

ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА

Лекция 22. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ В АНАЛИЗЕ ВЕЩЕСТВА

Широкое применение ядерных методов в химическом анализе связано с их высокой чувствительностью, неразрушающем способе анализа, локальностью, в некоторых случаях высокой экспрессностью, и способностью к анализу поверхности и тонких приповерхностных слоёв материалов. В тоже время важно понимать, что эти методы предназначены исключительно для изучения элементного состава вещества. Они, как правило, не дают сведений о химической форме элемента, его валентности, связанных с ним лигандах и т.п. Необходимость дополнительной информации является общим недостатком этих методов.

В данной лекции мы рассмотрим ядерно-аналитические методы (активационный анализ, рентгеновский эмиссионный анализ, резерфордское обратное рассеяние), в которых ядерная реакция является необходимой первой ступенью аналитической процедуры.

1. АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Активационный анализ (радиоактивационный анализ) - метод качественного и количественного элементного анализа вещества, основанный на активации ядер атомов и исследовании образовавшихся радиоактивных изотопов (радионуклидов). Вещество облучают ядерными частицами (тепловыми или быстрыми нейтронами, протонами, дейтронами, α - частицами и т.д.) или γ - квантами. Затем определяют вид, т.е. порядковый номер и массовое число, образовавшихся радионуклидов по их периодам полураспада $T_{1/2}$ и энергиям излучения E , которые табулированы. Поскольку ядерные реакции, приводящие к образованию тех или иных радионуклидов, обычно известны, можно установить, какие атомы были исходными.

Активационный анализ - метод определения состава вещества, основанный на активации атомных ядер и исследовании радиоактивного излучения, возникающего вследствие изменения нуклонного состава или энергетического состояния ядер. Активационный анализ - наиболее распространенный ядерно-физический метод определения состава вещества.

Активационный анализ - качественное и количественное определение состава вещества, основанное на измерении энергии излучения и периодов полураспада радиоактивных изотопов, образующихся в исследуемом веществе при облучении его нейтронами, протонами, α -частицами, γ -квантами и др.

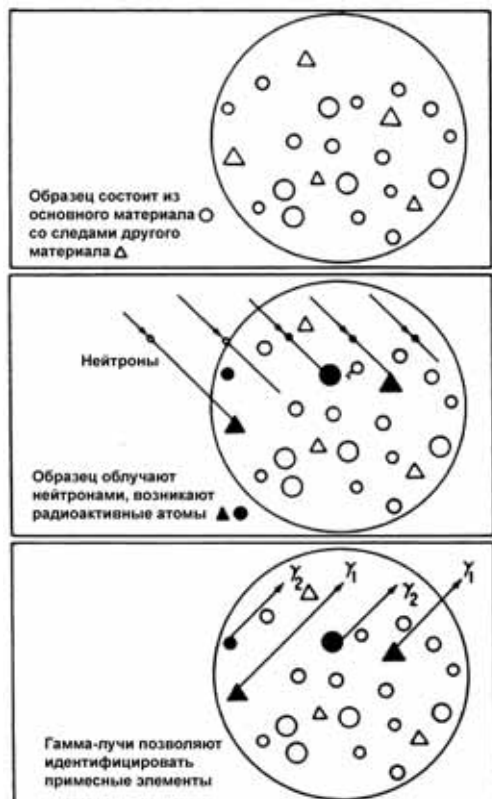
Активационный анализ впервые был проведен Д. Хевеши и Г. Леви (Венгрия, 1936) и А. А. Гринбергом (СССР, 1940).

1.1 Основы метода

Активационный анализ позволяет определить количество требуемого элемента X в некотором материале Y .

При активационном анализе образец облучается потоком частиц или γ -квантов. В результате ядерных реакций часть ядер превращается в радиоактивные или возбужденные. Идентификация элементов и количественный анализ производятся путем измерения интенсивности и энергии излучений, а также по периоду полураспада радиоактивных ядер. Так как в основе активационного анализа лежат ядерные процессы, то результаты активационного анализа не зависят от того, в какое химическое соединение входят атомы определяемых элементов, но чувствительны к изменению изотопного состава элементов.

Рис. 1. Схема активационного анализа.



анализ на заряженных частицах.

Стадии анализа:

1. Облучая Y на источнике ионизирующей радиации, переводят X в X^* - радиоактивный изотоп X .
2. Используя химические или инструментальные способы, «изолируют» X и X^* от других элементов, содержащихся в Y (не обязательно количественно) и измеряют активность X^* . Химическая изоляция интересующей активности проводится просто её химическим отделением от всех других активностей. Инструментальная изоляция интересующей активности включает детектирование радиации, которая может однозначно идентифицировать интересующий нуклид.
3. Рассчитывают количество имеющегося X .

Основные стадии для нейтронного активационного анализа представлены на **Рис. 1**.

Количественный активационный анализ основан на том, что активность образовавшегося радионуклида пропорциональна числу ядер исходного изотопа, участвовавшего в ядерной реакции.

Активность образующегося изотопа X^* изменяется во время облучения и хранения препарата, как

$$a_{X^*} = N_X \sigma \phi (1 - e^{-\lambda_{X^*} t}) e^{-\lambda_{X^*} t_1} \quad (1)$$

где a_{X^*} - активность X^* к моменту времени t_1 после окончания облучения, N_X - число ядер X , имеющих к началу облучения, σ - сечение ядерной реакции, ϕ - поток нейтронов, t - продолжительность облучения, и λ_{X^*} - постоянная распада X^* . По этому уравнению можно рассчитать N_X из a_{X^*} , если известны все другие переменные. Ур.1 применимо для тонкой мишени, под которой понимают образец, в котором поглощается 5% от потока активирующих частиц.

По измеренной активности радионуклида рассчитывают исходное содержание определяемого элемента по формуле:

$$m = \frac{AI}{6,02 \cdot 10^{23}} \varepsilon \phi \sigma \theta e^{-\lambda t_1} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (2)$$

где m - масса определяемого элемента, г; I - измеренная скорость счета, имп/с; A - атомный вес масса определяемого элемента; ε - полная эффективность регистрации измерительной аппаратуры (отношение числа регистрируемых импульсов к числу актов радиоактивного распада); ϕ - поток частиц или γ -квантов, облучающих образец, N число частиц/см²*с; σ - сечение (вероятность) ядерной реакции, барны (10^{-24} см²); θ - доля исследуемого нуклида в природной смеси; λ - постоянная распада (c^{-1}); t - время облучения образца, с; t_1 - время выдержки (время, прошедшее с момента окончания облучения до начала измерения активности образца), с.

Замечание. При очень больших потоках бомбардирующих частиц и высоких степенях сечения активации следует вносить поправку на выгорание изотопа.

Точность этого варианта анализа 20-50%.

Этот вариант анализа, называемый абсолютным активационным анализом, применяется редко. Связано это с тем, что здесь требуется детальное знание потока и энергии бомбардирующих частиц в образце, точных значений сечений, ветвлений распада и т.п. Абсолютный метод характеризуется высокой погрешностью (относительное стандартное отклонение 0,4-0,6), что связано с неконтролируемыми колебаниями величины ϕ , сложностью определения ε , погрешностями табличных значений σ и т.д. Поэтому обычно анализ выполняют относительным методом, основанным на сравнении активностей анализируемого образца и образцов сравнения с точно известным содержанием определяемых элементов. Облучение и измерение активности образцов проводят в одинаковых условиях.

Простейшая методика состоит в облучении и счёте известного количества чистого X при тех же условиях, что и смесь X и Y . Тогда

$$\text{Масса } X \text{ в } Y = (\text{известная масса } X) \left(\frac{\text{активность } X \text{ в } Y}{\text{активность } X^* \text{ в чистом } X} \right) \quad (3)$$

Метод известен как сравнительный способ и широко применяется в активационном анализе. Он базируется на сравнении излучений от исследуемого и стандартного (как правило, состоящего целиком из изучаемого элемента, или хотя бы свободного от мешающих анализу примесей) образцов. Точность анализа 1-10%

Поскольку мы знаем, что $A = \varepsilon \lambda N$, где A - измеренная радиоактивность, λ - постоянная распада, N - число присутствующих радиоактивных ядер, ε - эффективность регистрации излучения, то можем оценить сколько радиоактивных ядер требуется, чтобы обеспечить измеренную активность. Активационным анализом можно определить количество элемента порядка $10^{-6} - 10^{-12}$ г. Чувствительности детектирования при активационном анализе различных элементов представлены на **Рис. 2**. Используя активационный анализ можно определять микрограммовые уровни свыше двух третей элементов.

1 H NA																	2 He NA																	
3 Li 0.0008 p	4 Be 15. p	Чувствительность - микрограммы элемента природного изотопного состава которые должны присутствовать в изучаемом образце, чтобы удалось провести анализ по стандартной методике. Специальными методами чувствительность можно увеличить в 100 раз																5 B 1.1 p	6 C 0.1c	7 N 1. c	8 O 1 c	9 F 0.4	10 Ne 2.											
11 Na 0.004	12 Mg 0.5	13 Al 0.004	14 Si 1. FS	15 P 0.2 b	16 S 4. bFS	17 Cl 0.05	18 Ar 0.002	19 K 0.2	20 Ca 4.	21 Sc 0.001	22 Ti 0.1	23 V 0.002	24 Cr 0.3	25 Mn 0.0001	26 Fe 2. FS	27 Co 0.01	28 Ni 0.7	29 Cu 0.002	30 Zn 0.1	31 Ga 0.002	32 Ge 0.1	33 As 0.005	34 Se 0.01	35 Br 0.003	36 Kr 0.01									
37 Rb 0.02	38 Sr 0.005	39 Y 0.4	40 Zr 0.8	41 Nb 3.	42 Mo 0.1	43 Tc NA	44 Ru 0.04	45 Rh 0.005	46 Pd 0.03	47 Ag 0.004	48 Cd 0.005	49 In 0.00006	50 Sn 0.03	51 Sb 0.007	52 Te 0.03	53 I 0.002	54 Xe 0.1	55 Cs 0.001	56 Ba 0.02	57 La 0.005	58 Ce 0.2	59 Pr 0.03	60 Nd 0.03	61 Pm NA	62 Sm 0.001	63 Eu 0.0001	64 Gd 0.007	65 Tb 0.03	66 Dy 0.00003	67 Ho 0.003	68 Er 0.002	69 Tm 0.2	70 Yb 0.02	71 Lu 0.0003
87 Fr NA	88 Ra NA	89 Ac NA	90 Th 0.2	91 Pa NA	92 U 0.003	93 Np NA	94 Pu NA	95 Am NA	96 Cm NA	97 Bk NA	98 Cf NA	99 Es NA	100 Fm NA	101 Md NA	102 No NA	103 (Lw) NA	80 Hg 0.08	81 Tl 1. b	82 Pb 0.5 p	83 Bi 1. b	84 Po NA	85 At NA	86 Rn NA											

Ключ
33 As
0.005
Чувствительность в микрограммах

FS - быстрые нейтроны спектра деления; b- бета распад; p - импульс реактора; c - требуется тормозное излучение; NA - стандартный анализ невозможен

Рис. 2. Таблица чувствительности активационного анализа к определению элементов.

Наиболее распространен нейтронно-активационный анализ, в котором исследуемое вещество облучают потоком тепловых нейтронов с энергией 0,025 эВ, а в образце протекает (n,γ) -реакция, при которой каждый активирующийся изотоп увеличивает массу на единицу. Преимущество этого варианта связано с отсутствием энергетического порога для реакций с нейтронами, в результате чего нейтроны с очень малой энергией могут реагировать практически с любыми ядрами. Кроме того, сечения ядерных реакций (n,γ) на тепловых нейтронах для большинства элементов на несколько порядков выше сечений других ядерных реакций. Важно также, что ядерные реакторы и другие источники тепловых нейтронов сейчас довольно доступны. Поток нейтронов из ядерных реакторов достигает 10^{13} - 10^{15} частиц/см²*с. Метод позволяет определять большинство элементов периодической системы начиная с натрия с пределами обнаружения 10^{-4} - $10^{-12}\%$, в том числе 53 элемента - с пределами обнаружения менее $10^{-6}\%$.

Широкое распространение нейтронно-активационного анализа обусловлено его высокой чувствительностью, связанной с большим сечением реакции захвата ядрами тепловых нейтронов и наличием мощных источников нейтронов (ядерные реакторы, ускорители и др.). В ряде случаев удаётся успешно использовать и маломощные источники нейтронов. Так, предел обнаружения $\sim 10^{-4}$ - $10^{-6}\%$, достаточный для решения многих задач, может быть достигнут при использовании ампульных нейтронных источников (калифорниевого, сурьмяно-бериллиевого и др.). Например, спонтанное деление ²⁵²Cf даёт 3,8 нейтронов на одно деление, и потоки 10^9 н/см²/с доступны от источников на базе ²⁵²Cf.

Однако определение с помощью активации тепловыми нейтронами лёгких элементов от H до Ne, а также Mg, S, Ti, Al, Fe, Nb, Si, P, Tl, Pb, Bi и некоторых других связано со значительными трудностями из-за небольших сечений ядерных реакций, слишком малых или слишком больших $T_{1/2}$ образующихся радионуклидов, низких энергий испускаемого γ -, β - излучения или рентгеновского излучения. В этом случае используют нейтронно-активационный анализ на быстрых нейтронах (с энергией ~ 14 МэВ).

Источник быстрых нейтронов - нейтронный генератор. Ускорители, обеспечивающие потоки дейтронов с энергией 150 кэВ, с последующей реакцией ³H(d,n) генерируют 14 МэВ нейтроны (быстрые нейтроны) с потоками 10^9 н/см²/с. Эти быстрые нейтроны используют для активации лёгких элементов, (n,p) или (n,α) -реакций, с чувствительностью 50-200 ппм, что сравнимо с возможностями активационного анализа на медленных нейтронах. К сожалению, сечения $(n,2n)$, (n,p) и (n,α) -реакций на быстрых нейтронах редко бывают большими. Обычно сечение ядерных реакций на быстрых нейтронах на 3-4 порядка меньше, чем при активации тепловыми нейтронами. Быстрые нейтроны активируют лёгкие элементы - O, N, Si, F, Al, Mg и некоторые другие, пределы обнаружения которых составляют 10^{-3} - $10^{-5}\%$.

Замечание. Активация этих элементов, как правило, приносит не пользу, а вред, поскольку маскирует радиацию от многих важных примесных элементов.

В случае некоторых тяжёлых элементов нейтронная бомбардировка приводит к делению ядер с образованием множества радиоактивных ядер, охватывающего половину периодической системы.

Реакции на заряженных частицах (протонах, дейтронах, ³He и др.) можно также использовать для активации. Ограничения широкого распространения метода – обязательное существование порога энергии,

которая должна быть превышена, чтобы произошла активации. Кроме того, заряженные частицы имеют очень малую проникающую способность в твёрдых материалах и вследствие этого нагревают образец до высоких температур. Анализ на заряженных частицах часто совмещается с нейтронным анализом. Последний слабо чувствителен к лёгким элементам, тогда как заряженные частицы к ним чувствительны. Использование заряженных частиц требует тонких образцов и чаще используются для анализа поверхности, что требует особой тщательности при приготовлении образца. Предельно низкие концентрации (10^{-7} - $10^{-8}\%$) O, C, N и B определяют путем активации образца ускоренными протонами или α -частицами. Источник излучения в этом случае - циклотрон. С помощью заряженных частиц можно определять в чистых веществах Ca, Ti, V, Nb, Y с пределами обнаружения 10^{-5} - $10^{-7}\%$.

Фотонейтронный метод основан на испускании нейтронов при действии фотонов высокой энергии (γ -квантов) на ядра атомов химических элементов. Количество нейтронов, определяемое нейтронными детекторами, пропорционально содержанию анализируемого элемента. Эта энергия фотонов должна превышать энергию связи нуклонов в ядре, которая для большинства элементов составляет ~ 8 МэВ (лишь для бериллия и дейтерия она равна соответственно 1,666 МэВ и 2,226 МэВ; при использовании в качестве источника γ -квантов изотопа ^{124}Sb , с $E_\gamma = 1,7$ и 2,1 МэВ, можно определять бериллий на фоне всех др. элементов). Сечения фотоядерных реакций обычно очень низки.

Активацию фотонами обычно ведут через (γ, n) реакции, а иногда по (γ, p) (γ, α) реакциям. Примером является определение свинца (**Рис. 2**) с чувствительностью 0,5 мг (свинец очень трудно анализировать нейтронами). Для γ -активационного анализа используется тормозное излучение высокой интенсивности (10^{14} - 10^{15} квант/с), получаемое на электронных ускорителях (линейные ускорители, микротроны и бетатроны) при торможении электронов в тяжёлых мишенях. Фотоядерные реакции позволяют активировать практически все элементы периодической системы элементов с пределом обнаружения $\sim 10^{-4}$ - $10^{-7}\%$. Для определения газообразующих примесей (O, N, C) используют также активацию γ -квантами. В этом случае предел обнаружения составляет 10^{-5} - $10^{-6}\%$. Фотонейтронный анализ на γ -квантах низкой энергии нашёл наибольшее применение при анализе содержания бериллия в горных породах и дейтерия в водоносных и нефтеносных породах.

Тот факт, что фотоядерные реакции начинают идти лишь при определённых – пороговых энергиях γ -квантов, позволяет селективно активировать изотопы отдельных элементов – примесей в анализируемом веществе. С помощью фотоядерных реакций анализируются различные органические вещества и металлы. Чувствительность определения кислорода, например, составляет 10^{-2} - 10^{-3} вес. %.

1.2 Практика нейтронно-активационного анализа

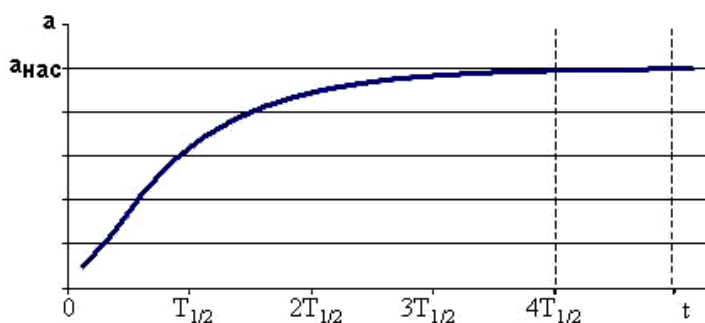
Как уже упоминалось, самый распространённый вариант радиоактивационного анализа базируется на использовании тепловых нейтронов, стимулирующих в материале (n, γ) -реакции.

Нейтронно-активационный анализ возможен на (1) мгновенных γ -квантах, поток которых из образца измеряется непосредственно при облучении материала нейтронами, или (2) на задержанных γ -квантах, поток которых измеряется вне источника нейтронов в ходе β -распада наведённой активности.

1.2.1 Анализ на мгновенном γ -излучении

Анализ на мгновенных γ -квантах обычно реализуется на выведенном из реакторе пучке нейтронов. При этом потоки, падающие на образец на ~ 6 порядков меньше, чем при облучении внутри реактора. Зато детектор может быть расположен очень близко к образцу. Методика обычно включает детектирование высокоэнергетических (>5 МэВ) γ -лучей.

Этот метод применим для элементов с экстремально большим сечением реакции радиационного захвата (B, Cd, Sm и Gd); элементов, изотопы которых имеют малые периоды полураспада. Он используется для



определения элементов, у которых в результате реакции (n, γ) образуются только стабильные изотопы или элементы, у которых аналитические изотопы испускают γ -кванты с малой интенсивностью. Успешно этот метод применяется только для анализа основного элементного состава образца.

Рис. 3. Кривая нарастания активности при облучении образца.

Изменение активности образца при облучении показано на **Рис. 3**. Активность при малых временах возрастает практически линейно, но потом стремится к предельному значению. На практике облучение ведут в течение времени, равном 2 - 4 периодам полураспада образующегося нуклида.

Метод регистрации мгновенных γ -квантов применяется для анализа вещественного состава минерального сырья и продуктов его переработки.

Замечание. Метод регистрации излучений, возникающих в ходе ядерной реакции не обязательно проводится на тепловых нейтронах – часто используются быстрые нейтроны и реакции на заряженных частицах. Регистрируются не обязательно γ -кванты, а другие продукты ядерной реакции. Так, низкий кулоновский барьер ядер лёгких элементов позволяет осуществлять ядерные реакции под действием заряженных частиц небольшой энергии. В аналитических целях используют ядерные реакции на α -частицах радиоизотопных источников и на α -частицах, дейтронах и протонах, получаемых в ускорителях частиц. По возникающим в ядерных реакциях нейтронам и γ -квантам определяют Be, B, F, Li. Реакция на медленных нейтронах (n, α), сопровождающаяся испусканием α -частиц, применяется для определения B и Li. Реакции на быстрых нейтронах, сопровождающиеся испусканием γ -квантов (n, n') неупругого рассеяния и (n, γ) радиационного захвата, а также реакцию (γ, n) используют для определения элементов в пробах большого объёма.

1.2.2 Анализ наведённой активности

Анализ наведённой активности (т.е. измерение и спектроскопия излучения от образовавшихся в результате ядерной реакции радиоактивных изотопов в большинстве случаев претерпевающих β -распад, сопровождающийся испусканием γ -квантов) используется чаще. Он применим для подавляющего большинства элементов, у которых в результате радиационного захвата образуются радионуклиды, излучение которых позволяет методами спектроскопии идентифицировать изотоп (идентификацию, естественно, можно проводить и по периоду полураспада радионуклида, но этот вариант считается неэффективным).

Первая стадия активационного анализа – приготовление образца. Неизвестный и известный (стандартный) образцы должны иметь одинаковые (насколько это возможно) размеры и состав, с тем чтобы рассеяние выходящего излучения, геометрия образца и детектора во время регистрации излучения, или любые эффекты, связанные с измерением скорости счёта, были одинаковыми. На практике эта стадия требует ещё, чтобы стандартный и неизвестный образцы имели одинаковые объёмы, облучались однородным потоком нейтронов, а наведённая активность измерялась в одинаковых условиях. Предоблучательная обработка образца должна быть минимальной, чтобы уменьшить загрязнение вещества посторонними примесями. Все используемые для приготовления стандарта химикаты, должны быть сертифицированы национальными или международными агентствами.

Вторая стадия активационного анализа – выбор ядерной реакции для перевода X в X^* , а также выбора оборудования, на котором будет проводиться облучение. Продолжительность облучения и время распада до измерения активности нужно выбирать так, чтобы активность X^* превышала все посторонние наведённые активности. Обычно активационный анализ проводят на тепловых нейтронах, генерируемых ядерным реактором. Это связано с тем, что

1. Многие элементы имеют высокие сечения поглощения тепловых нейтронов в (n, γ) реакциях.
2. Ядерные реакторы обеспечивают достаточно высокие потоки нейтронов ($\phi=10^{12}$ н/см²/с)
3. Нейтроны легко проникают в вещество и, поэтому, здесь мало проблем с ослаблением потока нейтронов в образце.
4. Основные элементы, углерод, азот и кислород, слабо активируются тепловыми нейтронами, облегчая определение других элементов.

При выборе «теплого» научно-исследовательского реактора для активационного анализа, следует учитывать, что в таких реакторах отнюдь не все нейтроны являются тепловыми: в реакторе большая доля нейтронов обладает энергиями во много раз большие тепловых. Эти энергичные нейтроны способны вызвать многочисленные побочные ядерные реакции, что обязательно надо учитывать. На типичном небольшом научно-исследовательском реакторе только 25% нейтронов можно отнести к тепловым нейтронам ($0 < E_n < 0,05$ эВ). Остальные нейтроны имеют высокие энергии ($0,05$ эВ $< E_n < 0,1$ МэВ) – промежуточные нейтроны, и ($0,1 < E_n < 15$ МэВ) – быстрые нейтроны. Сечения захвата промежуточных нейтронов часто включают резонансный захват и могут достигать весьма больших значений ($>10^4$ барн). Обычно используют промежуточные нейтроны, когда хотят избежать наложения активностей, наведённых тепловыми нейтронами. Например, если образец содержит большое количество натрия, то он легко активируется по реакции $^{23}\text{Na}(n, \gamma)$ с образованием ^{24}Na ($T=15$ час), излучение которого накладывается на радиацию от определяемого элемента. Для избавления от мешающего влияния натрия, образец окружают кадмиевой фольгой, толщиной 0,1 см. Кадмий обладает очень большим сечением захвата нейтронов с энергиями ниже 1

эВ и эффективно «срезает» эти нейтроны. Оставшийся нейтронный поток, достигающий образец, состоит из промежуточных нейтронов. Эффективность использования кадмия можно оценить по формуле:

$$R = \frac{(\text{активность})_{\text{без Cd покрытия}}}{(\text{активность})_{\text{с Cd покрытием}}} \quad (4)$$

Типичные значения R варьируются от 2 до 1000, в зависимости от расположения в реакторе. Промежуточные нейтроны используются для определения Ag, As, Au, Ba, Cs, Ga, In, Mo, Pt, Rb, Sb, Se, Sr, Tb, Th, Tm, U, W, Zn и Zr на фоне других элементов.

Поэтому при выборе ядерной реакции и аппаратуры для обучения, необходимо учитывать возможность побочных реакций. Часто, хотя при обучении X переходит в X^* , какой-нибудь другой элемент Z может также перейти в X^* . В результате активность X^* будет пропорциональна содержанию Z и X в образце, а не только X . Этот факт следует учесть специальными поправками.

Для лучшего понимания практических деталей нейтронно-активационного анализа элементов, рассмотрим его реализацию на примере анализа содержания алюминия в горных породах и в метеоритах. Известно, что химический анализ таких систем не точен, особенно при малых концентрациях алюминия. Для определения алюминия выбирают реакцию $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$, осуществляемую на ядерном реакторе. Напомним, что ^{28}Al – распадается с периодом полураспада 2,2 мин, с испусканием β -частицы и высокоэнергетического (1,78 МэВ) γ -излучения.

В случае анализа алюминия имеет место посторонняя реакция $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$, которая конвертирует кремний в горной породе в ^{28}Al , реакциями на быстрых нейтронах, всегда присутствующих в реакторе. Таким образом, измеренная активность ^{28}Al создана активацией как ^{27}Al и ^{28}Si . Путём облучения известного количества кремния и измерения его активности, с учётом хорошо известного содержания кремния в горной породе, можно рассчитать коррекцию на образование ^{28}Al по реакции $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$. Другое возможное наложение активностей связано с делением урана, всегда присутствующего как примесь в горной породе, или с образованием двух нуклидов, испускающих гамма-лучи близких энергий, которые не могут быть разрешены спектрометром излучения.

Окончательное решение по выбору условий обучения включает определение потока и длительности облучения. В первом приближении продолжительность облучения образца и время выдержки образца между облучением и счётом выбирается так, чтобы активность долгоживущих видов была существенно больше активности короткоживущих. С учётом радиоактивных равновесий при облучении, облучение редко ведут дольше двух-трёх периодов полураспада возникающего нуклида. (При анализе алюминия образец облучают 10 мин нейтронным потоком 5×10^{10} н/см²/с).

Вес, m , присутствующего в образце элемента рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{Aa \exp(\lambda t_1)}{\phi \sigma \theta [1 - \exp(-\lambda t)] N_A} \quad (5)$$

где A – атомный вес определяемого элемента; a – активность (скорость распада определяемого элемента); λ – его постоянная распада; σ – сечение ядерной реакции; θ – доля распространённости элемента, подвергающегося ядерной реакции; ϕ – плотность потока бомбардирующих частиц, N_A – число Авогадро; t – время облучения; t_1 – время после облучения.

В принципе, все члены в правой части Ур. 5 известны и можно вычислить вес присутствующего в образце элемента. На практике, однако, σ неизвестно с достаточной точностью, ϕ трудно точно измерить и не всегда легко определить абсолютную скорость распада a . Поэтому неизменно используют сравнительный метод, в котором активность элемента в образце сравнивается с активностью эталона определяемого элемента. Тогда вес элемента в образце (m_x) легко вычислить из соотношения

$$m_x = m_0 \frac{I_x}{I_0} \quad (6)$$

где m_0 – вес элемента в эталоне; I_x и I_0 – скорости счёта в образце и эталоне, измеренные в идентичных условиях.

Если время облучения соответствует такому числу периодов полураспада, что фактор насыщения $(1 - e^{-\lambda t})$ становится близким к единице, и если активность измеряется после окончания облучения в интервале времени, составляющем небольшую долю от периода полураспада, то вес элемента в образце определяется соотношением:

$$m = \frac{Aa}{\phi \sigma \theta N_A} \quad (7)$$

Следовательно, чувствительность метода будет большей при большей эффективности счётной аппаратуры, меньшем атомном весе элемента, большем сечении активирования, большей распространённости изотопа и большем потоке бомбардирующих частиц. Эффективности 10-40% можно достигнуть без больших затруднений, но 100% эффективность возможна только в благоприятных случаях и только при использовании специальной техники и аппаратуры. Как показывает формула (7), при прочих равных условиях метод активационного анализа более чувствителен для более лёгких изотопов. Сечение является главным фактором, влияющим на чувствительность метода, поскольку оно может изменяться от менее чем тысячных барн до нескольких тысяч барн, в зависимости от изотопа и метода активации. Распространённость изотопа колеблется от 1 для ^{75}As до 0,0072 для ^{235}U . Поэтому чувствительность для моноизотопных элементов часто более высокая. С другой стороны многоизотопные элементы дают возможность получить ряд радиоактивных изотопов и, следовательно, выбрать оптимальные условия проведения анализа. Однако, если периоды полураспада нескольких образующихся изотопов близки, возникают трудности в их определении при доказательстве чистоты измеряемой активности и необходимость в сложных экстраполяциях, если активности образцов не измеряются в течение очень короткого промежутка времени. Наконец, поток бомбардирующих частиц должен быть максимально возможным и варьировать от 10^4 н/см²/с для лабораторных Ra-Be нейтронных источников до 10^{15} н/см²/с для ядерных реакторов. Циклотроны и электростатические генераторы могут давать потоки от 10^8 до 10^{15} част/см²/с.

Таким образом, очевидно, что для данного источника и данного элемента чувствительность активационного анализа вполне определена, поскольку практически невозможно измерить активность ниже определённого для данной аппаратуры уровня. Этот уровень активности обычно выбирается равным скорости счёта фона, т.е. скорости счёта, регистрируемой в отсутствие образца и обусловленной естественной радиоактивностью в материале аппаратуры, космическими лучами и недостаточно защищёнными радиоактивными веществами в лаборатории. В случае счётчика Гейгера-Мюллера нижний предел порядка 10 имп/мин при эффективности около 10%, что соответствует абсолютной скорости распада 100 расп/мин. Если поток равен 10^{12} н/см²/с, то чувствительность метода:

$$\frac{A100/60}{\sigma_i 10^{-24} 6,02 \cdot 10^{23}} = \frac{A}{0,36\sigma_i} 10^{-12} \text{ з} \approx \frac{3A}{\sigma_i} 10^{-12} \text{ з}. \quad (8)$$

где σ_i – атомное сечение активации в барнах, включающее фактор θ .

Эта формула демонстрирует высокую чувствительность метода.

Помимо общей активности образца и кинетики её изменения во времени, экспериментально измеряют и энергетический спектр наведённой γ -активности.

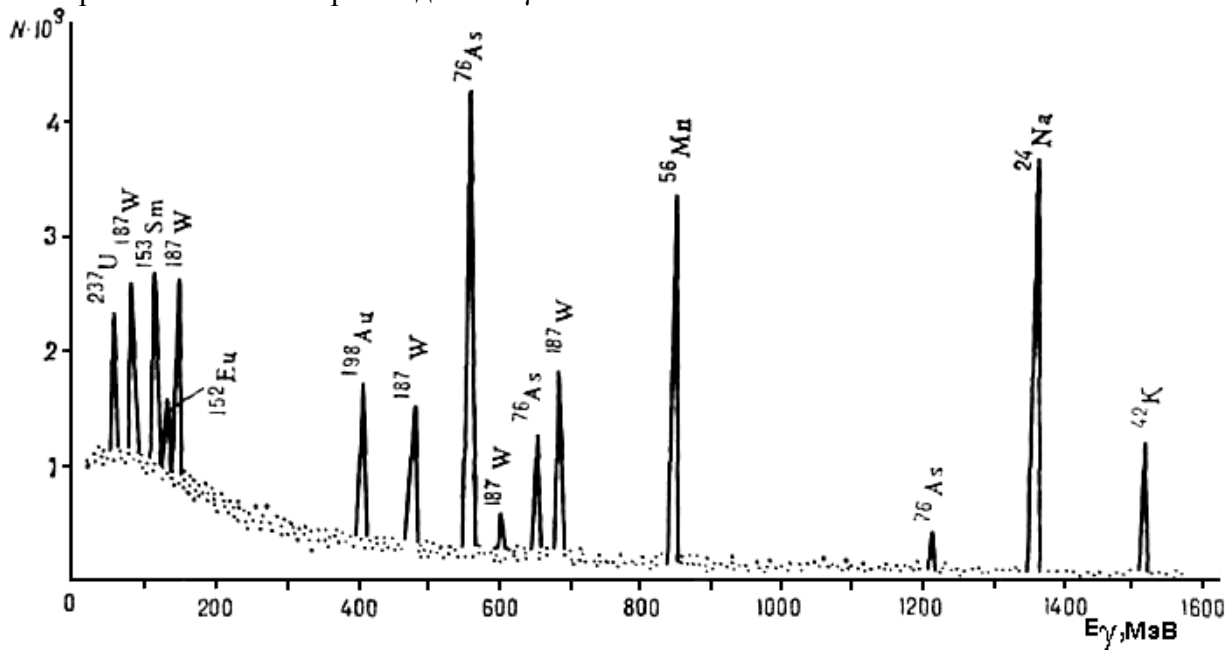


Рис. 4. Идентификация элементов и их количественный анализ по спектру γ -излучения.

Часто в образце возникает, не одна, а множество ядерных реакций. Это может быть помехой при определении интересующего элемента, но может быть использовано с пользой, когда требуется одновременный анализ нескольких элементов. Пример реального энергетического γ -спектра приведён на Рис.

4. Видно, что нейтронно-активационный анализ позволяет одновременно идентифицировать несколько элементов (по энергии излучения) и определять их количество в образце (по площади соответствующего фотопика). Отметим, что эффективной спектроскопии мешает комптоновское рассеяние, которое вызывает ложные пики и нежелательные фоновые эффекты, которые необходимо как-то устранить.

Хорошие результаты даёт метод двум облучений с различными временами. Первое короткое (минуты) облучение позволяет определить короткоживущие радионуклиды Ag, Al, Ba, Br, Ca, Cl, Co, Cu, Dy, F, I, In, K, Mg, Mn, Na, Se, Sb, Si, Sr, Ti, U и V, а последующее длительное облучение (часы) – нуклиды с промежуточными временами жизни As, Au, Br, Cd, Ga, Ge, Hg, Ho, K, La, Mo, Na, Pd, Sb, Sm, U, W и Zn или долгоживущие Ag, Ce, Cr, Cs, Co, Eu, Fe, Hf, Hg, Lu, Nd, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, Yb, Zn и Zr. После распада изотопов в образце за период в несколько дней остаётся 15-ти часовой ^{24}Na .

Следующая стадия любого активационного анализа – выбор способа изоляции интересующей активности, X^* , с целью её измерения.

При активации исходного образца из разных составляющих его элементов и изотопов (как основных, так и примесных) образуются различные радиоактивные изотопы. Поэтому необходимо их порознь идентифицировать.

Существуют два основных метода идентификации – инструментальный (спектрометрический) и радиохимический. В **инструментальном** активационном анализе, характеристические энергии гамма-излучений, испускаемых радионуклидами в активированном образце, используются для их идентификации. Здесь по соответствующим фотопикам измеряют активности интересующих радионуклидов. Это позволяет идентифицировать короткоживущие изотопы, которые не удастся измерить, если прибегнуть к длительному химическому их отделению перед счётом. Инструментальный активационный анализ позволяет автоматизировать процесс и сократить время анализа. Использование германиевых полупроводниковых детекторов с хорошим энергетическим разрешением делает инструментальный способ основным в активационном анализе.

Инструментальный вариант применяют при анализе веществ, которые либо слабо активируются, либо образуют короткоживущие радионуклиды. Макрокомпонент анализируемого вещества не должен иметь собственного мешающего γ -излучения. Анализируемый образец и образцы сравнения одновременно обучают нейтронами и затем обычно несколько раз измеряют (с помощью полупроводникового спектрометра высокого разрешения) их активности и регистрируют энергетические спектры излучения. γ -Спектры образца и эталона сопоставляют друг с другом. Спектры снимают несколько раз, что позволяет идентифицировать изотопы по энергиям их γ -излучения и по периодам их полураспада. При первом измерении идентифицируют и определяют содержание элементов, образующих короткоживущие радионуклиды, при втором – элементы, образующие более долгоживущие радионуклиды, и т.д. Последовательное измерение γ -спектров позволяет идентифицировать радионуклиды не только по энергиям испускаемых γ -квантов, но и по их периодам полураспада.

Пример инструментального активационного анализа – нейтронноактивационное определение примесей в ниобии. Невысокий уровень активности радионуклидов, образующихся при облучении нейтронами, позволяет измерять γ -спектры уже через 5-7 ч после облучения. При первом измерении определяли радионуклиды с $T_{1/2} = 2-30$ ч, напр. ^{56}Mn , ^{65}Ni , ^{24}Na , ^{64}Cu , ^{187}W , при втором (через 3-4 сут после первого) – радионуклиды с $T_{1/2}$ от 25 сут до 5 лет, напр. ^{51}Cr , ^{60}Co , ^{59}Fe . Если в Nb содержание примесей легкоактивирующихся элементов (Si, Na, Ta, W) не превышает $10^{-5}\%$, удаётся определить 30-35 элементов с пределами обнаружения $10^{-5} - 10^{-9}\%$.

Основные достоинства инструментального варианта: быстрота проведения, сравнительно небольшая трудоемкость, высокая информативность, возможность проводить анализ без разрушения образца и использовать радионуклиды с небольшими периодами полураспада (от нескольких минут до нескольких секунд). Широкое использование компьютеров для оптимизации условий анализа и обработки спектрометрической информации повысило точность и надёжность метода и позволило создать полностью автоматизированной системы активационного анализа. Основным недостатком инструментального варианта: невозможность анализировать сильно активируемые вещества, образующие долгоживущие радионуклиды.

Ошибки в активационном анализе могут возникать вследствие неоднородности активирующего потока, самоэкранирования или мешающих ядерных реакций, так что приготовление подходящих эталонов сравнения здесь особенно важно. Чувствительность спектрометрического определения ниже, чем при радиохимическом определении на 1-2 порядка.

Хотя большинство исследователей предпочитают использовать инструментальные способы, в некоторых случаях приходится прибегать к радиохимическим методикам до измерения активности образца.

В радиохимическом варианте облученный образец растворяют, а затем отделяют от основы образовавшиеся радионуклиды определяемых элементов, обычно вместе с их изотопными носителями (неактивными изотопами), которые специально добавляют в раствор в известных количествах. Затем выделяют и радиохимически очищают каждый определяемый элемент. Методы разделения - экстракция, хроматография, дистилляционные методы и др. Время разделения часто является основным ограничением активационного анализа, поскольку период полураспада многих активированных изотопов слишком мал. Выделенный препарат сушат, взвешивают для определения химического выхода и измеряют скорость счёта (β - и γ -активности), снимают энергетический спектр γ -излучения, а иногда – кривые радиоактивного распада. Аналогичные операции проводят и с эталонными образцами.

Современные экспрессные радиохимические методики позволяют получать препараты определяемых элементов радиохимической степени чистоты, активность которых можно измерять на полупроводниковом спектрометре. При доминирующем содержании одного или нескольких элементов прямой гамма-спектральный анализ затруднен и необходимо эти радионуклиды разделять на группы, удобные для измерения γ -спектров. Для достижения особенно низких пределов обнаружения выделяют индивидуальные элементы.

Необходимость в химических методиках возникает при определении следовых элементов в таких материалах, как кровь, в которых очень велико содержание натрия. Большое количество ^{24}Na образуется по реакции $^{23}\text{Na}(n, \gamma)^{24}\text{Na}$, и радиоактивный натрий маскирует слабые активности интересующих нас элементов, из-за возникновения большого фона в районе фотопиков нужных активностей. Решение этой проблемы – химическое отделение натрия от облучённой крови (ионный обмен с гидратированным пентоксидом сурьмы) с последующим инструментальным анализом очищенной крови. Этот пример – иллюстрация особенностей современного радиохимического активационного анализа. Здесь ведут не полное разделение интересующих элементов, но выделяют группу из небольшого числа активностей с дальнейшим разрешением этих активностей методом γ -спектроскопии.

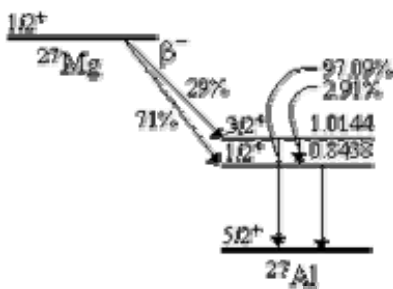


Рис. 5. Схема распада ^{27}Mg

Важно понимать, что ни химическое разделение, ни физические методы дискриминации не могут обеспечить надёжность анализа, если образец загрязнён перед активацией. Поверхностные загрязнения можно удалить после активации, если анализируется компактный твёрдый образец, но исключительно трудно предотвратить загрязнение жидкостей. Поскольку образцы загрязняются при предварительной обработке, она должна быть сведена к минимуму.

В качестве ещё одного примера нейтронно-активационного анализа по методу наведённой активности рассмотрим определение магния. Изотопом магния, который служит для анализа, является ^{26}Mg (содержание в естественной смеси 11.01%). Получающийся в результате реакции $^{26}\text{Mg}(n, \gamma)^{27}\text{Mg}$ с сечением 0.0372 барн β -радиоактивный изотоп ^{27}Mg имеет период полураспада 9.458 мин. Он распадается на возбужденные состояния ^{27}Al , которые сбрасывают энергию возбуждения эмиссией γ -квантов. γ -кванты, которые служат для идентификации и количественного анализа имеют энергии $E_1=1.0144$ МэВ и $E_2=0.8438$ МэВ. Приблизительно 71% всех β -распадов сопровождается испусканием γ -квантов с энергией E_1 и 28% с энергией E_2 . При анализе необходимо учесть эффективность регистрации γ -квантов соответствующих энергий.

1.3 Применения активационного анализа.

Известны многочисленные применения активационного анализа. Основные из них: анализ особо чистых веществ, геологических объектов и объектов окружающей среды; экспрессный анализ металлов и сплавов в промышленности; определение содержания микроэлементов в крови, плазме, тканях животных и растений; судебно-медицинская экспертиза. Активационный анализ используется для определения следовых примесей в полупроводниковых материалах, металлах, метеоритах, лунных и земных горных пород, причём для определения нескольких элементов одновременно. Это позволяет получить информацию о термической и химической истории Земли, Луны, Марса и метеоритов, а также об источнике и возрасте отдельных объектов.

Геохимические применения активационного анализа включают космохимию, геохимию литосферы и гидросферы. Анализ используется для определения распространённости элементов в земной коре, выявления механизма кристаллизации магмы, и механизма возникновения осадочных пород, для определения абсолютного возраста минералов и т.п.

Активационный анализ неорганических материалов используется для определения примесей в чистых веществах, для анализа полупроводниковых материалов, а также для анализа воды и водных растворов.

Использование активационного анализа в криминалистике и судебной медицине также хорошо известно. Здесь определяют распределение следовых элементов в пулях, ножах, картинах, посуде, вине и пище и т.п., как-то связанных с преступлениями. Такая идентификация быстра и не разрушает объект исследования. Она применяется как реальное доказательство в суде. Примером является доказательство, что Наполеон был отравлен, полученное по содержанию мышьяка в волосах. Другие примеры - доказательство, что человек был застрелен выстрелом именно из этого нагана, или был отравлен именно этим напитком.

Применение активационного анализа в науках об окружающей среде является рутинным. Определение содержания примесных элементов в атмосфере городов, в озёрах, реках и т.п. используется для изучения миграции загрязнителей в различных экосистемах. Кроме того, некоторые следовые элементы биологически важны сами по себе. Классическим примером является ртуть, содержание которой в рыбе и других пищевых продуктах обычно определяется активационным анализом. Часто активационный анализ сочетается с методом радиоактивных индикаторов, когда в различных стабильные изотопы заменяют радиоактивные метки. После проведения диагностики, концентрации этих зондов измеряют радиоактивационным методом.

Активационный анализ активно применяется при определении состава биологического материала, такого, как органы позвоночных, кровь млекопитающих, морские организмы, высшие растения и т.п.

Применяется активационный анализ и при анализе хроматограмм.

1.4 Преимущества и недостатки активационного анализа

Достоинства активационного анализа: высокая чувствительность, возможность в ряде случаев проводить определение без разрушения образца, высокая избирательность, возможность одновременного определения ряда примесей в одной навеске образца, отсутствие поправки контрольного опыта (т. к. все химические операции, в т.ч. травление образцов для удаления поверхностных загрязнений, проводят после облучения). Отсутствие влияния загрязнителей, поступающих из реактивов, воздуха и посуды, делают этот метод особенно пригодным для определения ничтожно малых следов примесей в чистых веществах. Кроме того, при работе с короткоживущими радионуклидами анализ может быть выполнен быстро - в течение нескольких минут. Применение нейтронных генераторов, снабжённых пневмопочтой и γ -спектрометрами с высокой разрешающей способностью, позволяет использовать радиоактивационный анализ в качестве экспрессного заводского контроля технологических процессов.

Высокая чувствительность активационного анализа является его основным преимуществом, но есть и другие положительные аспекты. Активационный анализ обычно позволяет определять сразу несколько элементов. Многие элементы в образце становятся радиоактивными в ходе облучения, и если есть возможность изолировать каждый элемент химически или инструментально, их содержание можно определить одновременно. Активационный анализ способен быть неразрушающим методом, он точный (1% точность) метод измерения концентрации элемента.

Метод весьма селективен (специфичен). Поскольку ядерные свойства радиоактивного изотопа, такие, как период полураспада, энергия β -частиц и γ -лучей, являются уникальными характеристиками данного изотопа, можно, измерив эти характеристики, быть уверенным в том, что измеренная активность соответствует определяемому элементу. Эти факторы в соединении с операциями радиохимической очистки обеспечивают высокую специфичность активационного анализа. Не всегда можно измерить все ядерные свойства образовавшегося изотопа, но обычно можно измерить достаточно свойств, чтобы подтвердить с несомненностью идентичность и чистоту измеряемого изотопа.

Таким образом, активационный анализ является многоэлементным, неразрушающим и точным методом анализа. Его чувствительность достигает нескольких пикограммов на грамм, изменяясь от элемента к элементу. Его лучше всего применять для анализа твёрдых тел. Его можно усовершенствовать путём подбора режима облучения, выбором частиц и условий обработки образца после облучения.

Активационный анализ имеет и недостатки. Он не способен определить валентное состояние элемента, требует сложной аппаратуры (например, ядерного реактора), приходится работать с высокими активностями, что требует соблюдения безопасности и получения разрешения на работу, в некоторых случаях длительное время анализа и временами необходим сложный анализ плохоразрешённых γ -спектров. К недостаткам метода: относительно малая доступность источников ядерных частиц или γ -квантов, возможность деструкции и даже разрушения образцов при облучении мощными потоками излучений, относительная сложность выполнения анализа, радиационная опасность.

2. РЕНТГЕНОВСКИЙ ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ

По своему принципу рентгеновские методы анализа делятся на рентгеноабсорбционные, рентгеноэмиссионные и рентгенофлуоресцентные. Первые применяют довольно редко, хотя они удобны для определения, например, тяжелых атомов в матрице из легких атомов (свинец в бензине). Вторые весьма широко используют в варианте микроанализа – электронного зонда. Но наибольшее значение в настоящее время имеют, по-видимому, рентгенофлуоресцентные методы.

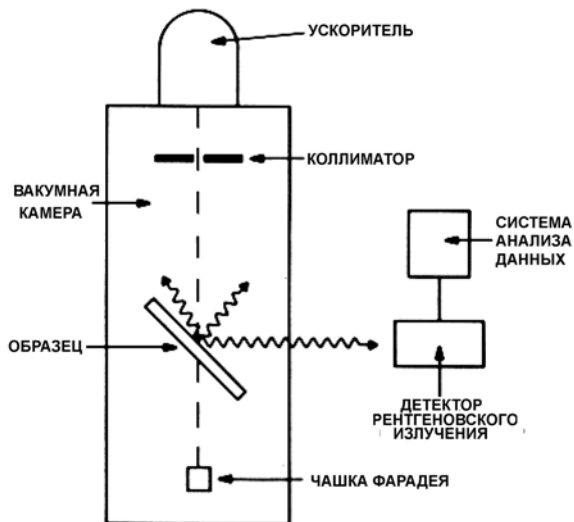


Рис. 6. Схема аппаратуры для рентгено-флуоресцентного анализа.

Рентгеноэмиссионный микроанализ – важное средство изучения минералов, горных пород, металлов, сплавов и многих других твердых объектов, прежде всего многофазных. Метод позволяет проводить анализ «в точке» (диаметр – до 500 нм и глубина вплоть до 1–2 микронов) или на участке поверхности за счет сканирования. Пределы обнаружения в этом случае обычно невелики, точность анализа оставляет желать лучшего, но как прием качественного и полуколичественного исследования включений и других неоднородностей электронный зонд давно завоевал общее признание. Несколько фирм производили и производят соответствующие приборы, в том числе приборы-комбайны, обеспечивающие анализ и другими методами – ЭСХА,

уже-электронной спектроскопией, масс-спектрометрией вторичных ионов. Аппаратура эта обычно сложная и дорогая.

Рентгенофлуоресцентный метод (РФА) – массовый, повсеместно применяемый, отличающийся важными достоинствами. Это анализ без разрушения; многоэлементность в сочетании с экспрессностью, что обеспечивает высокую производительность; довольно высокая точность; возможность создания небольших и не очень дорогих приборов, в том числе упрощенных анализаторов, например для быстрого определения драгоценных металлов в изделиях. Однако применяют также универсальные и непростые спектрометры, особенно для научно-исследовательских работ. Основная рубрикация рентгенофлуоресцентных приборов, однако, иная: их делят на энергодисперсионные и с дисперсией по длинам волн.

Рентгенофлуоресцентный метод решает задачи определения основных компонентов в геологических объектах, цементах, сплавах, и в последнее время – в объектах окружающей среды. Можно определять почти все элементы, кроме элементов начала периодической системы. Пределы обнаружения не слишком низкие (обычно до 10^{-3} – 10^{-4} %), но зато погрешность вполне допустима даже при определении основных компонентов.

Частицами вызванная эмиссия рентгеновского излучения – аналитический метод, основанный на флуоресценции под действием рентгеновских лучей. Строго говоря, это не ядерная, а атомная техника. Однако вакансия в электронной оболочке атома, заполнение которой сопровождается рентгеновским излучением, создаётся пучком ионов, ускоренных на ускорителе, да и для регистрации рентгена используются типичный для измерения ионизирующей радиации полупроводниковый Si(Li) – детектор.

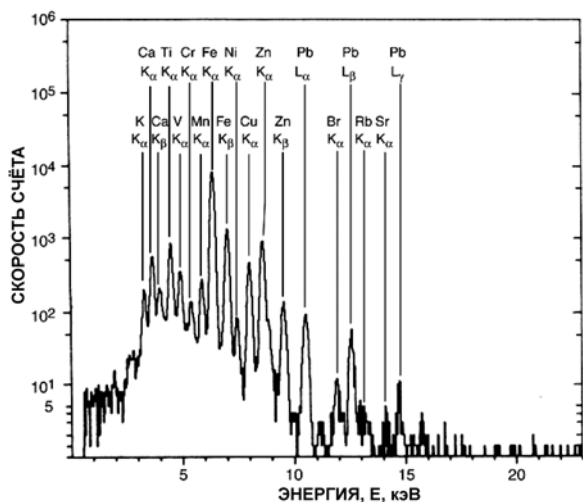


Рис. 7. Рентгеновский спектр дождевой воды.

Аппаратура для этого метода схематически представлена на Рис. 6. Пучок заряженных частиц, обычно – протонов, разогнанных на ускорителе до энергий 2 – 4 МэВ, бомбардирует тонкий образец, расположенный в вакуумной камере. Протоны соударяются с электронами материала, и выбивают некоторых из них с внутренних оболочек атомов. Сосуд Фарадея собирает заряженные протоны и тем самым измеряет ток пучка. Образец обычно – анализируемый материал, отложенный тонким слоем на подложке. Характеристические рентгеновские лучи из образца регистрируются Si(Li) детектором. Типичный спектр представлен на Рис. 7. Спектр состоит из дискретных рентгеновских пиков, наложенных на фон рассеяния. Видны линии K_a и K_b лёгких элементов, возникшие при заполнении вакансий на K оболочке,

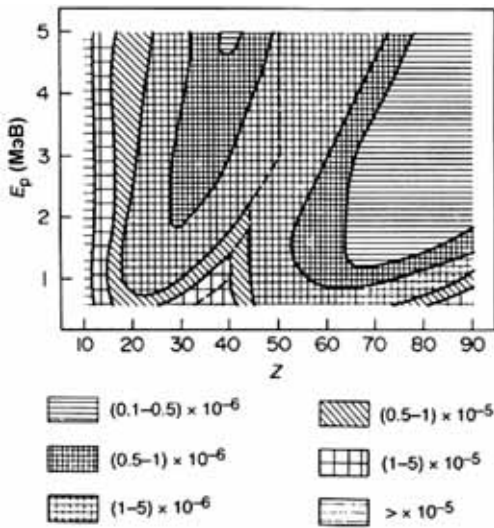
и L линии тяжёлых элементов. Пики, соответствующие данному элементу, интегрируют и по площади пика рассчитывают количество элемента или по известному абсолютному сечению ионизации ($1 - 10^4$ барн), выходу флуоресценции (0,1 – 0,9), току пучка и геометрии, или путём сравнения с результатами измерений эталона. Термин выход флуоресценции отражает долю заполняемых электронных вакансий при эмиссии рентгена от испущенных Оже-электронов.

Типичные пределы регистрации различных элементов в биологических образцах представлены на **Рис. 8**. Для многих элементов чувствительность составляет часть на миллион. Этот метод в основном применяется в биологии и медицине. Использование матрицы из лёгких элементов уменьшает непрерывный фон и удаётся регистрировать многие примесные и токсичные элементы. (Здесь нет «дыр» в пределах детектирования, которые имеют место в активационном анализе, т.к. все элементы какое-нибудь изучение да испускают). Сложности возникают при приготовлении тонких репрезентативных образцов. Заметим, что рассматриваемый здесь метод чувствителен к элементному, а не к изотопному составу.

Самое успешное применение рентгеновского анализа – исследование загрязнения аэрозолей воздуха.

Аэрозоли собирают на фильтровальную бумагу, которая представляет собой идеально тонкий образец для анализа. Основное преимущество – возможность анализа большого количества образцов за короткий период времени. Анализ осуществляется за минуту, причём все процедуры могут быть автоматизированы.

Рис. 8. Пределы детектирования в рентгено-флуоресцентном анализе биологических образцов.



Важный вариант – локальный микроанализ. Используя пучок протонов с диаметром 0,5 мм можно определить содержание следовых элементов в небольшой части образца, представляющего интерес для медицины.

3. РЕЗЕРФОРДОВСКОЕ ОБРАТНОЕ РАССЕЯНИЕ

Одним из первых экспериментов в ядерной физике была демонстрация большого углового рассеяния α -частиц от ядер золота. Эти эксперименты доказали существование в атоме маленького ядра. Силы, действующие в этом процессе, названном резерфордовским рассеянием, - кулоновские силы отталкивания положительно заряженных ядер. Схема явления представлена на **Рис. 9**.



Рис. 9. Схема метода обратного резерфордовского рассеяния.

Спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния (спектроскопия рассеяния быстрых ионов, спектроскопия ионного рассеяния) - разновидность спектроскопии ионного рассеяния, основанная на анализе энергетических спектров ионов He^+ или протонов с энергией $\sim 1-3$ МэВ, рассеянных в обратном направлении по отношению к исследуемому образцу.

Ядерно-физический метод исследования твёрдых тел - метод обратного резерфордовского рассеяния - основан на применении физического явления – упругого рассеяния ускоренных частиц на большие углы при их взаимодействии с атомами вещества. Этот метод используется для определения состава мишеней путем анализа энергетических спектров обратно рассеянных частиц. Аналитические возможности резерфордовского рассеяния лёгких частиц нашли применение в различных областях физики и техники, от от электронной промышленности до исследований структурных фазовых переходов в высокотемпературных соединениях.

В спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния пучок моноэнергетичных (обычно 1-2 МэВ) коллимированных легких ионов (H^+ , He^+) сталкивается с мишенью, после чего частично проникает вглубь образца, а частично отражается. В ходе анализа регистрируют число и энергию частиц, рассеявшихся на угол $\theta > 90^\circ$ (**Рис. 10**) и тем самым получают информацию о составе и структурных характеристиках исследуемого материала.

Энергия обратно рассеянных частиц:

$$E_1 = KE_0, \quad (9)$$

где E_0 - начальная энергия частиц пучка, а K - кинематический фактор, определяющий долю энергии, переданной ионами атомам твёрдого тела.

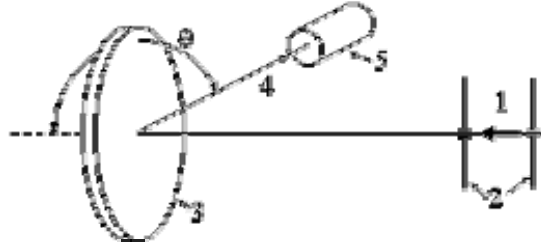
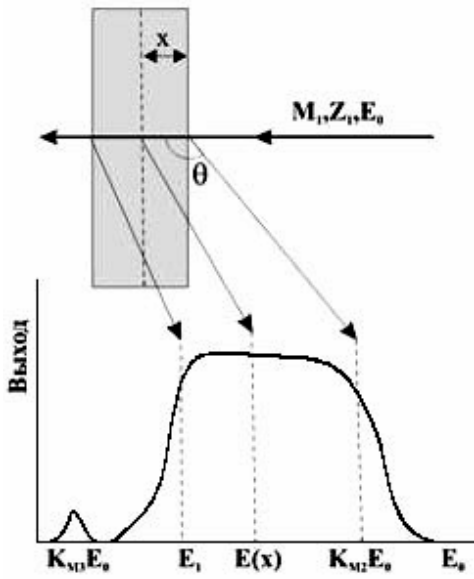


Рис. 10. Схема экспериментальной установки резерфордского обратного рассеяния. 1- пучок первичных ионов; 2-коллиматоры; 3- исследуемый образец; 4- обратно рассеянный пучок ионов; 5- детектор.



Рассмотрим принципиальные особенности метода обратного резерфордского рассеяния. Возможная схема применения метода показана на **Рис. 11**. Коллимированный пучок ускоренных частиц с массой M_1 , порядковым номером Z_1 и энергией E_0 направляется на поверхность объекта исследования. В качестве объекта исследования может быть достаточно тонкая пленка, масса и порядковый номер атомов которой равны, соответственно, M_2 и Z_2 .

Рис. 11. Схема применения метода обратного резерфордского рассеяния

Часть ионов в пучке отражается от поверхности с энергией $K_{M_2}E_0$, а часть проходит вглубь, рассеиваясь затем на атомах мишени. Здесь K_{M_2} - кинематический фактор, определяемый как отношение энергии частицы $K_{M_2}E$ после упругого рассеяния частицы на угол θ на атоме мишени M к её значению до столкновения E . Кинематический фактор - функция угла рассеяния. Рассеянные частицы, имеющие определенную энергию, выходят из мишени в разных направлениях, в одном из которых под углом θ к направлению первоначального движения регистрируется их число и энергия. Если энергии частиц анализирующего пучка достаточно для того, чтобы достичь задней поверхности мишени, то рассеянные атомами этой поверхности частицы будут иметь энергию E_1 . Общая картина рассеянных от плёнки ионов представляет собой энергетический спектр обратного рассеянных частиц. В случае присутствия на поверхности пленки примеси, масса атомов которой равна M_3 , на энергетических спектрах обратного рассеяния появится пик в области энергий $K_{M_3}E_0$. Пик будет расположен в низкоэнергетической области спектра, если $M_3 < M_2$ и в высокоэнергетической если $M_3 > M_2$.

Метод обратного резерфордского рассеяния предполагает передачу энергии при процессах упругих взаимодействий двух тел, причём энергия налетающей частицы E_0 должна быть намного больше энергии связи атомов в твердых телах. Поскольку последняя составляет величину порядка 10 – 20 эВ, то это условие всегда выполняется, когда для анализа используются ускоренные ионы с энергией в диапазоне от нескольких сотен кэВ до 2 – 3 МэВ. Верхняя граница энергии анализирующего пучка определяется таким образом, чтобы избежать возможных резонансных ядерных реакций при взаимодействии пучка с атомами мишени и примеси.

Резерфордское обратное рассеяние является упругим и не приводит к возбуждению ни бомбардирующей частицы, ни ядра мишени. Однако, из-за сохранения энергии и момента взаимодействия, кинетическая энергия обратного рассеянного иона, меньше, чем у начального иона. Соотношение между этими энергиями есть кинематический фактор K , задаваемый выражением:

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right] \quad (10)$$

где M_1 и M_2 – массы атомов снаряда и мишени, соответственно, и θ - угол между падающим и рассеянным пучками ионов.

Относительный сдвиг в энергии при соударениях зависит только от масс ионов и угла детектора. Если измерить угол рассеяния и энергетический сдвиг, можно рассчитать массу (идентифицировать) рассеивающий атом.

Величина K определяет разрешение по массе: чем больше K , тем больше разрешение. Это реализуется для углов θ близких к 180° и для больших M_1 (поскольку $M_1 < M_2$).

Из угловой зависимости кинематического фактора (1) следует, что

1) измеряя угол рассеяния и энергию рассеянных частиц, можно определить массу рассеивающих частиц,

2) для достижения хорошей чувствительности метода угол рассеяния должен быть достаточно большим, а масса налетающих частиц не слишком малой.

Поскольку энергетическое разрешение используемых детекторов обычно не менее 20 кэВ, то для наиболее оптимальных условий экспериментов выбирают угол рассеяния порядка 160° , а в качестве анализирующего пучка обычно используют ускоренные ионы гелия.

Наибольшее изменение энергии происходит для $\theta=180^\circ$, где

$$K = \left(\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right)^2 \quad (11)$$

Обычно выбирается геометрия, которая позволяет детектировать рассеяние α -частиц (или протонов) при очень больших углах.

Дифференциальное сечение рассеяния $d\sigma/d\Omega$ для упругих столкновений лабораторной системе координат, описывающее процесс атомно- атомного рассеяния имеет вид:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{(\cos \theta + \sqrt{x^2 \sin^2 \theta})^2}{\sqrt{1 - x^2 \sin^2 \theta}} \quad (12)$$

где $x=M_1/M_2$, e^2 – квадрат заряда электрона, и E – энергия бомбардирующей частицы (снаряда). Вероятность рассеяния задаётся как $(Z_1 Z_2)^2$ и как $1/E^2$. Спектр обратного рассеяния частиц соответствует пику для каждого элемента в образце с относительной высотой (площадью) $\propto Z^2$.

Дифференциальное сечение рассеяния сильно уменьшается с увеличением угла рассеяния ($\sim 1/\sin^4 \theta$) и увеличивается с уменьшением энергии пучка ($\sim 1/E^2$). Оно квадратично растет с увеличением номеров Z_1 и Z_2 сталкивающихся атомов. Для достижения высокого разрешения по массе, необходимо, чтобы налетающая частица рассеивалась на угол θ как можно более близкий к 180° - требование, которое сильно уменьшает величину регистрируемого сигнала и повышает требования к чувствительности канала регистрации.

Содержание элемента можно рассчитать по формуле:

$$N = \frac{D}{F \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega} \quad (13)$$

где N – число атомов мишени, D – число зарегистрированных событий, F поток бомбардирующих ионов. Формула справедлива для очень тонкой плёнки или если рассеивающие частицы отражаются от поверхности толстого образца.

$$\Delta E = KE_0 - E = [\varepsilon]_{BS} N_x \quad (14)$$

$$[\varepsilon]_{BS} = \frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon_{out} \quad (15)$$

где ε_{in} и ε_{out} зависящие от энергии сечения торможения на входном и выходном пути иона.

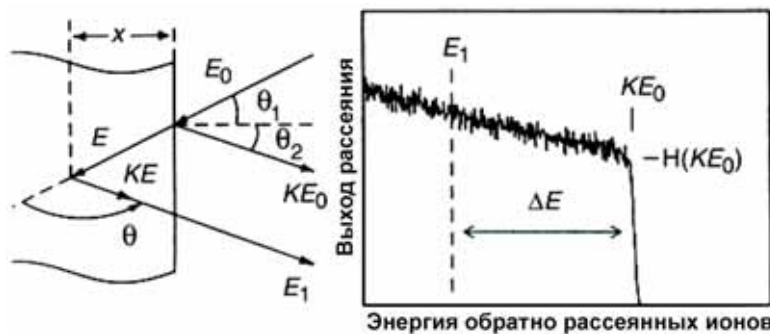


Рис. 12. Шкала энергетической глубины в обратном резерфордском рассеянии.

На практике ситуация обычно более сложная, поскольку потеря энергии начальных ионов при проникновении в образец сопровождается непрерывным изменением вероятности рассеяния и энергии рассеянных частиц. Возникшие спектры для рассеяния от одного элемента на различных глубинах показаны на **Рис. 12**, где начальная энергия ионов E_0 , энергия ионов, рассеянных от поверхности, KE_0 , а энергия ионов, рассеянных на глубине x есть E_1 . В этой ситуации, потеря энергии при пересечении фольги толщиной N_x туда и обратно:

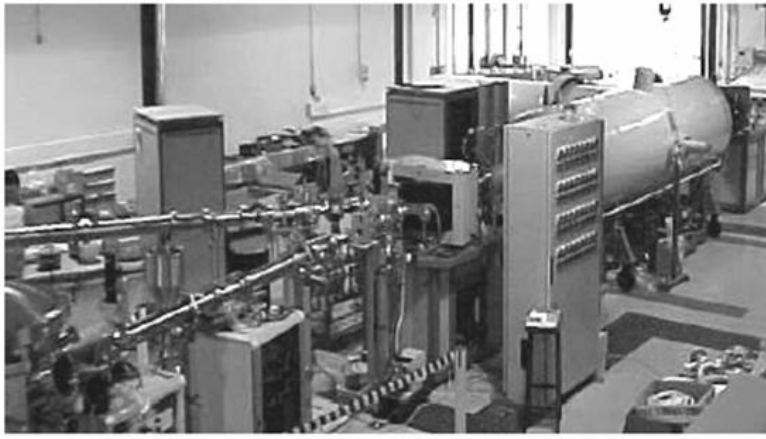


Рис. 13. Тандемный ускоритель ионов.

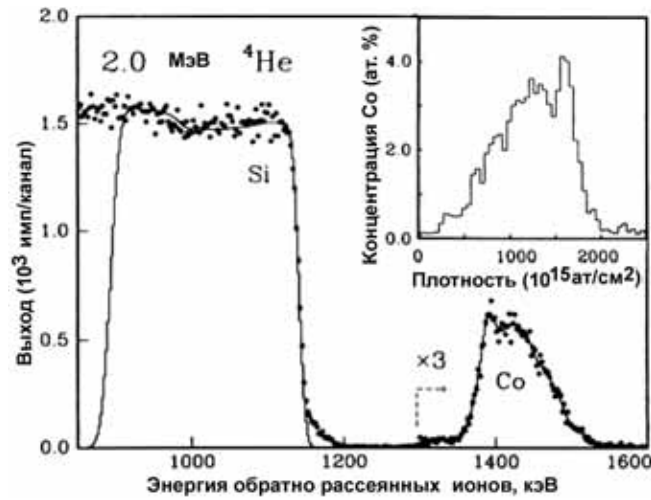


Рис. 14. Резерфордовское обратное рассеяние 2,0 МэВ ^4He ионов на образце Si(Co). Точки – экспериментальные данные, линия – модельный спектр. Угол рассеяния $\Theta=170^\circ$ с $\theta_1=\theta_2=5^\circ$.

Для экспериментальных исследований используются различные ускорители ионов, например ускорители Ван-де-Графа. В качестве примера на Рис. 13 показана установка для исследования обратного рассеяния с использованием тандемного ускорителя ионов.

Резерфордовское обратное рассеяние – важный метод определения состава и строения поверхностей и тонких плёнок. На Рис. 14 показаны результаты применения метода обратного резерфордовского рассеяния ионной ^4He с

энергией 2 МэВ на поверхности кремния, допированного кобальтом, путём диффузии вглубь материала. Легко регистрируется кобальт и его распределение по глубине исследуемого материала.

Выше мы рассмотрели возможности метода обратного резерфордовского рассеяния в элементной избирательности и чувствительности к малым количествам примесных атомов. Речь шла об атомах, локализованных на поверхности мишени. Метод, однако, может быть применён и для измерения характера распределения примесей по объёму образца – концентрационного профиля. Определение пространственного распределения примесей и дефектов основано на регистрации разницы в энергии частиц ΔE , рассеянных атомами, находящимися на разной глубине. Частица, попадающая в детектор, претерпев акт упругого рассеяния на некоторой глубине x , имеет меньшую энергию, чем частица, рассеянная атомами вблизи поверхности. Это связано как с потерями энергии на пути в мишень и из неё, а, так и с различиями в потерях энергии при упругом взаимодействии частицы с атомами, находящимися на поверхности и на глубине x .

Таким образом, спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния позволяет получать информацию о химическом составе и кристалличности образца как функции расстояния от поверхности образца (глубины), а также о структуре приповерхностного слоя монокристаллического образца.

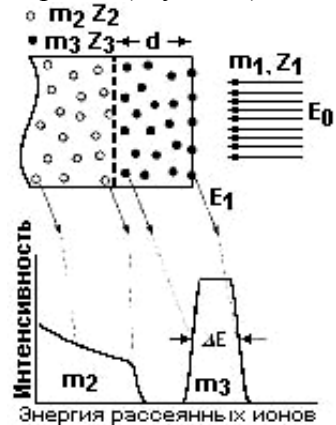


Рис. 15. Схематическая диаграмма спектра ионов с массой m_1 и первичной энергией E_0 , рассеянных от образца, состоящего из подложки из атомов с массой m_2 и пленки из атомов с массой m_3 толщиной d . Для простоты и пленка, и подложка считаются аморфными, чтобы избежать структурных эффектов.

Химический анализ с разрешением по глубине основан на том, что лёгкий высокоэнергетический ион может проникнуть глубоко внутрь твердого тела и рассеяться обратно от глубоко лежащего атома. Энергия, потерянная ионом в этом процессе, представляет собой сумму двух вкладов. Во-первых, это непрерывные потери энергии при движении иона вперед и назад в объеме твердого тела (т.н. потери на торможение). Скорость потери энергии на торможение (тормозная способность, dE/dx) табулирована для большинства материалов, что позволяет перейти от шкалы энергий к шкале глубин. Во-вторых, это разовая потеря энергии в акте рассеяния, величина которой определяется

массой рассеивающего атома. В качестве примера на **Рис. 15** приведена схема формирования спектра от образца, представляющего собой тонкую пленку на подложке. Пленка толщиной d проявляет себя на спектре в виде плато шириной ΔE . Правый край плато соответствует ионам, упруго рассеянными от поверхности, левый край – ионам, рассеянными от атомов пленки на границе раздела пленка-подложка. Рассеяние от атомов подложки на границе раздела соответствует правому краю сигнала подложки.

Рассмотрим процесс рассеяния частиц на большой угол на глубине и на поверхности в соответствии с **Рис. 16**. Пусть на мишень падает частица с энергией E_0 под углом θ_1 . Детектор, расположенный под углом θ_2 , регистрирует частицы, рассеянные на поверхности и на глубине x . Частицы, рассеянные на поверхности, попадают в детектор, имея энергию $K_{M2}E_0$. Частицы же, рассеянные на глубине x , будут иметь энергию E_1 , которая определяется соотношением:

$$E_1 = K_{M2}E - \frac{x}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \quad (16)$$

где $(dE/dx)_{out}$ - линейные потери энергии частицы при ее движении от точки рассеяния на глубине x до выхода из мишени, E - энергия, с которой частица подойдет от поверхности к точке рассеяния на глубине x :

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} \quad (17)$$

где $(dE/dx)_{in}$ - линейные потери энергии частицы при ее движении от поверхности до точки рассеяния на глубине x . Таким образом:

$$E_1 = E_0 - \Delta E, \quad (18)$$

где

$$\Delta E = x \left[K_{M2} \frac{1}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \right] \quad (19)$$

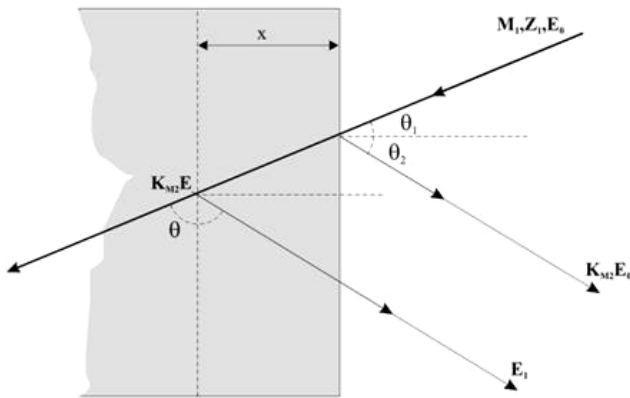


Рис. 16. Геометрия рассеяния частиц от мишени

Выражение в квадратных скобках в (19) обычно называют фактором энергетических потерь и обозначают как $\langle S \rangle$. Рассматривая для простоты геометрию эксперимента, когда $\theta_1=0$, т.е. $\theta_2=\pi-\theta$, получим следующее выражение для фактора энергетических потерь:

$$\langle S \rangle = K_{M2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} + \frac{1}{|\cos\theta|} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \quad (20)$$

и, соответственно, $\Delta E = \langle S \rangle x$. Последнее соотношение

лежит в основе перевода энергетической шкалы в спектрах обратного рассеяния в шкалу глубины. При этом глубинное разрешение определяется энергетическим разрешением детектора и может составлять величину до 20 нм.

Для определения энергетических потерь частицы (dE/dx) используют квантовую теорию торможения. Формула торможения для быстрых нерелятивистских частиц с массой, значительно большей электронной массы, имеет вид:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 Z_1^2 Z_2 N}{mv^2} \ln \frac{2mv^2}{I} \quad (21)$$

где v - скорость частицы, N - концентрация атомов мишени, e , m - заряд и масса электрона, I - средний ионизационный потенциал. Средний ионизационный потенциал, входящий в формулу (21), - подгоночный параметр, определяемый из экспериментов по торможению заряженных частиц. Для оценки среднего ионизационного потенциала используют формулу Блоха:

$$I = \varepsilon_{Ry} Z_2 \quad (22)$$

где $\varepsilon_{Ry} = 13,6$ эВ - постоянная Ридберга.

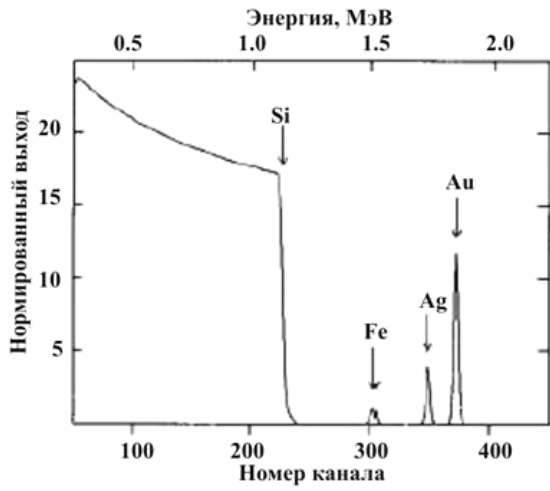


Рис. 17. Энергетический спектр ионов гелия с энергией 2 МэВ обратно рассеянных от кремниевой мишени

На **Рис. 17** приведен пример энергетического спектра обратного рассеянных ионов. Стрелками отмечены положения пиков тех элементов, которые содержатся на поверхности исследуемого образца. Обнаружение той или иной примеси связано не только с энергетическим разрешением детектора, но и с количеством этой примеси в мишени, т. е. с величиной сигнала от данной примеси на энергетическом спектре. Величина сигнала от i -го элемента примеси в мишени, или площадь под пиком A_i , определяется выражением:

$$A_i = q\Omega\sigma_i(Nx)_i, \quad (23)$$

где $(Nx)_i$ - слоевое содержание i -го элемента ($1/\text{см}^2$), σ_i - среднее дифференциальное сечение рассеяния анализирующих частиц на атомах в детектор с телесным углом Ω ($\text{см}^2/\text{ср}$), q - полное число анализирующих частиц, попавших в мишень за время измерения спектра. Из соотношения (23) следует, что стандартных условиях эксперимента (т.е. при постоянных Ω и q) величина сигнала пропорциональна σ_i . Для вычисления среднего дифференциального сечения можно воспользоваться формулой:

$$\sigma_i = \left(\frac{Z_1 Z_i e^2}{2E \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{\left\{ \cos \theta + \sqrt{1 - \frac{M_1^2}{M_i^2} \sin^2 \theta} \right\}^2}{\sqrt{1 - \frac{M_1^2}{M_i^2} \sin^2 \theta}} \quad (24)$$

Из последней формулы следует, что величина сигнала в спектрах обратного рассеяния зависит от порядкового номера элемента как Z_i^2 .

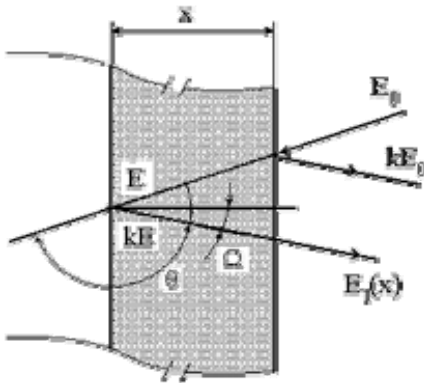


Рис. 18. Схема процесса рассеяния.

Таким образом, обратно рассеянные частицы с энергией ниже той, что соответствует рассеянию с поверхности монокристаллической мишени, несут информацию о глубине, на которой произошло рассеяние. Действительно, до столкновения, которое произошло на глубине x от поверхности мишени, первичная частица должна пройти расстояние x в твёрдом теле, теряя энергию как на пути вперед, так и после столкновения при выходе мишени в направлении детектора. На **Рис. 18** представлены обозначения, используемые для вычисления разницы между энергией налетающей частицы, которая рассеялась на поверхностном атоме на угол θ , kE_0 и энергией $E_1(x)$ частицы, достигшей детектора после столкновения на глубине x от поверхности мишени:

$$kE_0 - E_1(x) = \left[\frac{k}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{in} - \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{out} \right] x \quad (25)$$

В качестве величины dE/dx в (25) берут среднее значение энергии частицы на пути до и после столкновения. Формула (25) преобразует шкалу энергий регистрируемых частиц в шкалу глубин; максимальное значение энергии соответствует рассеянию с поверхности мишени ($E_1(0) = kE_0$), минимальная энергия соответствует наибольшей глубине рассеяния. **Рис. 19** схематически иллюстрирует спектр пучка легких ионов (He) обратно рассеянных с мишени C, в которую имплантирован As.



Рис. 19. Типичный спектр обратного резерфордского рассеяния гелия для углерода с поверхностно легированным и имплантированным мышьяком

Необходимо отметить следующее:

1. Конечность спектра подложки и её шкалы глубин;
2. Положение и ширину пика от имплантированного As, который смещен вниз по энергии и уширен в сравнении с положением и шириной пика от тонкого слоя As на поверхности *C* подложки (пунктирная кривая);
3. Высоту пика от имплантированного As (*h*) по отношению к высоте спектра *C* вблизи поверхности (*H*).

Первое объясняется следствием энергетической зависимости сечения резерфордского рассеяния, связанной с потерями энергии налетающих частиц в мишени. Второе отражает тот факт, что вследствие большей массы атомов имплантированного As, обратно рассеянные на As ионы будут иметь большую энергию, чем ионы, рассеянные на атомах *C*, поэтому профиль As примеси может быть измерен независимо от наличия атомов *C* в объеме. Энергия, при которой появляется пик от примеси по отношению к энергии, которая наблюдалась, если бы эта примесь была на поверхности (25) даёт информацию о глубине имплантированной примеси, а ширина пика с поправкой на разрешение детектора обеспечивает информацию о диффузии и распределении имплантированной примеси. Третье иллюстрирует тот факт, что спектр обратного рассеяния дает плотность числа конкретного вида атомов на глубине *x* исходя из измерений высоты *H* спектра (Рис. 19). Высота *H* определяется как

$$H = QN_x\sigma(\Omega)\Omega \quad (26)$$

где *Q*- общее число частиц, попадающих в мишень, *N*- объемная плотность атомов мишени, $\sigma(\Omega)$ - среднее дифференциальное сечение рассеяния, Ω - телесный угол, регистрируемый детектором. Отношение высоты *h* пика от As к высоте *H* спектра атомов мишени *C* отражает отношение между числом атомов As и *C* в мишени с поправкой на различное сечение рассеяния для двух элементов и на различие энергий частиц до столкновения в соответствии с глубиной имплантированного As.

Для исследования структуры монокристаллических образцов с помощью спектроскопии резерфордского обратного рассеяния используется **эффект каналирования**. Эффект заключается в том, что при ориентации пучка ионов вдоль основных направлений симметрии монокристаллов те ионы, которые избежали прямого столкновения с атомами поверхности, могут проникать глубоко в кристалл на глубину до сотен нм, двигаясь по каналам, образованным рядами атомов. Сравнивая спектры, полученные при ориентации пучка ионов вдоль направлений каналирования и вдоль направлений, отличных от них, можно получить информацию о кристаллическом совершенстве исследуемого образца. Из анализа величины поверхностного пика, являющегося следствием прямого столкновения ионов с атомами поверхности, можно получить информацию о структуре поверхности, например, о наличии на ней реконструкций, релаксаций и адсорбатов.

Если направление распространения пучка ионов устанавливается почти параллельно плотно упакованным цепочкам атомов, ионы пучка будут направляться потенциальным полем цепочки атомов в кристалле, результатом этого будет волнообразное движение частиц, при котором каналированные ионы не могут близко подойти к атомам в цепочках. Поэтому вероятность обратного рассеяния ионов резко уменьшается (примерно на два порядка). Повышается и чувствительность рассеяния к незначительному содержанию примеси на поверхности. Очень важно, что происходит полное взаимодействие пучка с первыми монослоями твердого тела. Это “поверхностное взаимодействие” приводит к улучшению разрешения по глубине. На Рис. 20 представлены спектры обратного рассеяния для случаев, когда пучок ионов параллелен главной кристаллографической оси и когда пучок ионов имеет “случайное” (не параллельное кристаллографической оси) направление.

Даже когда “случайный” и “канализованный” спектры получены для идентичных ионных пучков (с одинаковым числом падающих частиц), число событий обратного рассеяния, регистрируемых детектором значительно меньше для “канализованного” спектра за счёт эффекта каналирования. Такое уменьшение выхода обратного рассеяния отражает степень совершенства кристаллической структуры мишени, для чего вводят величину “нормированный минимальный выход” χ_{min} , который определяется как отношение числа обратно рассеянных частиц в узком энергетическом “окне” (вблизи поверхности кристалла) “канализованного” и “случайного” спектров (Рис. 20а, $c_{min}=H_a/H$). Для случая наибольшего сближения ионов пучка с цепочкой атомов *r*, концентрации атомов *N* и периода расположения атомов вдоль цепочки *d* минимальный выход

$$\chi_{min}(\rho) = Nd\pi r^2 \quad (27)$$

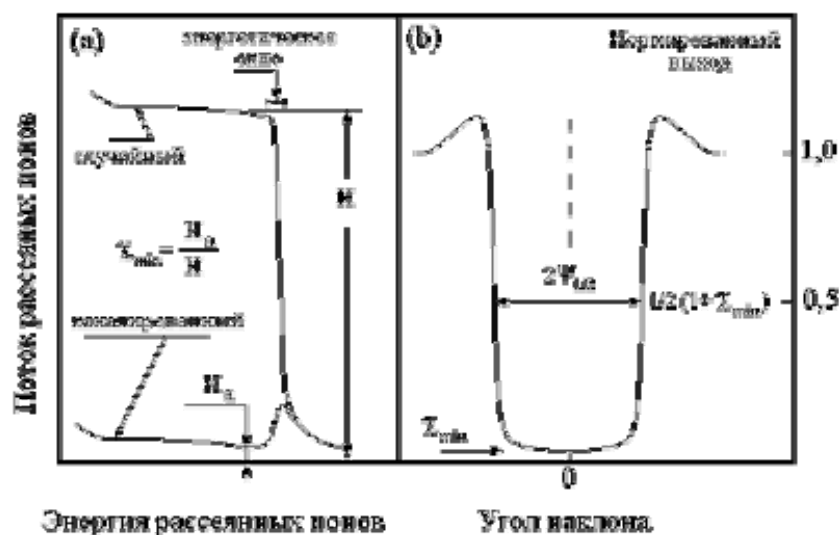


Рис. 20. Случайный и каналированный спектры обратного резерфордского рассеяния (а); угловая ширина канала (b).

Величина χ_{min} определяется только свойствами кристалла и не зависит от параметров рассеяния (Z_1 , Z_2 или E). Расстояние наибольшего сближения ρ , которое сильно влияет на величину χ_{min} , преимущественно определяется тепловыми колебаниями атомов в кристалле.

В экспериментах по каналированию кристаллический образец закрепляется в гониометрическом устройстве, и регистрируется число близких столкновений (как например, обратное рассеяние из приповерхностной области) как функция угла наклона ψ пучка к кристаллографической оси для фиксированного числа падающих частиц. Кривая, полученная в результате углового сканирования, показана на **Рис. 20б**. Кривая симметрична относительно минимума выхода и имеет ширину, определяемую как полуширина на половине высоты кривой. Приблизительная оценка критического значения угла ψ_c , больше которого пучок будет пробивать ряд атомов, может быть легко получена приравниванием поперечной энергии падающей частицы $E_0\psi_c$ и поперечной энергией $U(\rho)$ в точке поворота:

$$\psi_c = [U(\rho)/E_0]^{1/2} \quad (28)$$

Метод каналированного обратного рассеяния используется для исследования разориентированных кристаллических решеток путем измерения доли атомов, для которых каналы закрыты. Когда падающий пучок направлен вдоль направления каналирования совершенного кристалла, значительное уменьшение выхода обратного рассеяния наблюдается вследствие того, что каналированные ионы, направляемые атомными цепочками, не приближаются к атомам достаточно близко, чтобы испытать столкновение. Однако, если часть кристалла разориентирована и атомы решетки смещены так, что закрывают часть каналов, ионы, направленные вдоль номинального направления каналирования, испытывают близкие столкновения со смещенными атомами, в результате чего выход обратного рассеяния увеличивается по сравнению с ненарушенными каналами. Так как смещённые атомы имеют ту же массу, что и атомы решетки, увеличение выхода обратного рассеяния происходит при энергии, соответствующей глубине, на которой расположен смещенный атом. Увеличение выхода обратного рассеяния с данной глубины, зависит от числа смещенных атомов, а зависимость выхода от глубины (энергия обратного рассеяния E_1) отражает распределение смещенных атомов по глубине.

В то время как ионы высоких энергий могут проникать в твердое тело на глубину порядка нескольких микрон, ионы средних энергий (порядка сотен килоэлектронвольт) рассеиваются почти полностью в приповерхностном слое и широко используются для исследования первых монослоев. Налетающие на мишень ионы средних энергий рассеиваются на атомах поверхности посредством бинарных столкновений и регистрируются электростатическим энерго-анализатором. Такой анализатор регистрирует только заряженные частицы, а в диапазоне энергий ~ 1 кэВ частицы, проникающие глубже первого монослоя, выходят наружу почти всегда в виде нейтральных атомов. Поэтому чувствительность эксперимента только к заряженным частицам повышает поверхностную чувствительность метода рассеяния ионов низких энергий. Главными причинами высокой поверхностной чувствительности этого метода является зарядовая избирательность электростатического анализатора и очень большие значения сечений рассеяния. Разрешение по массе определяется энергетическим разрешением электростатического энергоанализатора.

Однако форма спектра отличается от той, которая характерна для высоких энергий. Теперь спектр состоит из серии пиков, соответствующих атомным массам элементов поверхностного слоя. Количественный

анализ в этом диапазоне сложен по двум причинам: 1) вследствие неопределенности сечений рассеяния и 2) из-за отсутствия достоверных данных о вероятности нейтрализации ионов, рассеянных на поверхности. Влияние второго фактора можно свести к минимуму, используя пучки с малой вероятностью нейтрализации и применяя методы детектирования, не чувствительные к зарядовому состоянию рассеянного иона.

В заключение, упомянем ещё одно любопытное применение метода обратного резерфордовского рассеяния – определение элементного состава лунной и марсианской поверхностей. В миссии США 1967-68 источник ^{242}Cm испускал α -частицы, рассеяние которых впервые обнаружило в лунном грунте повышенное содержание титана, что в последствии было подтверждено лабораторным анализом лунных минералов. Эта же методика использовалась при изучении марсианских горных пород и почвы.