = 2^{-9}(8)^{-1} \left[9Z_k - 1 (1+Z_k)^9 + 9Z_k + 1)(1-Z_k)^9 \right],$$

$$Z_k = 1 - \frac{4}{M \zeta_k \theta_k} \left(\frac{\xi_k}{\xi} \right)^2,$$

$$\zeta_k = 1 + \frac{1Z_1}{\theta_k Z_{2k}} \left[g(\xi_k, C_k) - \frac{2}{\theta_k \xi_k^3} I \left(\frac{C_k}{\xi_k} \right) \right].$$

Функция $f_k(Z_k)$ позволяет учесть потери энергии, C_k – фактор, учитывающий кулоновское отклонение, M – изменение массы в системе центра масс, $q_{0k} = U_k / v_1 \hbar$ – минимальный переданный момент, ζ_k – фактор, учитывающий энергию связи и эффект поляризации, $\xi_k = 2\eta_k^{1/2} / \theta_k$, значения других параметров определены в [1].

В практике анализа для расчета сечений ионизации используются полиномиальные выражения, полученные в результате подгонки по экспериментальным данным или параметризацией теоретических расчетов. Одна из наиболее широко используемых баз данных для анализа методом PIXE использует такое выражение

$$\ln \sigma_k U_k^2 = \sum_{j=0}^5 b_j \left[\ln \left(\frac{E_p}{\lambda U_k} \right) \right]^j, \quad (1.16)$$

с помощью которого в диапазоне энергий 0.1–3.5 МэВ можно определить сечение ионизации с отклонением менее 1% от действительных значений.

Выход характеристического рентгеновского излучения из толстого гомогенного образца будет представлен формулой

$$Y_{x.p.u.}^i = \frac{Q\Omega\varepsilon CN_0}{4\pi A} \int_{E_0}^0 \frac{\sigma_{x.p.u.}^i \exp -\mu \cdot x}{S(E)} dE, \quad (1.17)$$

где $\sigma_{x.p.u.}^i = \omega_k \sigma_{\text{кион}}^i \left(\frac{\Gamma_i}{\Gamma_k} \right)$ – сечение возбуждения х.р.и. для i -го пика, ω_k – флуоресцентный выход, $\left(\frac{\Gamma_i}{\Gamma_k} \right)$ – отношение ширины i -го уровня к суммарной ширине k – оболочки, μ – массовый коэффициент поглощения х.р.и., E_0 – начальная энергия частиц, $S(E)$ – тормозные потери, C – концентрация элемента, A – атомный вес элемента, Q – суммарный заряд частиц, упавших на мишень, ε – эффективность детектора, N_0 – число Авагадро, $x = \int_{E_0}^E \frac{\cos(\theta_n) dE}{\cos(\theta_0) S(E)}$, θ_n , θ_0 – угол падения пучка частиц и вылета рентгеновского излучения относительно нормали поверхности мишени.

Для вычислений выходов х.р.и. используются базы данных по различным параметрам, входящим в формулу (1.17). В наиболее широко используемом варианте (программа GUPIX) применяются флуоресцентные выходы, радиационные ширины, коэффициенты поглощения х.р.и., тормозные потери ионов, представленные в [2].

Количественный анализ методом ХРИ может проводиться на тонких и толстых образцах. При определении концентрации могут быть использованы традиционные методы: добавок, внешнего и внутреннего стандарта и т.д. Для более полной реализации аналитических возможностей ХРИ применяется метод N величины. Суть метода состоит в сравнении экспериментально измеренного выхода х.р.и. Y_z с вычисленным, с учетом вторичных

подвозбуждений, по формуле (1.15) Y_z^{pac} и определении концентрации C_z элемента Z из формулы

$$Y_z = NY_z^{pac} C_z Q \varepsilon_z t_z, \quad (1.18)$$

где Y_z^{pac} – рассчитанный выход х.р.и. атома элемента Z на единицу концентрации и на единицу заряда, ε_z – эффективность регистрации рентгеновского излучения от атома элемента Z , t_z – поглощение х.р.и. между мишенью и кристаллом детектора. Величина N определяется в результате калибровки на мишени известного состава. Тщательное изучение эффективности детектора и калибровка на мишенях из чистых элементов ($\geq 99\%$) позволяет получить погрешность анализа 1–3%.

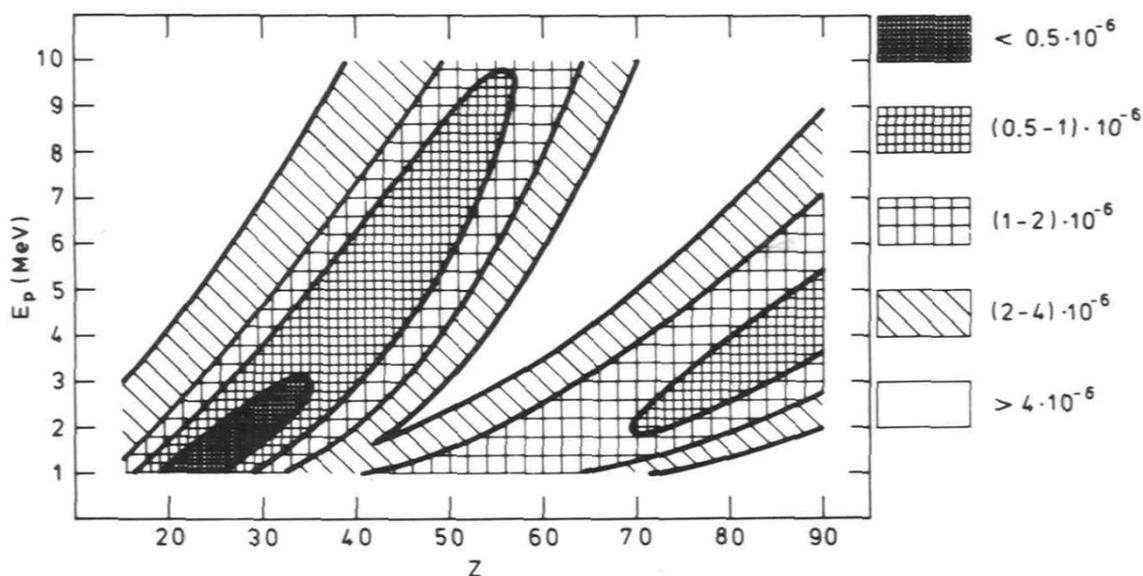


Рис. 1.7. Пределы обнаружения элементов в легкой матрице в зависимости от порядкового номера и энергии протонов

Метод ХРИ применяется для неразрушающего анализа элементного состава мишеней с $Z \geq 6$. Предел обнаружения (ПО) зависит от энергии

налетающих частиц и состава матрицы. На рис. 1.7 приведены расчетные величины ПО в зависимости от энергии протонов и порядкового номера анализируемого элемента в легкой матрице.

Минимальная масса анализируемой мишени 10^{-11} г. Анализируемая толщина 10–30 мкм. Применение ядерного (протонного) микрозонда позволяет получить пространственное разрешение 0,1 мкм. Возможно также определение профилей концентраций на глубинах до 10 мкм с пространственным разрешением 0,5 мкм.

§ 1.5. Метод вторичного рентгеновского излучения (РХХ)

Наличие пучков протонов с энергией в несколько мегаэлектронвольт и током в несколько микроампер делает возможным использование ускорителя в качестве моноэнергетического источника рентгеновского излучения при проведении элементного анализа рентгенфлуоресцентным методом (РХХ). Метод РХХ используется в двух вариантах: вакуумный – когда конвертор и анализируемый объект расположены в вакууме и невакуумный – когда анализируемый объект расположен в атмосфере, а пучок моноэнергетического рентгеновского излучения выводится через фольгу. Во втором варианте возможно усовершенствование, связанное с поляризацией и фокусировкой первичного излучения.

Особый интерес представляет использование подобного метода для определения элементов с близкими значениями порядковых номеров при низких концентрациях в матрице, состоящей преимущественно из элемента с более высоким значением порядкового номера. В работе [3] анализировались растворы на содержание кобальта в присутствии большого количества никеля. В качестве конвертора использовалась медь, при этом излучение K_{α} никеля излучением K серии меди не возбуждается. Такая задача возникает при анализе

анализируемой пробе, под действием первичного рентгеновского излучения мишени-конвертора регистрируется $Si(Li)$ детектором.

Первичное рентгеновское излучение для уменьшения фона от тормозного излучения вторичных электронов отбирается под углом 130° по отношению к направлению пучка ионов. Вторичное рентгеновское излучение регистрируется под углом 90° к первичному, углы между направлениями первичного и вторичного излучения и нормалью к поверхности анализируемого образца составляют 45° . Такой выбор углов позволяет уменьшить фон от рассеянного анализируемым образцом первичного излучения.

На мишени-конверторе в процессе облучения выделяется значительная тепловая энергия – до 100 Вт в объеме $5 \cdot 10^{-5}$ см³. Для предотвращения перегрева мишени-конвертора использовалась система водяного охлаждения мишени. Система охлаждения замкнута, вода изолирована от контакта с проводящими элементами вне камеры.

Выход рентгеновского излучения $Y(E_p)$ в количестве квантов в $\text{с}^{-1}\text{ср}^{-1}$ из толстой одноэлементной мишени, возбуждаемого пучком протонов с энергией E_p , записывается в виде

$$Y(E_p) = I_p \frac{\rho N_A}{A} \frac{1}{4\pi} \omega_k \int_0^{E_p} \frac{\sigma(E) e^{-\mu x(E) \text{tg} \varphi}}{S(E)} dE, \quad (1.19)$$

где I_p – число протонов, падающих на мишень в секунду; ρ , A – плотность и атомный номер мишени; N_A – число Авагадро; ω_k – флуоресцентный выход; $\sigma(E)$ – сечение возбуждения рентгеновского излучения K -серии протонами с энергией E ; μ – коэффициент поглощения излучения с энергией K_α в мишени; $S(E)$ – тормозные потери протонов с энергией E ; φ – угол между осью пучка

протонов и поверхностью мишени; $x(E) = \int_E^{E_p} \frac{dE'}{S(E')}$ – толщина мишени, проходимая протонами с энергией $E_p - E$.

§ 1.6. Метод ядер отдачи (ЯО)

В основе метода ядер отдачи лежит физический принцип идентичный таковому в методе POP. Отличие состоит в том, что в методе ЯО аналитический сигнал получается в результате регистрации ядер, выбитых из поверхностных слоев анализируемого объекта. Регистрация ядер отдачи происходит в переднюю полусферу. Методом ЯО возможно определять практически все элементы вплоть до урана, но используется он в основном для неразрушающего анализа и исследования профиля распределения легких элементов в тяжелой матрице. В диапазоне легких ядер сечение взаимодействия приблизительно зависит только от параметров налетающих ионов и пропорционально Z_1/E^2 (где Z_1 , E заряд и энергия налетающих ионов). Это обстоятельство позволяет определять полные профили для всех присутствующих легких элементов одновременно. Ионы пучка должны быть значительно более массивными по сравнению с выбитыми ядрами и обладать энергией до 100 МэВ

Большой диапазон типов ионов, вылетающих с разных глубин, дают очень сложный спектр. Необходимы определенные усилия для разделения его на индивидуальные компоненты. Существует несколько способов для этого: использование различных поглотителей, dE–E телескопов, масспектрометрия, время пролетная технология или их комбинация.

Использование тормозных фольг в общем случае затрудняют проведение многоэлементного анализа. Кроме того, энергетический страгглинг рассеянных ионов в фольге ухудшает пространственное разрешение метода.

Разрешение по глубине метода ЯО может быть вычислено из формулы

$$\Delta x = \frac{\Delta E}{S_z} \quad (1.20)$$

где

$$S_z = K \frac{S_1(E_0)}{\sin \theta_1} + \frac{S_2(E_2)}{\sin \theta_2}$$

где Δx – разрешение по глубине, ΔE – разброс по энергии, S_1, S_2, E_0, E_2 – тормозные потери и энергии частиц возбуждающего пучка и рассеянных ионов, соответственно, θ_1, θ_2 – углы падения частиц на мишень и регистрации рассеянных, соответственно, K – кинематический фактор, определяемый из отношения E_2/E_0 .

Время пролетная технология с сепарацией по массе рассеянных частиц обладает хорошим разрешением по глубине и используется наиболее часто. При этом одновременное измерение скорости и энергии частицы позволяет определить массу рассеянной частицы. Чаще для возбуждения используется пучок тяжелых ионов. Это позволяет получить лучшее разрешение по глубине, однако, при этом могут быть внесены радиационные повреждения в мишень в процессе облучения. Энергия падающего пучка, а также его угол падения и угол регистрации частиц отдачи влияют на глубину анализа и разрешение по глубине.

Время пролетная система состоит из детектора времени и кремниевого поверхностно-барьерного детектора (или другого, например, газовой ионизационной камеры). Детектор времени включает микроканальные пластины, углеродные фольги и электростатический анализатор. Временное разрешение системы составляет около 1 нс.

Схема времяпролетного спектрометра с детектором в виде газовой ионизационной камеры для реализации метода ЯО показана на рис. 1.9.

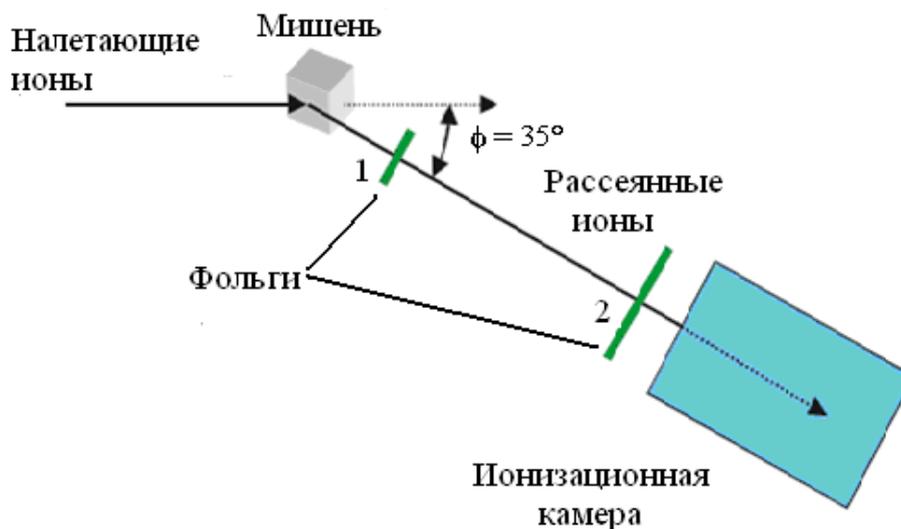


Рис. 1.9. Схема эксперимента метода ЯО

В зависимости от типа регистрируемых частиц регистрация может осуществляться под разными углами. Для осуществления времяпролетной технологии спектрометр содержит две (старт-стоп) алмазоподобные углеродные фольги с толщинами: 1–0,5 мкг/см², 2–3 мкг/см² и сборку из двух микроканальных пластин. Расстояние между фольгами 1 м. Входное окно ионизационной камеры сделано из тонкой Si₃N₄ фольги, что дает возможность проводить измерения даже для тяжелых ионов с энергией менее 1 МэВ. Применением газовой ионизационной камеры позволяет получить энергетическое разрешение 140 кэВ для ионов ¹²⁷I с энергией 1 МэВ. На рис. 1.10. показан типичный спектр ионов отдачи, зарегистрированный спектрометром с времяпролетной системой регистрации частиц.

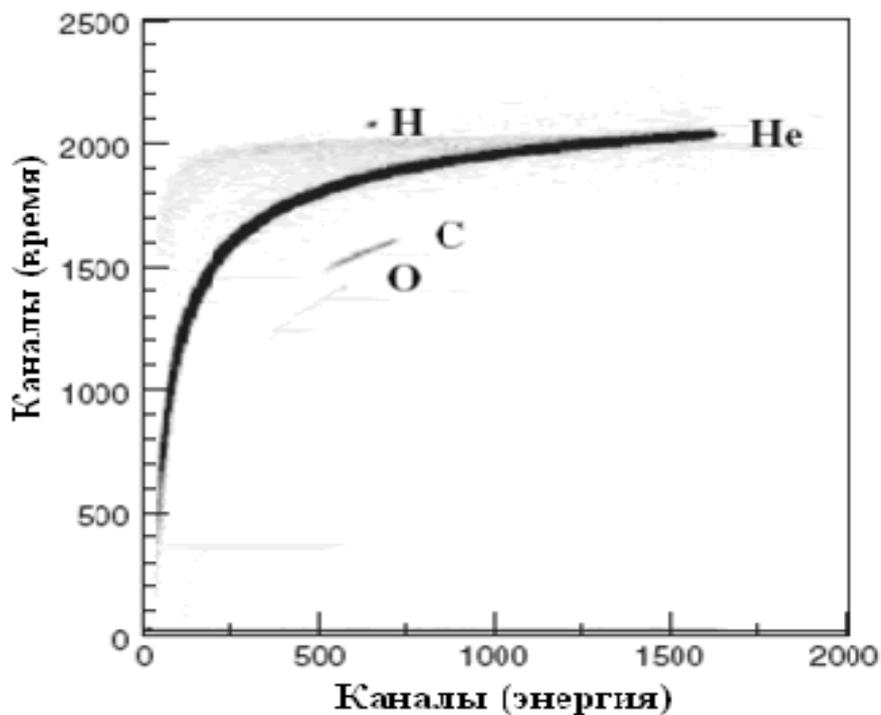


Рис. 1.10. Спектр ионов отдачи в координатах время пролета - энергия. Образец пленка углерода толщиной 95 нм, нанесенная на подложку из кремния. Возбуждение пучком ионов ${}^4\text{He}$ с энергией 5,7 МэВ. Угол облучения 30° , регистрации 10°

На рис. 1.11. показана установка для проведения анализа методом ЯО.

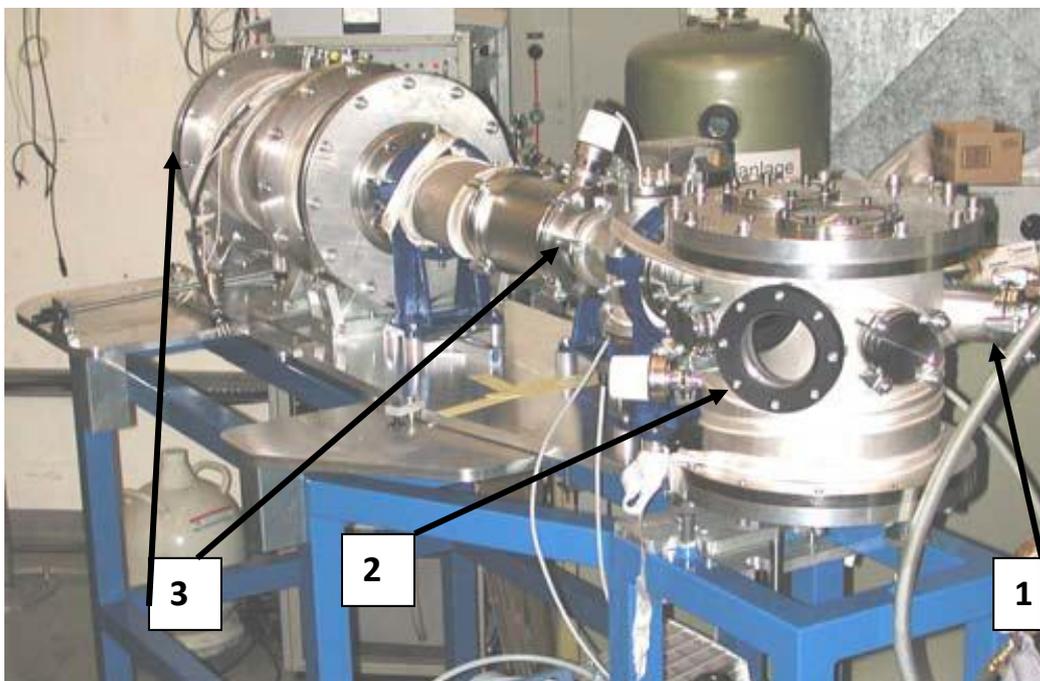


Рис. 1.11. Установка для метода ЯО с времяпролетным анализатором и газовой ионизационной камерой: 1 – вход пучка возбуждения; 2 – камера рассеяния; 3 – времяпролетный анализатор

Метод ЯО является многоэлементным, а анализируемые концентрации находятся в диапазоне от нескольких процентов до $10^{-5}\%$ (зависит от условий облучения и Z). Анализируемая толщина достигает ~ 1 мкм при пространственном разрешении 1–10 нм. Точность определения стехиометрического состава $\sim 1\%$, погрешность определения глубины 5%.

§ 1.7. Ядерная микроскопия (ядерный микрозонд). Исследование пространственного распределения элементов

При проведении определения концентраций элементов в образце большинство аналитических технологий, в том числе и ядерно-физические методы, предполагают равномерное распределение примесей по объему образца. В противном случае необходимо чтобы применяемый метод был чувствителен к неравномерности распределения примеси по глубине.

Ядерно-физические методы в общем случае обладают способностью определять профили распределения элементов в образце. Но метод РОР может быть использован только для регистрации тяжелых элементов в легкой матрице, в противном случае значительный фон не позволит выполнить эту процедуру. Метод ядерных реакций в различных интерпретациях позволяет анализировать легкие элементы, но только отдельные изотопы и в незначительных диапазонах глубин.

В методе ХРИ регистрируется излучение одновременно от нескольких элементов и, в принципе, метод обладает возможностями анализа профилей концентраций. Но, они носят достаточно ограниченный характер, поскольку сечение возбуждения характеристического рентгеновского излучения монотонно спадает в зависимости от энергии ($\sim E_p^4$), кроме того, образующееся излучение поглощается в верхних слоях, в результате более глубокие слои дают меньший вклад в суммарный выход.

Однако, он имеет и определенные преимущества, связанные 1) со значительно большей глубиной анализа, 2) возможностью одновременного определения профилей нескольких элементов. В основу такого анализа могут быть положены варьирование энергии налетающих ионов, изменение угла падения пучка ионов и поверхности мишени, изменение отношения интенсивности линий в мультиплете определяемого элемента.

Кроме возможности определения профиля распределения элемента по глубине ЯФМА обладают способностью к изучению локального распределения элементов. Для этого используется пучок ионов, сфокусированный до размеров 1 мкм и менее.

Высокоэнергетичный пучок ионов может быть сфокусирован с помощью квадрупольных линз до размеров менее 0,1 мкм. Интенсивность пучка ионов при этом достигает 1 нА, что позволяет применять один или комплекс ЯФМА, получая лучшие параметры по пределам обнаружения элементов среди существующих микрозондов. В настоящее время в мире имеется более 60 установок с ядерным микрозондом.

В дополнение к уже используемым на ядерных микрозондах методам исследования, связанным с регистрацией вторичных электронов, упруго рассеянных частиц и продуктов ядерных реакций, развиты новые методы, основанные на эффектах каналирования ионов, детектировании вторичных ионов при просвечивании пучком исследуемого образца и, тем не менее, метод ХРИ является наиболее широко используемой аналитической технологией. При этом во многих случаях метод ХРИ применяется в комбинации с другими ядерно-физическими методами.

Большинство работ с использованием микропучка посвящено изучению двумерного распределения элементов в исследуемом объекте. Однако, начиная с работы Доула и Винга в 1983 г., можно говорить о направлении, связанном с анализом объемного распределения элементов в образце.

Процесс регистрации ионов, пролетевших сквозь образец (толщины до 50 мкм) лежит в основе сканирующей просвечивающей ионной микроскопии. В работе Понтау с коллегами в 1989 г. на пучке протонов с энергией 5 МэВ с разрешением 5 мкм впервые продемонстрирована трехмерная ионнопросвечивающая томография. В 1991 г. этой группой были достигнуты субмикронные разрешения.

Ядерная микроскопия имеет широкие возможности для локального исследования поверхности, тонкопленочных структур, определения радиационно-чувствительных областей в электронных приборах, физических процессов, протекающих на поверхности и т.д.

§ 1.8. ЯФМА на выведенном в атмосферу пучке

Обладая бесспорными достоинствами, ЯФМА имеет и некоторые ограничения, в частности, связанные с необходимостью помещения анализируемого объекта в вакуум. Начиная с 1974 г. развивается направление, использующее при облучении мишени пучок ионов, выведенный в атмосферу.

Диапазон применения ЯФМА последовательно расширяется, например, анализ макросостава исследуемых образцов; анализ объектов в различном агрегатном состоянии; неdestructивный анализ образцов с большими физическими размерами. Около половины всех работ выполняемых с привлечением ядерно-физических методов осуществляются на пучках, выведенных в атмосферу. Они могут быть микрозондами и иметь миллиметровые размеры. Измерения в атмосфере имеют ряд преимуществ по сравнению с вакуумным вариантом – отсутствие пробоподготовки, объекты могут быть любой формы и размера, минимальны воздействия нагрева мишени, накопленного заряда и т.д..

Значительное число действующих установок с выведенным пучком являются установками с выведенным в атмосферу микропучком.

Вывод пучка из вакуумной системы ускорителя осуществляется через фольгу или через маленькое отверстие. Для изготовления фольг широко используются органические пленки из каптона с толщинами в диапазоне от 7,5 мкм до 25 мкм, а также фольги из алюминия, бериллия и некоторых других материалов. Характерные толщины фольг из этих материалов находятся в пределах от одного до нескольких микрон. Радиационные повреждения, образующиеся в фольгах под воздействием пучка приводят к ограниченному сроку их службы. Каптон толщиной 25 мкм выдерживает протонный пучок с энергией 2,5 МэВ и током 150 нА в течение 20–30 ч.

Прохождение пучка через фольгу приводит к двум основным недостаткам: увеличению фона, связанного с возбуждением рентгеновского и гамма-излучения в фольге, и необходимостью частой ее замены.

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.

§ 1.9. Активационный анализ

Активационный анализ – метод определения состава вещества, основанный на активации атомных ядер и исследовании радиоактивного излучения возникающего вследствие изменения нуклонного состава или энергетического состояния ядер. Начало этому направлению в аналитической химии было дано Сиборгом и Левингудом в 1938 г., которые впервые применили пучок дейтронов для определения следов галлия в железе.

Для активации анализируемого объекта могут быть применены нейтроны, гамма-кванты (фотоны), заряженные частицы. Соответственно существуют

методы: нейтронно-активационный (НАА), фотоактивационный (ФАА); активационный анализ на заряженных частицах (ЗЧАА).

Методом АА возможно проведение качественного и количественного анализа. Количество данного радиоактивного изотопа, образующегося в процессе облучения, пропорционально количеству его стабильного предшественника и, поэтому является количественной мерой определения элемента, которому принадлежит стабильный изотоп.

При облучении образца количество радионуклидов A , образовавшихся за счет рассматриваемой реакции в момент завершения облучения, равно

$$A = \frac{cN_A\theta}{M} I\sigma \left(1 - e^{-0.693t_{об}/T} \right) = \frac{cN_A\theta}{M} I\sigma S, \quad (1.21)$$

где c – концентрация определяемого элемента; N_A – число Авагадро; θ – относительное содержание нуклида, вступающего в ядерную реакцию; I – поток активирующих частиц; σ – сечение ядерной реакции; $t_{об}$ – время облучения образца; T – период полураспада; S – фактор накопления, колеблется от 0 (при $t_{об}=0$) до 1 (при $t_{об} \Delta T$). Формула (1.21) справедлива для всех методов АА, но в ЗЧАА она верна в случае тонкой мишени. Для толстой мишени необходимо учитывать зависимость σ от толщины образца. В практике АА, как правило, используют метод внешнего стандарта.

Активационный анализ может проводиться в инструментальном варианте, состоящем в измерении активности облученного образца (без его разрушения) и с радиохимическим выделением необходимого радиоактивного нуклида. Во втором варианте предел определения может быть уменьшен на несколько порядков.

§ 1.10. Нейтронно-активационный анализ

В основе метода НАА лежит активация анализируемого вещества пучком нейтронов с последующей регистрацией наведенного излучения. В практике анализа применяются два типа реакций: радиационного захвата (n, γ) и реакции с вылетом частицы ($n, \text{част}$). Радиационный захват превалирует среди других процессов для нейтронов с энергиями до 1 кэВ (тепловые, медленные). Реакции с вылетом частицы характерны для быстрых нейтронов (энергии до 20 МэВ). Сечение реакции зависит от энергии нейтронов, и ход этой зависимости является общим для большинства элементов. Возможно резонансное поглощение нейтронов, когда энергия возбуждения совпадает с энергией уровня составного ядра. Сечение в области резонанса может достигать значительных величин (сотни барн). В большинстве случаев в результате реакции образуются нейтронноизбыточные ядра, которые распадаются с испусканием β -частицы.

Нейтронно-активационный анализ – наиболее чувствительный метод анализа для многих элементов периодической таблицы. Предел обнаружения (П.О.) для большинства элементов на низкоэнергетичных нейтронах ниже, чем для нейтронов с высокими энергиями, за исключением ряда легких элементов (газов). Большое влияние на метрологические характеристики анализа имеет энергетический спектр нейтронов и интенсивность источники.

Таблица 1.2.

Пределы обнаружения при активации нейтронами [4]

Элемент	П.О. (n, γ), мкг	П.О. ($n, \text{част}$), мкг	Элемент	П.О. (n, γ), мкг	П.О. ($n, \text{част}$), мкг
Li	0,02	0,2	Fe	10	0,02
C	1700	0,3	Co	0,0005	0,02
N	$2 \cdot 10^4$	0,3	Ni	0,4	0,02

O	6·10 ³	0,06	Cu	0,003	0,03
F	0,3	0,06	Ge	0,05	0,09
Mg	1	0,02	As	0,002	0,6
Al	0,02	0,03	Se	0,04	0,1
Si	0,1	0,1	Sr	0,1	0,4
P	0,04	0,05	Zr	5	7
Cl	0,04	0,01	Nb	0,01	0,03
K	0,07	2	Mo	0,1	0,07
Ca	3	8	Pd	0,005	1
Sc	0,0006	0,1	Ag	0,0001	0,05
Ti	0,1	0,3	Sn	10	0,05
V	0,002	0,2	Hf	0,03	0,2
Cr	0,005	0,03	Au	0,0003	0,02
Mn	0,0006	0,008	W	0,002	0,1

В табл. 1.2 приведены оценки абсолютных пределов обнаружения для ряда элементов по реакции захвата и с вылетом частицы при следующих условиях: облучение потоком тепловых нейтронов $10^{16} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; поток быстрых нейтронов $10^{13} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ скорость счета 40 распад с^{-1} ; фактор насыщения 0,5; эффективность регистрации 100%; активность измерялась сразу после облучения.

ПО зависят от матрицы, размера образца, продолжительности облучения, ухудшаются при уменьшении потока нейтронов, из-за не 100% эффективности регистрации излучения. В реальной ситуации необходимо также учитывать эффект самоэкранирования потока нейтронов пробой и мешающие первичные и вторичные реакции. Для удаления эффектов интерференции от различных изотопов применяют их радиохимическое разделение. Наиболее часто в этом

процессе используют ионный обмен, хроматографию, жидкую экстракцию, осаждение, дистилляцию. Во многих анализах при определении следов элементов перед измерением удаляется матрица.

Для проведения анализа методом НАА в инструментальном варианте на тепловых нейтронах используется 5–10 мг вещества и мониторы нейтронного потока виде металлических фольг (железо, цирконий). Доставка образца в зону облучения, выдержки и измерения осуществляется пневмотранспортными устройствами. Время облучения в потоке тепловых нейтронов должно быть не менее периода полураспада, для долго живущих изотопов может длиться от нескольких часов до нескольких дней. Затем происходит выдержка облученных образцов и измерение. Повышение экспрессности анализа до нескольких минут, возможно путем применения короткоживущих изотопов.

Основными источниками нейтронов, которые применяются в НАА, являются ядерные реакторы (поток до 10^{14} см⁻²·с⁻¹), генераторы нейтронов (10^7 – 10^{11} см⁻²·с⁻¹), нейтронные размножители (10^7 – 10^9 см⁻²·с⁻¹), радиоактивные источники нейтронов (10^5 – 10^7 см⁻²·с⁻¹). На рис. 1.12 показаны энергетические спектры этих источников

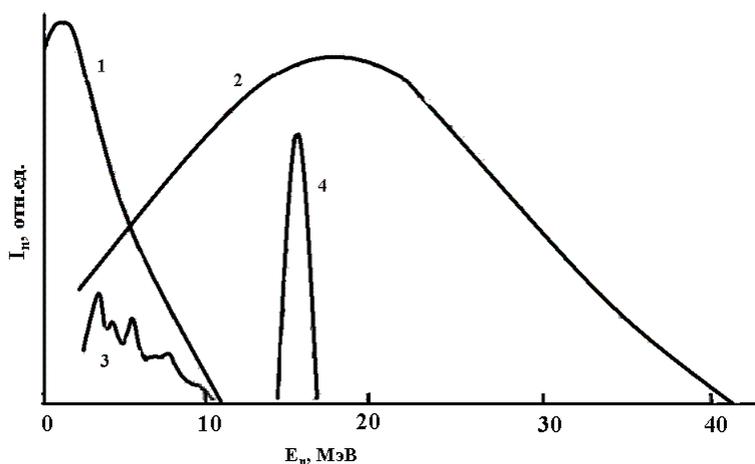


Рис. 1.12. Энергетический спектр нейтронов от различных источников: 1 – ядерный реактор и радиоактивный источник ^{252}Cf ; 2 – циклотрон, пучок дейтронов с энергией 40 МэВ, мишень бериллий; 3 – $^{241}\text{Am/Be}$ источник; 4 – 14 МэВ нейтронный генератор

При проведении анализа наиболее распространенным является регистрация и идентификация линий γ излучения образовавшихся изотопов с энергией квантов от 0,1 до 3,0 МэВ. Для этого применяются полупроводниковые большого объема детектора Ge(Li) или Ge(Hp) с энергетическим разрешением ≤ 2 кэВ по линии 1332 кэВ. При измерении γ -излучения от коротко живущих изотопов используется планарный детектор из особо чистого германия. Спектрометрический тракт имеет связь непосредственно с компьютером, который, в большинстве случаев управляет проведением анализа.

Количественный анализ в НАА возможно проводить абсолютным методом с использованием уравнения (1.21). При этом погрешность находится на уровне 5–50% и зависит, в основном, от погрешности данных о сечениях, схемах распада и т.д. В практике в основном применяется относительный метод внешнего стандарта, когда содержание определяемого элемента рассчитывают из соотношения

$$m_{обр} = \frac{A_{обр}}{A_{см}} m_{см}, \quad (1.22)$$

где $m_{обр}$, $m_{см}$ – количество элемента в образце и стандарте, соответственно; $A_{обр}$, $A_{см}$ – активность соответствующая элементу в образце и стандарте.

Обладая низкими П.О. НАА находит широкое применение по исследованию элементного и изотопного состава материалов и веществ в самых различных областях: материаловедении, геологии, экологии, медицине и т.д.

§ 1.11. Активационный анализ на заряженных частицах

При проведении активационного анализа на заряженных частицах для активации ядер атомов анализируемых элементов применяются протоны, дейтроны, тритоны, ^3He и α -частицы. Под действием этих частиц протекают ядерные реакции, специфичные для каждой из них. Впервые ЗЧАА на дейтронах был использован Сиборгом и Левингудом в 1938 г., а в 1951 г. Маркович и Махони применил для активации частицы ^3He и определяли кислород в бериллии, тории.

В отличие от других методов АА, для ЗЧАА существуют особенности, связанные с преодолением налетающей частицей потенциального барьера ядер и сильным взаимодействием заряженных частиц с электронными оболочками атомов. Это приводит к тому, что ЗЧАА используется, в основном, для анализа легких элементов, преимущественно газов. А из-за высоких потерь энергии налетающей частицей, анализ проводится на небольших глубинах. Кроме того, в процессе облучения происходит разогрев анализируемого объекта. Облучение анализируемого образца, в отличие от НАА и ФАА, происходит в вакууме.

В практике ЗЧАА применяются протоны и дейтроны с энергиями 2–20 МэВ и ионы ^3He , ^4He с энергиями 10–40 МэВ. Для всех используемых ядерных реакций ход зависимости сечения реакции от энергии налетающих частиц имеет общий характер. С увеличением энергии частиц увеличивается проницаемость кулоновского барьера ядра и происходит рост сечения реакции до максимума в районе энергий потенциального барьера. Дальнейший рост энергии частиц приводит к уменьшению сечения из-за открытия других каналов реакций. Типичная зависимость сечения реакции от энергии показана на рис. 1.13. Величина сечений большинства реакций, применяемых в ЗЧАА, находится в диапазоне $1\text{--}10^3$ мбарн.

Определение кислорода осуществляется в аналитической практике главным образом по реакциям $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$; $^{16}\text{O}(d, n)^{17}\text{F}$; $^{16}\text{O}(^3\text{He}, p)^{18}\text{F}$. Углерод определяют по реакциям $^{13}\text{C}(p, n)^{13}\text{N}$; $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$; $^{12}\text{C}(^3\text{He}, \alpha)^{11}\text{C}$. Для определения азота применяют реакции $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$; $^{14}\text{N}(p, n)^{14}\text{O}$; $^{14}\text{N}(d, n)^{15}\text{O}$.

В процессе облучения вещества заряженными частицами большинство образующихся радионуклидов являются позитронными излучателями с непрерывным энергетическим спектром позитронов и с неспецифичным характерным аннигиляционным гамма-излучением, по которому идентифицировать нуклид крайне сложно. В связи с этим идентификация радиоизотопов происходит по периоду полураспада. Экспериментальная кривая распада обрабатывается по специальной программе с определением вклада от разных β^+ излучателей.

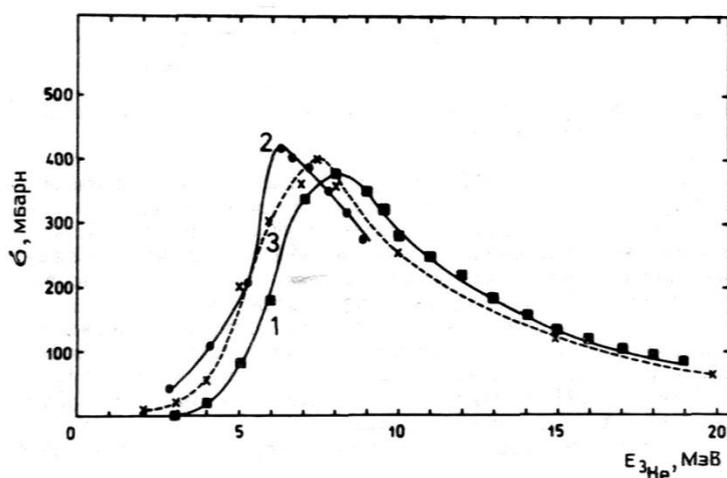


Рис. 1.13. Функции возбуждения реакции $^{16}\text{O}(^3\text{He},p)^{18}\text{F}$ по различным экспериментальным данным

Кроме этого ЗЧАА может быть использован в инструментальном варианте при определении следов средних и тяжелых элементов в металлах и полупроводниковых материалах. В этом случае чаще всего используют протоны и реакцию (p, n).

Измерение гамма-излучения производится полупроводниковым Ge(Li) детектором с традиционным спектрометрическим каналом. При регистрации аннигиляционных гамма-квантов с энергией 511 кэВ для повышения избирательности возможно проведение измерений по методу совпадений.

Частицы с необходимыми для ЗЧАА энергиями могут быть получены на ускорителях. При низких энергиях пучки протонов и дейтронов (с энергиями менее 5 МэВ) и ^3He , ^4He (менее 10 МэВ) лучше использовать электростатические ускорители. Пучки частиц с большими энергиями предпочтительно получать на циклотронах. Для облучения образца создается специальная камера облучения в вакууме или атмосфере гелия с принудительным охлаждением мишени водой. На участок измерений образец транспортируется, как правило, пневмопочтой.

ЗЧАА обладает очень низкими пределами обнаружения для легких элементов. В табл. 1.3 приведены характеристики метода для некоторых реакций на протонах. Естественно, что они изменяются в зависимости от материала матрицы и присутствия мешающих примесей.

Таблица 1.3.

Ядерные реакции на протонах для определения легких элементов.

Элемент	Реакция	Мешающие реакции	Энергия частиц, МэВ	Чувствительность, нг/г
Бор	$^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$	$^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$	5	0,92
Углерод	$^{13}\text{C}(p, n)^{13}\text{N}$	$^{14}\text{N}(p, pn)^{14}\text{O}$	15	18
Азот	$^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$	$^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$	10	0,50
Кислород	$^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$	$^{13}\text{C}(p, n)^{13}\text{N}$	15	1

лород				
-------	--	--	--	--

*содержание анализируемого элемента в Al, соответствующее активности 100 распад/мин в конце облучения (интенсивность 1мкА, время облучения 1 период полураспада).

При определении следов средних и тяжелых элементов в металлах и полупроводниках ЗЧАА также обладает достаточно хорошими характеристиками: высокая чувствительность, достаточная точность, многоэлементность.

Таблица 1.4.

Предел обнаружения элементов при облучении протонами с энергией 10 МэВ [5]

Элемент	Радионуклид	T, ч	E _с , кэВ	П.О., нг/г
S	^{34m} Cl	0,53	257,5	21,5
Ca	⁴⁴ Sc	3,95	1157	8,8
Ti	⁴⁸ V	386,4	983,5	165
V	⁵¹ Cr	667,7	320	43
Fe	⁵⁶ Co	1855,2	846,7	61
Ni	⁶⁰ Co	0,39	1332,5	5,5
Cu	⁶³ Zn	0,64	669,8	3
Zn	⁶⁶ Ga	9,4	1039,3	6
Ge	⁷⁰ As	0,87	1040,3	5
As	⁷⁵ Se	2880	136,1	40
Se	⁷⁶ Br	15,9	559,3	10
Sr	⁸⁴ Y	0,64	793	410

Zr	⁹⁰ Nb	14,6	141,2	2
Mo	⁹⁴ Tc	4,9	702,9	45
Ag	¹⁰⁷ Cd	6,5	93	17,2
Cd	^{110m} In	4,9	657,7	135
Sb	¹²¹ Te	408	573,3	40
Ba	¹³⁵ La	19,5	480,5	2300
W	¹⁸² Re	64	276,4	10800
Pt	¹⁹² Au	4,1	316,3	1870
Au	^{197m} Hg	24	411,8	130
Tl	²⁰³ Pb	52,1	279,2	103

Для большинства матриц оптимальная энергия протонов составляет 10–12 МэВ. В табл. 1.4 приведены рассчитанные пределы обнаружения для ряда легких элементов протонами с энергией 10 МэВ. Экспериментально определенные П.О. для конкретных матриц несколько хуже.

ЗЧАА могут быть использованы для изучения процесса окисления, определения диаграмм фаз металл-кислород, растворимости кислорода в металлах, стехиометрии соединений. Метод имеет хорошие характеристики для анализа следов элементов в матрицах, которые сильно активируются нейтронами, в анализе тугоплавких металлов и сплавов. Обладая возможностью проведения анализа без стандартных образцов, ЗЧАА может выступать в виде арбитражного метода при анализе следов элементов, при аттестации стандартных образцов.

§ 1.12. Фотоактивационный анализ

В основе фотоактивационного анализа (ФАА) лежит возбуждение ядерных реакций пучком высокоэнергетичных квантов с регистрацией мгновенных продуктов реакции, как правило, нейтронов, или измерение наведенной активности по γ -излучению. Фотоядерные реакции были открыты Чедвиком и Гольдбахером в 1934 г. при бомбардировке дейтериевой мишени γ -излучением с энергией 2,62 МэВ от радиоактивного источника ^{208}Tl . Вероятно, первым случаем практического использования фотоядерной реакции для элементного анализа можно считать работу Гаудина и других в конце 40-х годов прошлого века, которые применили реакцию (γ, n) для определения концентрации бериллия.

Практически все реакции, используемые в ФАА, имеют пороговый характер, поэтому энергия первичного пучка должна превышать некое значение – порог реакции. В практике анализа наиболее часто применяются реакции с возбуждением изомерных состояний (γ, γ') и вылетом одного нейтрона (γ, n) . Сечение фотоядерных реакций растут, начиная от порога реакции с энергией в несколько МэВ до максимума равного $n \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$ ($n \sim 5-500$) при гигантском резонансе (район 12–24 МэВ). При этом пороговое значение энергии фотоядерных реакций с вылетом нейтронов уменьшаются с ростом атомного номера, а с вылетом заряженных частиц растут. Это свойство обеспечивает преимущество ФАА при анализе средних и тяжелых элементов в легкой матрице. В области максимума сечения реакций с вылетом нейтронов резко возрастают. На рис. 1.14 показаны зависимости выхода фотоядерных реакций с вылетом частиц от атомного номера элемента при облучении ядер тормозным излучением электронов с энергией 30 МэВ.

Анализ с регистрацией фотонейтронов проводят только для элементов с низким порогом реакции (γ, n) . При этом в большинстве случаев для возбуждения реакции применяют радиоактивные источники γ -излучения: ^{24}Na ,

^{124}Sb , ^{226}Ra + ^{222}Rn и другие. Определение элементов с высоким порогом этой реакции затруднено высоким уровнем фона γ -излучения.

Анализ с регистрацией γ -излучения обладает более широкими возможностями по сравнению с регистрацией нейтронов. Идентификация элементов в этом варианте обеспечивается по энергиям γ -линий, периодам полураспада, временным и угловым корреляциям γ -излучения, пороговым энергиям реакций и т.д. Такой спектр измеряемых величин позволяет иметь высокую избирательность анализа.

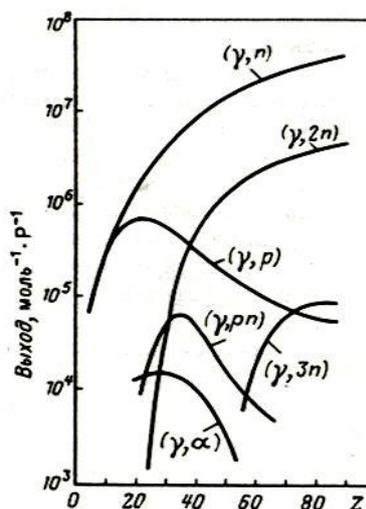


Рис. 1.14. Выход фотоядерных реакций от атомного номера элемента

Большинство порогов фотоядерных реакций находится в диапазоне 6–15 МэВ. Поэтому для проведения анализа применяются мощные источники гамма излучения с энергиями фотонов до 30 МэВ. В настоящее время это в основном электронные ускорители: циклические – микротрон; линейные – линейные волноводные ускорители (ЛУЭ). Последние имеют преимущество в виде более высоких значений средней мощности ускоренных электронов, возможности плавной регулировки энергии, высокий КПД, простота вывода пучка на мишень. ЛУЭ выпускаются серийно. Для перекрытия всего диапазона

необходимых энергий гамма-квантов выпускается три модификации ускорителя на энергии электронов 8, 15, 22 МэВ с мощностью пучка на уровне 3–5 кВт.

Выполнение активационного анализа основывается чаще всего на измерении интенсивности наведенного гамма-излучения. Для этого используются традиционные для ядерно-физических измерений спектрометрические каналы со сцинтилляционными детекторами (NaJТl) или полупроводниковыми детекторами на основе германия, легированного литием – Ge(Li), или на основе особоистого германия (GeНр). Полупроводниковые детекторы имеют преимущество в виде значительно лучшего энергетического разрешения (на уровне 2 кэВ по линии 1332 кэВ).

ФАА может проводиться в инструментальном варианте и с радиохимическим выделением и использоваться для анализа сплавов и чистых веществ, благородных металлов и редких земель, биологических и экологических объектов, однако самые значительные успехи достигнуты в области исследования геологических образцов. Здесь наиболее полно проявилась возможности ФАА при проведении неразрушающего анализа – большая представительность (~0,5 кг), высокая экспрессность и чувствительность. Например, определение Ва, F, Al, Mn, Sb полиметаллических рудах; Ti, Zr, Hf в титано-циркониевых рудах; W, Мо в бериллий-вольфрам-молибденовых рудах; Au, Ag в золотосеребряных рудах. В табл. 1.5 показаны пределы определения ($\Pi_{\text{опр}}$) некоторых элементов методом ФАА.

В настоящее время разработаны и эксплуатируются промышленные аналитические комплексы на базе ФАА. На Люблинском (Польша) меднорудном комбинате работает установка с бетатроном, на которой проводится определение Cu в рудных пробах по аннигиляционному излучению нуклида ^{62}Cu из реакции $^{63}\text{Cu}(\gamma, n)^{62}\text{Cu}$.

Таблица 1.5.

Пределы определения $P_{опр}$ элементов ФАА [6]

Элемент	$P_{опр}$, мкг	Элемент	$P_{опр}$, мкг	Элемент	$P_{опр}$, мкг
C	0,02	Cu	0,001	Sb	0,02
N	0,1	Zn	0,005	I	0,01
O	0,04	As	0,01	Pr	0,02
F	0,02	Ga	0,005	Ta	0,01
Sc	0,02	Sr	0,0008	Au	0,001
Ti	0,002	Zr	0,01	Tl	0,01
Ni	0,01	Ag	0,01	Pb	0,1

Гамма-активационный комплекс на базе микротрона эксплуатируется в Магадане (Россия) для определения в геологических образцах Au и Ag. Транспортабельная установка, размещенная на трейлере, разработана и создана в Лос-Аламосской лаборатории (США). Установка смонтирована на линейном ускорителе и предназначена для фотоядерного анализа делящихся материалов.

§ 1.13. Совместное использование методов

ЯФМА обладают взаимодополняющими возможностями, что позволяет при совместном их использовании значительно расширить объем получаемой аналитической информации. Комбинация ядерно-физических методов имеет более высокий аналитический потенциал и универсальность, чем каждый из них. Чаще всего предпочтение отдается сочетанию ХРИ+РОР, затем следует ХРИ+МЯР и практически не встречается вариант РОР+МЯР. Таким образом, основой для объединения методов служит ХРИ. При этом рассматриваются задачи расширения диапазона анализируемых элементов ХРИ+МЯР, а также анализ состава по толщине или анализ профиля распределения элементов в

поверхностных слоях или пленках ХРИ+РОР, локальный анализ. Одновременное использование трех методов анализа технически не затруднено, однако сложности методического характера делают такой симбиоз проблематичным. Поэтому в тех случаях, когда необходимо применять три метода, какой-то из них выполняется последовательно.

При исследовании твердых тел и функциональных материалов более 70% работ выполняется при совместном применении нескольких ЯФМА [7].

Как уже указывалось, довольно длительное время в период изучения возможностей ядерно-физические методы применяются отдельно. В МИЯР используют для возбуждения гамма-излучения легкие ионы (протоны, дейтроны) и ведут анализ в основном легких элементов, поскольку для ядер атомов этих элементов мал кулоновский барьер, и сечения реакций уже значительны при относительно низких энергиях налетающих частиц. Для анализа используются, как правило, резонансные реакции, что затрудняет оптимизацию условий облучения для нескольких элементов, тем не менее, с появлением полупроводниковых детекторов метод МИЯР становится реально многоэлементным. Напротив, сечения реакций ионизации К и L оболочек атомов имеют гладкую зависимость от энергии налетающих частиц и порядкового номера анализируемого элемента, но регистрация низкоэнергетического рентгеновского излучения от атомов легких элементов ППД на основе Si реально позволяет вести анализ начиная с порядковых номеров 15–17. Таким образом, оказалось естественным объединить оба метода с возможностью одновременного анализа до нескольких десятков элементов, при этом с помощью МИЯР определяют элементы с $Z < 15$, а по ХРИ с $Z > 15$.

Совместное использование нескольких методов, имея принципиальную возможность, требует оптимизации условий проведения анализа в каждом конкретном случае. Необходимо выбрать критерий по которому будет происходить оценка характеристик применения такой комбинации. В частности, одним из основных условий становится то, что при проведении

измерений необходимо получать спектры рентгеновского и гамма-излучений без искажений: уширения линий, смещения центра пика и наложения пиков. Основная причина этого – высокая загрузка в спектрометрическом канале рентгеновского излучения, т.к. для получения приемлемой статистической погрешности в методе МИЯР необходимо работать на токах до нескольких мкА. Это связано с тем, что сечения ядерных реакций не несколько порядков меньше, чем сечение возбуждения рентгеновского излучения. Например, сечение возбуждения рентгеновского излучения К-оболочки протонами с энергией 1,0 МэВ для *Zn* равно 11,1 б, для *Sn* – 0,33 б, сечение реакции $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ в резонансе 429 кэВ около 20 мб. Однако, и для канала МИЯР имеются иногда проблемы, например, в случае высокого содержания фтора.

Высокая загрузка в спектрометрическом канале рентгеновского излучения, является одной из основных проблем и требует специальных мер. Так при определении содержания тяжелых элементов образце с матрицей из легких элементов существует несколько хорошо отработанных приемов. Наиболее распространенный и эффективный – использование поглотителя с необходимой толщиной и из такого материала, чтобы функция пропускания излучения такого поглотителя имела спад в области минимальной интенсивности рентгеновского излучения. В таком варианте наиболее часто может быть использован поглотитель из алюминия с толщинами 10–50 мкм. Иногда требуется создание специальных условий – избирательное поглощение рентгеновского излучения в определенном диапазоне – например, поглощение линий К-серии *Fe* фольгой из *Cr* толщиной около 30 мкм при анализе образцов крови.

Наиболее приемлемым выглядит направление, связанное с уменьшением эффективности регистрации рентгеновского излучения $\varepsilon_z = \varepsilon_D \cdot \Omega$ (где ε_D – собственная эффективность детектора, Ω – телесный угол детектора) во всем энергетическом диапазоне. Тогда, если не изменять применяемый детектор, этого можно достичь уменьшением телесного угла т.е. или увеличить расстояние от детектора до мишени, или уменьшить диафрагму перед ним.

После серии экспериментов было выбрано наиболее оптимальное решение: диафрагма была уменьшена с 2 мм до 300 мкм. Ω – уменьшился более, чем на два порядка, что позволило иметь необходимый динамический диапазон по току пучка.

Таким образом, очевидное преимущество одновременного применения нескольких методов для аналитических целей требует схемы установок, создаваемых для реализации этой идеи, оптимизированных для метода ХРИ, поскольку, гамма-излучение из ядерных реакций практически не поглощается в элементах камеры, и как правило, регистрируется детекторами расположенными вовне ее. Кроме этого, для каждого конкретного типа объектов требуется выработка наиболее целесообразных условий проведения измерений.

Комплексное использование двух или трех методов одновременно предоставляет возможность определения в объекте практически всех элементов периодической таблицы за одно измерение. Количественный анализ, опирающийся на подходы, разработанные в аналитической химии, дополняется новыми возможностями.

Интенсивность Y_i аналитической линии вторичного излучения i -го элемента в случае тонкого образца (под тонким понимают образец, интенсивность вторичного излучения которого пропорциональна толщине образца при любых концентрациях) можно представить в виде:

$$Y_i = N_0 t \sigma_i \Omega_i \varepsilon_i c_i, \quad (1.23)$$

где N_0 – количество упавших на мишень заряженных частиц; t - толщина анализируемого образца; σ_i - сечение процесса, используемого для определения содержания i -го элемента; Ω_i - телесный угол; ε_i – эффективность детектора при

регистрации аналитической линии i -го элемента; c_i – концентрация i -го элемента.

Концентрации c_i являются величинами, определение которых для данного образца является целью анализа. Интенсивности Y_i измеряют в каждом конкретном анализе. Произведение $\sigma_i \Omega_i \varepsilon_i$ не связано с конкретным измерением и может быть определено независимо специальными измерениями на стандартных образцах или расчетным путем, а произведение $N_0 t$ характеризует конкретное измерение конкретного образца. Тогда из формулы 1.21 искомые концентрации будут равны

$$c_i = \frac{Y_i}{\alpha_i} N_0 t^{-1}, \quad (1.24)$$

где $\alpha_i = \sigma_i \Omega_i \varepsilon_i$.

В случае абсолютных измерений величины α_i получают из величин σ_i , Ω_i , ε_i расчетным путем. Если α_i определены в измерениях на стандартных образцах, то имеем случай метода внешнего стандарта. Как правило, во втором случае значения α_i удастся определить со значительно меньшими погрешностями.

При комбинированном использовании ЯФМА предлагается определение практически всех входящих в образец элементов. Тогда можно использовать нормировку концентраций $\sum_{j=1}^n c_j = 1$, где n – полное число элементов, содержащихся в анализируемом образце. Просуммировав левую и правую части уравнения (1.24) по всем элементам, получим:

$$\sum_{j=1}^n c_j = N_0 t^{-1} \sum_{j=1}^n \frac{Y_j}{\alpha_j}.$$

И поскольку $\sum_{j=1}^n c_j = 1$, то $N_0 t = \sum_{j=1}^n \frac{Y_j}{\alpha_j}$. Подставив последнее выражение в

формулу (1.24), получим для концентрации i -го элемента

$$c_i = \frac{Y_i}{\alpha_i} \left(\sum_{j=1}^n \frac{Y_j}{\alpha_j} \right)^{-1} = Y_i \left(\sum_{j=1}^n Y_j \frac{\alpha_i}{\alpha_j} \right)^{-1}, \quad (1.25)$$

Отношения α_i/α_j определяют по результатам измерений интенсивностей вторичных излучений Y_i и Y_j i -го и j -го элементов с концентрациями c_{ict} и c_{jct} и

они равны
$$\frac{\alpha_i}{\alpha_j} = \left(\frac{Y_{ict}}{Y_{jct}} \right) \left(\frac{c_{jct}}{c_{ict}} \right).$$

Тогда при проведении многоэлементного анализа комплексом ядерно-физических методов в каждом конкретном случае анализа необходимо измерять только значения интенсивностей Y_i , не измеряя заряд и толщину мишени, что приводит к уменьшению погрешностей анализа. Формула определения концентрация (1.25) может быть обобщена на случай толстой мишени. Однако при этом необходимо учитывать матричные эффекты в каждом конкретном случае анализа.

Литература

1. Brandt W. Lapicki G., Phys. Rev. — 1979 — A20. — p. 465.
2. Johansson S. A. E. Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry / S. A. E. Johansson, J. L. Campbell, K. G. Malmqvist. — J.Wiley&Sons Inc., USA, 1995.
3. Rosanen I. On a selection of beam exit window materials for PIXE analysis / I. Rosanen, A. Antilla // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. — 1982. — V. 196. — P. 489 — 492.
4. Кузнецов Р. А. Активационный анализ / Р. А. Кузнецов — М. Атомиздат, 1967.
5. Вандекастеле К. Активационный анализ с использованием заряженных частиц / К. Вандекастеле. — М. Ин. лит. 1994.
6. Бурмистренко Ю. Н. Фотоядерный анализ состава вещества / Ю. Н. Бурмистренко. — М. ЭнергATOMиздат. 1986.
7. Левенец В. В. Динамика информационных потоков по ядерно-физическим методам анализа на пучках ионов / В. В. Левенец, А. Г. Шепелев, Т. А. Пономаренко, О. В. Немашкало, А. А. Щур // ВАНТ. Серия: Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники. — 2007. — №4(16). — С. 103 — 111.