

## Ионно-пучковая аналитическая технология определения легких элементов в материалах

**В.К. Егоров, Е.В. Егоров, \*М.С. Афанасьев**  
**ИПТМ РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия,**  
**e-mail: [egorov@iptm.ru](mailto:egorov@iptm.ru)**  
**\*ИРЭ РАН, Фрязино, Россия**

*Обсуждаются экспериментальные и аналитические возможности комплекса ионно-пучковых методов исследования материалов для количественного определения содержания в них легких элементов. Дана общая и аналитическая характеристика методов ионно-пучковой диагностики и указаны важнейшие сферы ее применения. Представлен перечень необходимого аппаратного обеспечения и обсуждены особенности процедуры пробоподготовки. Отдельное внимание уделено проблеме востребованности методов ионно-пучкового анализа и степени их эффективности при определении содержания легких элементов в материальных объектах.*

***Quantitative analysis of light element content in materials by ion beam testing methods V.K.Egorov, E.V.Egorov, M.S.Afnas'ev.** Experimental and analytical possibilities of ion beam methods set for quantitative diagnostic of light element content in materials are discussed. Common analytical characteristics of ion beam methods for the material analysis and main fields of its application are presented. Experimental facility and methods of samples preparation are described. Specific attention is focused on the ion beam methods application for real object investigations and the degree of its efficiency for light element diagnostics in materials.*

### **Введение**

Методы ионно-пучковой диагностики материалов широко используется в экспериментальной и аналитической практике зарубежных ученых [1] и почти не представлены в работах Российских исследователей. Такое положение дел связано, с одной стороны, с крайне низким уровнем оснащенности отечественных лабораторий высокоэнергетической ионно-пучковой техникой, и в частности, электростатическими генераторами Ван де Граафа, а с другой – отсутствием школы ионно-пучковой диагностики материальных объектов. Несмотря на то, что еще в СССР было издано несколько прекрасных монографий и руководств по ионно-пучковому анализу, как отечественных [2-7], так и зарубежных ученых [8,9], в нашей стране ионно-пучковая диагностика материалов не превратилась в высоковостребованную аналитическую процедуру. Этот факт является весьма удручающим, поскольку базовый метод ионно-пучкового анализа материалов – резерфордовское обратное рассеяние (РОР) ионных пучков на ядрах атомов изучаемых объектов является единственным абсолютным инструментальным методом, т.е. методом, не требующим эталонов, стандартов или образцов сравнения, с помощью которых возможно получать количественные результаты, опираясь на первые принципы [10]. Спектры РОР, получаемые из эксперимента, практически полностью описываются на основании известной формулы Резерфорда, отражающей электростатическое взаимодействие налетающего иона и ядра рассеивающего атома, и формулы Бора, учитывающей торможение ионов в результате их взаимодействия с электронной подсистемой диагностируемого материала [8,10], а так же экспериментальных данных по торможению ионов и нерезерфордовскому рассеянию [11]. Аппроксимация спектров РОР может быть выполнена вручную, как это, например, описано в работе [5]. Однако в настоящее время подобная процедура выполняется с помощью компьютерных интерактивных программ, позволяющих учитывать как элементную многокомпонентность тестируемых проб, так и вариацию содержания элементов по толщине мишени [12]. Вообще главной задачей ионно-пучкового анализа материалов является определение элементного состава изучаемого объекта и

построение элементных концентрационных профилей по его толщине. Метод резерфордовского обратного рассеяния позволяет проводить многоэлементный анализ и фиксировать наличие в материале любых элементов от лития до урана с разрешением по глубине до 2 нм. Однако чувствительность этого метода весьма ограничена. Пределы обнаружения примесных элементов в материалах при использовании РОР измерений, как правило, не опускаются ниже 0.1 ат.%. Этот существенный недостаток легко компенсируется параллельным использованием регистрации выхода рентгеновской флуоресценции, возбуждаемой в результате взаимодействия высокоэнергетических ионных пучков с электронной подсистемой изучаемого объекта. Данный метод ионно-пучковой диагностики непосредственно не является количественным методом элементного анализа материалов, поскольку интенсивность выхода рентгенофлуоресценции конкретных характеристических линий помимо концентрации атомов в веществе зависит, как от их взаимного влияния (матричный эффект), так и от фактора поглощения соответствующих характеристических излучений в материале. В итоге, например, интенсивность выхода флуоресценции линий FК $\alpha$  при диагностике материала CaF $_2$  будет отражать содержание атомов фтора в поверхностном слое толщиной 150 нм, а интенсивность выхода линии CaK $\alpha$  будет характеризовать слой толщиной около 1 мкм. (Последний фактор может быть подавлен за счет использования плоского рентгеновского волновода-резонатора, концентрирующего рентгенофлуоресцентный выход в условиях ионно-пучкового возбуждения только из поверхностного слоя диагностируемого объекта толщиной 3-5 нм [13].) Чувствительность рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) при ионном возбуждении существенно превышает возможности РФА измерений в условиях применения в качестве возбуждающего фактора рентгеновское, электронное и гамма излучение [14]. Этот факт связан с различием механизмов возбуждения рентгенофлуоресценции. Важным преимуществом возбуждения выхода рентгенофлуоресценции ионными пучками в сравнении с использованием потоков электронов, широко применяющимися в микронных исследованиях, является значительное снижение фоновой составляющей ввиду уменьшения выхода интенсивности тормозного излучения. Применение метода РФА при ионном возбуждении в тандеме с резерфордовским обратным рассеянием позволяет решать большинство задач элементной диагностики многослойных и диффузионных материальных структур на глубину до 10-15 микрометров, а также выполнять эффективный элементный анализ сухих остатков жидкостей, осажденных и высушенных на сверхлегких подложках, например, на Be полированных пластинах.

В качестве интересных и полезных дополнений к методам РОР и РФА при ионном возбуждении могут использоваться резонансные и пороговые ядерные реакции [11], а также метод ядер отдачи [15], который по существу является обратным к резерфордовскому обратному рассеянию. Ядерные реакции могут быть эффективно использованы для индивидуального элементного анализа и глубинного концентрационного профилирования с использованием определенных изотопов. Такие измерения позволяют получать данные по относительному содержанию изотопа по толщине изучаемого объекта. Эти данные становятся количественными при параллельном использовании сведений, полученных методом РОР. Методы диагностики, использующие ядерные реакции, являются достаточно трудоемкими и времязатратными, однако в ряде случаев они оказываются незаменимыми. Например, при диагностике железо-никелевых сплавов метод РОР не различает атомы Fe и Ni вследствие близости сечений рассеяния быстрых ионов на ядрах этих атомов. Подключение РФА измерений позволяет лишь дать оценку соотношения интегрального содержания атомов железа и никеля в образце, а проведение дополнительных измерений с использованием ядерной реакции Ni $^{58}(p,\gamma)Cu^{59}$  дает возможность зарегистрировать профиль относительного содержания никеля по глубине железо-никелевой мишени. Резонансные реакции имеют еще одно важное практическое значение. Они используются для точной калибровки энергии ионных потоков, генерируемых ускорителями заряженных частиц [16].

Метод ядер отдачи принципиально может быть использован для концентрационной диагностики и концентрационного профилирования содержания по глубине всех элементов [15]. Однако обычно он применяется для анализа содержания атомов водорода в материалах, поскольку анализ содержания тяжелых элементов требует ионных пучков со сверхвысокими энергиями. В основе метода лежит механизм упругого рассеяния ионов зондирующего потока

на ядрах атомов изучаемого материала. Однако в отличие от метода ROP в нем регистрируются не рассеянные ионы, а ядра атомов, выбитых из мишени. Анализ содержания атомов водорода осуществляется в условиях использования зондирующего потока ионов гелия с энергией более полутора мегаэлектронвольт. В стандартной измерительной геометрии перед детектором, регистрирующим ионы, устанавливается майларовая фольга, полностью поглощающая поток рассеянных ионов гелия, но пропускающая, вследствие меньшего торможения, поток выбитых ионизированных атомов водорода (протонов). Метод позволяет отделить содержание водорода в адсорбированном слое, от его наличия в истинно поверхностном слое исследуемого материала, и диагностировать концентрационный профиль содержания этих атомов в слое толщиной 1-2 мкм с разрешением около 50 нм и пределами обнаружения на уровне 0.1 ат.%. Специальные экспериментальные ухищрения позволяют снизить этот предел до 0.001 ат.% [17], но при этом резко повышается длительность и стоимость измерений.

Специфическое место в ионно-пучковом анализе занимает метод каналирования ионных пучков в материалах [7,8,18]. Метод применим в условиях наличия высокого структурного совершенства изучаемых объектов. Суть метода состоит в проведении измерений резерфордского обратного рассеяния, РФА при ионном возбуждении, ионолюминесценции, а также регистрации выхода продуктов ядерных реакций в условиях ориентации монокристаллов или истинно эпитаксиальных структур своими кристаллографическими осями или кристаллографическими плоскостями вдоль направления распространения диагностирующего ионного потока. В зависимости от выбора такой ориентации каналирование ионов может быть осевым или плоскостным. В условиях каналирования существенно снижается интенсивность взаимодействия ионного потока с ядрами атомов, составляющих монокристаллическую мишень, и их внутренними электронными оболочками. В результате резко понижается выход ионов, претерпевших резерфордское обратное рассеяние, выход продуктов ядерных реакций и характеристического рентгеновского излучения. В то же время в условиях каналирования ионов наблюдается резкое увеличение интенсивности ионолюминесценции. Несмотря на некоторое расширение возможностей элементной диагностики, каналирование ионов в значительной степени является методом структурного анализа материалов. Этот метод предоставляет возможность непосредственной диагностики монокристалличности и эпитаксиальности изучаемых объектов. В специальных условиях метод позволяет определять структурные положения примесных атомов, типы и распределения дислокаций в структурах, двойникование в кристаллах, а также структурно-кинетические явления [19]. С точки зрения элементной диагностики метод эффективен для анализа состава поликристаллических и аморфных тонких пленок на монокристаллических объектах, особенно при наличии в таких пленках легких элементов. Вообще в практике количественного анализа содержания в материалах легких элементов все методы ионно-пучкового анализа, так или иначе, вносят свой вклад в повышение эффективности этого анализа.

### ***Принципиальные возможности и экспериментальная реализация ионно-пучковой диагностики легких элементов***

Количественная ионно-пучковая элементная диагностика материалов в основном опирается на данные ROP измерений, поскольку рассеяние ионов достаточно точно описывается моделью упругого взаимодействия с ядрами атомов, составляющих исследуемый объект, а их энергетические потери – моделью неупругого взаимодействия с электронной подсистемой этого объекта. На рис. 1 представлена схема упругого столкновения быстрого иона массой  $M_1$  и энергией  $E_0$  с ядром покоящегося атома массой  $M_2$ , которая показывает результат этого взаимодействия. Перераспределение энергии определяется так называемым кинематическим фактором [8]:

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (1)$$

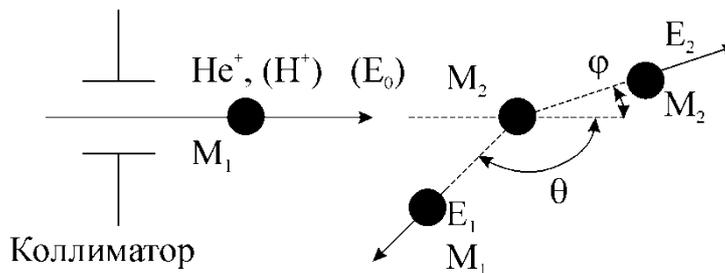


Рис. 1. Схема упругого столкновения иона массой  $M_1$  с энергией  $E_0$  с ядром покоящегося атома массой  $M_2$ .

В соответствии с законом сохранения энергии, покоившийся атом получает энергию  $E_2$ , которая является разницей между начальной и конечной энергией иона. Анализ этой формулы показывает, что наибольшей потерей энергии характеризуется тот ион, который испытал рассеяние на максимально возможный угол  $\theta$ . Сравнение кинематических факторов для элементов с разной массой ядер в соответствии с выражением:  $\Delta E_1 = E_0(K_{M_2} - K_{M_1})$  показывает, что в случае максимальных углов рассеяния наблюдается и максимальная разница в энергии  $\Delta E_1$  для рассеянных ионов, а, следовательно и максимально возможное разрешение по массам. Именно поэтому метод получил название обратного Резерфордского рассеяния. Кроме разрешения по массам атомов, составляющих исследуемый материал, существенную аналитическую роль играет величина фиксируемого сигнала, соответствующего значению содержания этих атомов. Величина этого сигнала в первую очередь определяется фактором среднего дифференциального сечения рассеяния энергетических ионов  $\sigma_1$  на ядрах атомов материала, описываемое формулой Резерфорда для упруго (в данном случае – электростатически) взаимодействующих объектов [5]:

$$\sigma_R = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 \sin \theta} \right)^2 F(M_1, M_2, \theta) \quad (2)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $Z_1$  и  $E_0$  – заряд и энергия налетающего иона,  $Z_2$  – заряд ядра рассеивающего атома, а функция  $F(M_1, M_2, \theta)$  представляет собой поправочный фактор, слабо зависящий от массы ядра рассеивающего атома. Анализ формулы Резерфорда показывает, что сечение рассеяние для легких атомов (т.е. атомов с малой величиной заряда ядра  $Z_2$ ) оказывается много ниже в сравнении с сечением рассеяния ионов на тяжелых ядрах. Следовательно, можно ожидать, что РОР диагностика элементов ряда Li, Be, B, C, N, O и F будет не эффективной. Однако природа преподнесла этим измерениям замечательный подарок в форме так называемого нерезерфордского вклада в рассеяние, связанно с наличием ядерного взаимодействия между налетающим ионом и рассеивающим ядром [20]. На рис. 2 показаны расчетная и экспериментальная зависимости сечения рассеяния ионов водорода на ядре атома  $^{12}C$ , соответствующая формуле Резерфорда и полученная из реальных измерений для угла рассеяния  $\theta=160^\circ$  в широком энергетическом интервале. Приведенные экспериментальные данные показывают, что использование фактора наличия нерезерфордского вклада в эффект обратного рассеяния протонов на ядрах атомов углерода существенно повышает аналитическую чувствительность при диагностике углеродосодержащих материалов. (Следует заметить, что в указанном энергетическом интервале нерезерфордский вклад в рассеяние потоков ионов гелия на ядрах атомов всего элементного ряда не выходит за рамки статистической погрешности при использовании в расчетах формулы Резерфорда). В современных программах аппроксимации спектров обратного рассеяния ионов нерезерфордский вклад учтен для широкого энергетического интервала [21]. Использование эффекта нерезерфордского вклада в рассеяние потоков ионов водорода является важным фактором, содействующим количественному анализу присутствия легких элементов в материале и определению концентрационных профилей их содержания по толщине изучаемой мишени. Свой весьма эффективный вклад в этот анализ вносят и рентгенофлуоресцентные исследования, выполняемые при ионном возбуждении выхода рентгеновской характеристической радиации.

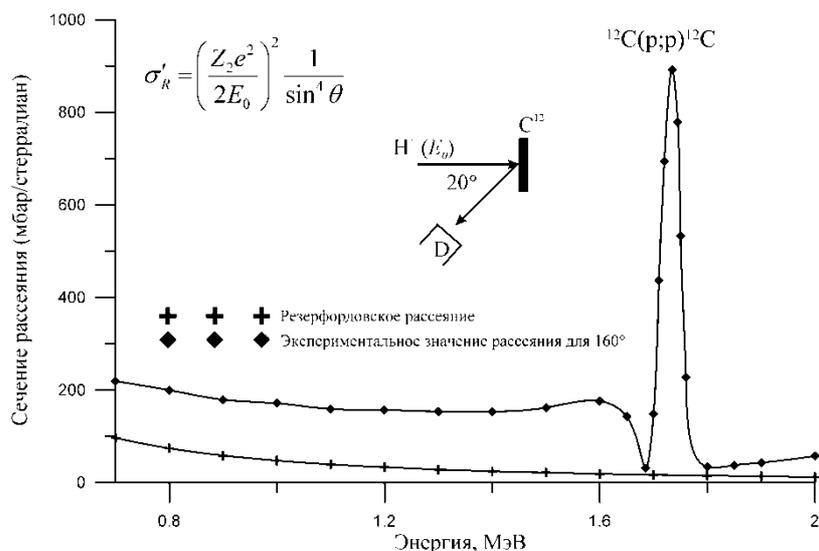


Рис. 2. Теоретическая и экспериментальная зависимости сечения рассеяния потока ионов водорода для угла рассеяния  $160^\circ$  на ядрах атомов  $^{12}\text{C}$  от энергии налетающих ионов.  $\sigma_R = \sigma'_R \cdot F(M_1, M_2, \theta)$ . Значение функции  $F(M_1, M_2, \theta)$  близко к единице.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные, полученные для сечения возбуждения характеристической рентгеновской флуоресценции в условиях использования пучка протонов различной энергии [22]. Обращает на себя внимание относительно высокое значение этого параметра для возбуждения флуоресценции легких элементов, особенно при использовании протонных пучков с энергией 0.5-2.0 МэВ. Представленные данные показывают, что при использовании, например, пучка протонов с энергией 1 МэВ, сечения возбуждения рентгенофлуоресценции линии  $\text{YK}\alpha$  и  $\text{BeK}\alpha$  отличаются на 5 порядков. К сожалению, имеются ограничения, не позволяющие в полной мере воспользоваться фактором высокой эффективности возбуждения выхода рентгенофлуоресценции легких элементов высокоэнергетическими протонными пучками вследствие некоторых трудностей, возникающих при детектировании мягкого рентгеновского излучения. Эти трудности связаны с поглощением излучения окном рентгеновского детектора.

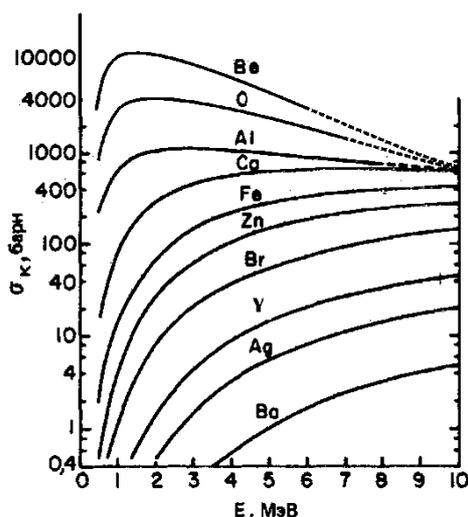


Рис. 3. Сечение возбуждения рентгенофлуоресценции пучком протонов различных энергий [22].

На рис. 4 представлены экспериментальные данные по эффективности регистрации рентгеновских квантов разной энергии, полученные для стандартных рентгеновских

детекторов, укомплектованных разными типами входных окон [23]. При использовании детектора с толщиной активной зоны 500 мкм относительная эффективность регистрации линий  $YK\alpha$  ( $E=14.96$  кэВ) приблизительно будет соответствовать 100%, в то время как линия  $BeK\alpha$  ( $E=0.11$  кэВ) может быть зарегистрирована лишь в условиях применения полимерного высокопрочного окна «С1» с относительной эффективностью около 1%. В целом аналитическая эффективность ионно-пучковой диагностики методом РФА при ионном возбуждении для регистрации наличия атомов Ве будет на 3 порядка выше в сравнении с фактом присутствия в материале атомов иттрия.

В то же время необходимо отметить, что ионно-пучковые комплексы, в том числе и УНУ №45, ионно-пучковый аналитический комплекс Сокол-3, обслуживаемый авторами этой работы, как правило, оснащены детекторами рентгеновского излучения с Ве окном толщиной 8 мкм. В этом случае возможности РФА диагностики в условиях ионно-пучкового возбуждения с низкэнергетической стороны ограничены регистрацией лишь присутствия атомов кислорода в изучаемом объекте. С подобными детекторами метод позволяет диагностировать присутствие атомов фтора в материале на уровне не хуже 1 ppm [24].

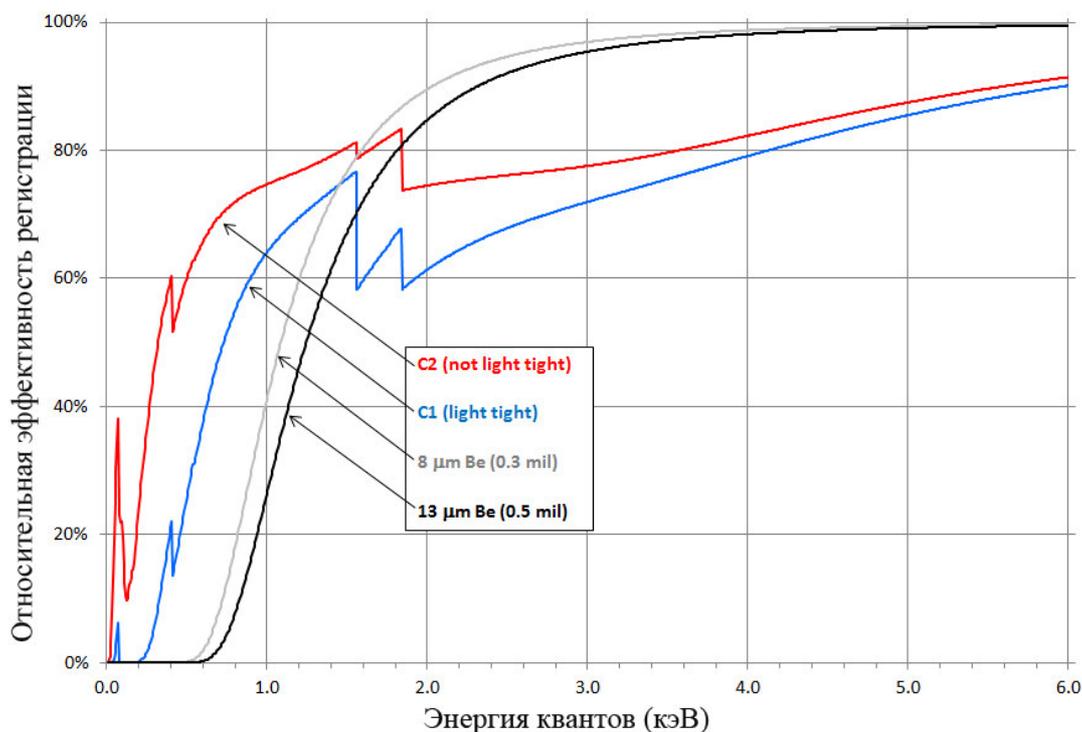


Рис. 4. Функции зависимости эффективности регистрации рентгеновских квантов разной энергии рентгеновскими детекторами, снабженными разными типами входных окон [23].

Определенные диагностические возможности для регистрации наличия в материале атомов легких элементов предоставляют резонансные и пороговые ядерные реакции. В таблице 1, компелированной из целого ряда изданий [25], приведены параметры резонансных ядерных реакций, которые используются для диагностики легких элементов в материалах с помощью протонных пучков с энергией менее 2 МэВ. В таблице указаны энергии резонансов, их ширина, сечения возбуждения реакций и некоторые относительные данные по пределам обнаружения изотопов атомов, участвующих в реакциях [26]. Данные по пределам обнаружения достаточно условны. Они соответствуют условиям объемного равномерного содержания примеси, отсутствию мешающих факторов, а также средним дозовым характеристикам и определенной геометрии регистрации выхода продуктов реакций. Поэтому реальные данные в конкретных случаях могут отличаться от величин, указанных в таблице, на порядок, как в одну, так и в другую сторону.

**Таблица 1. Ядерные реакции на изотопах легких элементов инициируемые протонами [5,11,19,25,26].**

Изотоп	Содержание в природе, %	Ядерная реакция	Энергия протона, кэВ	Сечение реакции, мб/ср	Ширина резонанса, кэВ	Эмитируемый продукт $E_\gamma, E_\alpha, \text{МэВ}$	Предел обнаружения, ат.%
${}^6\text{Li}$	7.62	-	-	-	-	-	-
${}^7\text{Li}$	92.58	${}^7\text{Li}(p,\gamma){}^8\text{Be}$	441	6	12	17.65; 14.75	~100 ppm
${}^9\text{Be}$	100	${}^9\text{Be}(p,\alpha){}^6\text{Li}$	330	4	1.5	8.5; 14.2	~50 ppm
${}^{10}\text{B}$	19.61	${}^{10}\text{B}(p,\gamma)$	1146	0.01	570		~10 ppm
${}^{11}\text{B}$	80.39	${}^{11}\text{B}(p,\alpha){}^8\text{Be}$	650	90	10	-; 3.7	~10 ppm
${}^{12}\text{C}$	98.89	${}^{12}\text{C}(p,\gamma){}^{13}\text{N}$	459	0.13	40	2.36; -	~120 ppm
${}^{13}\text{C}$	1.11	${}^{13}\text{C}(p,\gamma){}^{14}\text{N}$	550	1.44	32	8.6; -	~100 ppm
${}^{14}\text{N}$	99.64	${}^{14}\text{N}(p,\gamma){}^{15}\text{O}$	278	~0.01	1.6	6.8	~100 ppm
${}^{15}\text{N}$	0.36	${}^{15}\text{N}(p,\gamma){}^{12}\text{C}$	898	800	2.2	4.43	~10 ppm
${}^{16}\text{O}$	99.8	-	-	-	-	-	-
${}^{18}\text{O}$	0.2	${}^{18}\text{O}(p,\alpha){}^{15}\text{N}$	730	15	10	3.4	~10 ppm
${}^{19}\text{F}$	100	${}^{19}\text{F}(p,\gamma,\alpha){}^{16}\text{O}$	872	661	4.5	6.13	~1 ppm
${}^{23}\text{Na}$	100	${}^{23}\text{Na}(p,\alpha){}^{20}\text{Ne}$	592	4	45	2.238	~20 ppm
${}^{24}\text{Mg}$	78.6	${}^{24}\text{Mg}(p,\gamma)\text{Al}^{25}$	1200	~0.01	<10	3.44; 1.83; 1.61	~200 ppm
${}^{25}\text{Mg}$	10.2	${}^{25}\text{Mg}(p,\gamma)\text{Al}^{26}$	317	~0.01	12	6.19; 4.86; 0.82	~500 ppm
${}^{26}\text{Mg}$	11.2	${}^{26}\text{Mg}(p,\gamma)\text{Al}^{25}$	661	~0.01	<10	7.88; 6.68; 5.9	~500 ppm
${}^{27}\text{Al}$	100	${}^{27}\text{Al}(p,\gamma){}^{28}\text{Si}$	992	0.1	0.05	1.77; 7.93; 10.78	~10 ppm

Для реализации методов ионно-пучковой диагностики материалов, необходимо наличие источника ионных пучков, с энергией 1-2 МэВ, вакуумная система с безмаслянной откачкой с величиной разряжения на уровне  $10^{-6}$  торр ( $0.7 \cdot 10^{-3}$  Па), аналитический магнит со щелевой структурой, позволяющей формировать квазимоноэнергетический ионный пучок и экспериментальную камеру, оснащенную системой регистрации полного числа рассеянных ионов и набор детектирующих устройств для фиксирования спектров РОР и ядер отдачи, продуктов ядерных реакций и выхода характеристической рентгеновской радиации. Примером такой установки для ионно-пучковых аналитических измерений является комплекс Сокол-3, установленный в ИПТМ РАН и зарегистрированный в качестве Российской уникальной научной установки как УНУ №45 [27]. В качестве источника ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{He}^+$  комплекс располагает электростатическим генератором Ван де Грааффа горизонтального типа с максимальной генерируемой энергией ионных пучков 2.0 МэВ [28]. Для проведения измерений комплекс оснащен экспериментальной камерой с вакуумным гониометром, снабженным полосковым образцедержателем, и набором детектирующих устройств. На рис. 5 представлено схематическое изображение камеры и системы устройств регистрации и управления.

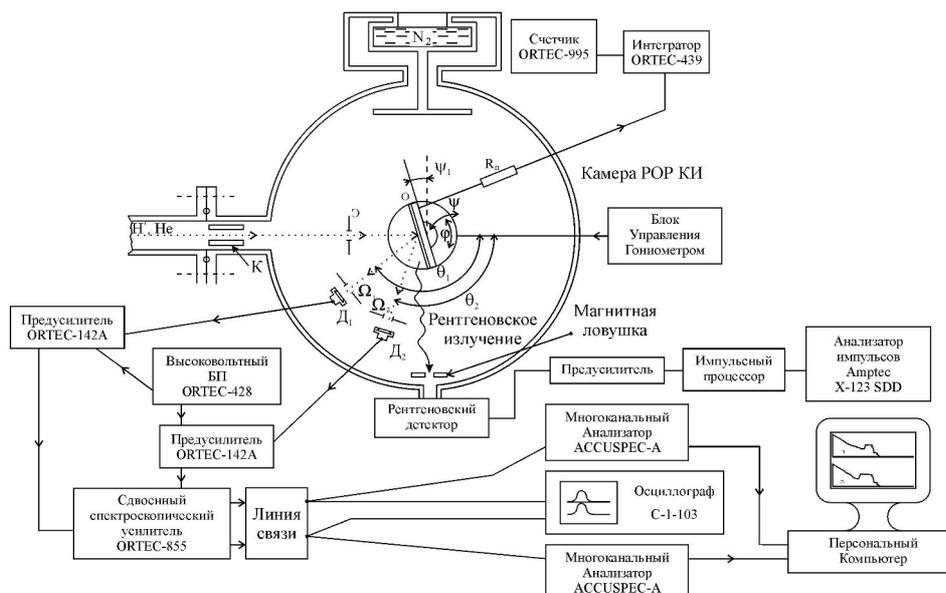


Рис. 5. Схематическое изображение камеры резерфордского обратного рассеяния ионов УНУ Сокол-3, располагающий двухдетекторной системой сбора информации ионного рассеяния и регистратором выхода рентгенофлуоресценции при ионном возбуждении.

Образцедержатель изолирован от корпуса гониометра, что позволяет фиксировать суммарный заряд потока ионов, рассеянных исследуемой мишенью в процессе экспериментальной экспозиции. Для предотвращения ошибок, связанных с выходом электронов, выбиваемых ионным потоком из мишени, перед интегратором установлен резистор, позволяющий поддерживать на образце избыточный положительный потенциал порядка 100 вольт. В камере имеются два детектора, фиксирующих выход рассеянных ионов, установленные под углами к направлению распространения исходного ионного потока  $\theta_1=160^\circ$  и  $\theta_2=120^\circ$ .

Там же расположен детектор рентгеновского излучения, снабженный разрезным коллиматором с магнитной ловушкой, обеспечивающим защиту детектора от рассеянных ионов (рис. 6). Этот детектор установлен по отношению к направлению распространения исходных ионных потоков под углом  $\theta_3=90^\circ$ .

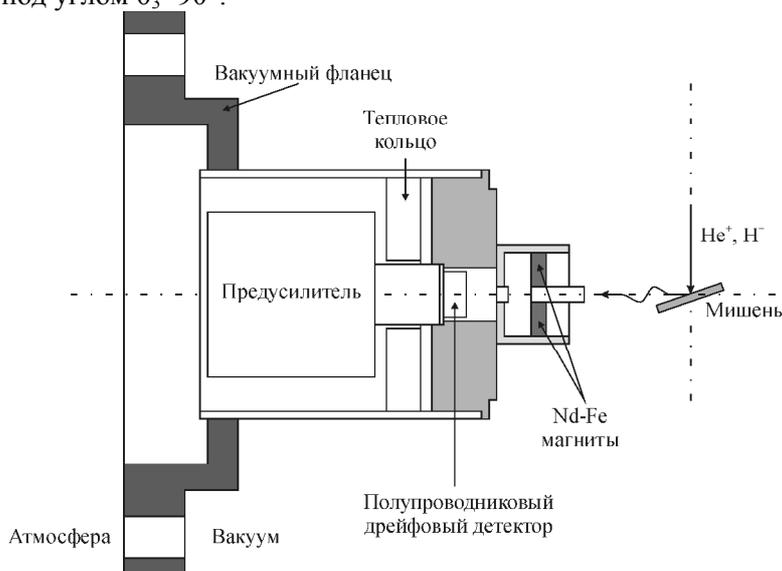


Рис. 6. Сборка конструкции вакуумного размещения детектора SDD в экспериментальной камере ионно-пучкового комплекса Сокол-3.

Использование двухдетекторной регистрации рассеянных ионов в параллельном режиме имеет важное аналитическое значение, поскольку в этом случае реальный концентрационный профиль распределения элементов по толщине мишени будет охарактеризован двумя независимыми спектрами РОР, полученными в условиях, отличающихся только углом рассеяния ионов. Использование двухдетекторной схемы регистрации спектров обратного рассеяния позволяет полностью избежать интерпретационных ошибок при расшифровке глубинных профилей распределения элементов в материалах. Пример использования двухдетекторной системы регистрации рассеянных ионов показан на рис. 7. Совместная обработка спектров РОР, показанных на этом рисунке, позволила определить толщину алюминиевого покрытия с предельно возможной точностью  $284 \pm 3$  нм. Толщина переходного слоя Al-SiO<sub>2</sub> оценивается не превышающей 10 нм. Конечно, в данном случае ввиду относительной простоты элементного концентрационного профиля по толщине мишени использование двухдетекторной системы регистрации может показаться избыточным, лишь несколько повышающим точность определения толщины покрытия. Однако в случаях изучения градиентных покрытий, а также диффузионных и имплантационных профилей, использование такой системы оказывается более чем оправданным.

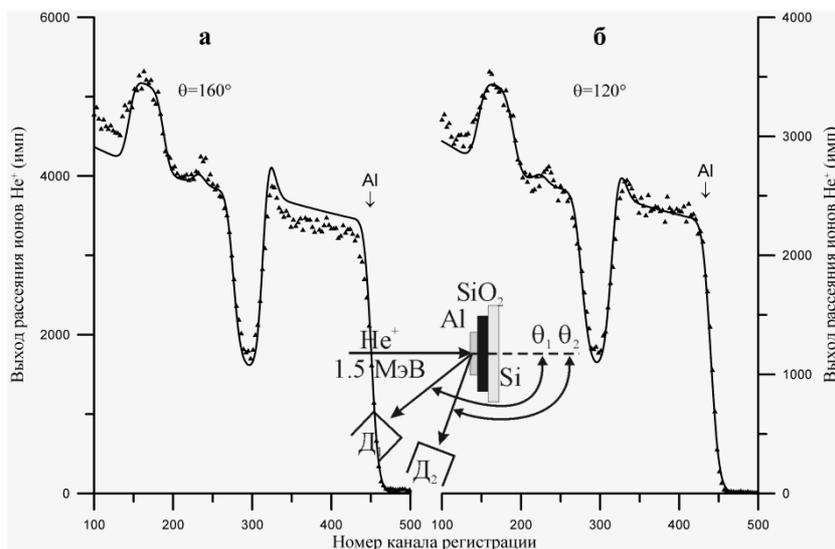


Рис. 7. Экспериментальные и теоретические спектры РОР He<sup>+</sup> ( $E_0=1.5$  МэВ) для отожженной пленочной структуры Al/SiO<sub>2</sub>/Si. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал. Стрелки соответствуют энергии рассеяния ионов He<sup>+</sup> на ядрах атомов Al на поверхности образца.

### Результаты экспериментальных исследований

Обзор возможностей экспериментальных исследований материалов, содержащих легкие элементы методами ионно-пучковой диагностики, целесообразно начать с данных, полученных для чисто углеродных материалов. На рис. 8 показаны экспериментальные спектры РОР потока ионов водорода с энергией 1.557 МэВ, полученные для углеродной мишени, и монокристалла алмаза в положении случайной ориентации относительно направления распространения ионного потока.

Спектры имеют практически идентичное очертание, но значительно отличающийся выход рассеяния. Это различие является прямым следствием более высокой атомной плотности в структуре алмаза. Аппроксимация представленных спектров с использованием интерактивной компьютерной программы RUMPP, которая является модернизированной версией программы RUMP [29], позволила определить атомную плотность для алмазной структуры как  $N=1.76 \cdot 10^{23}$  ат/см<sup>3</sup> ( $n=3.1 \cdot 10^{14}$  ат/см<sup>2</sup>), а для углеродной структуры  $N=1.13 \cdot 10^{23}$  ат/см<sup>3</sup> ( $n=2.3 \cdot 10^{14}$  ат/см<sup>2</sup>). Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами,

ожидаемыми на основании знания величин параметров элементарных ячеек для этих структур (для алмаза  $a=0.357$  нм; для углерода  $a=0.246$  нм,  $c=0.671$  нм [30]). Наличие высокого структурного совершенства у образца кристаллического алмазного образца позволило выполнить его исследования методом осевого каналирования ионов.

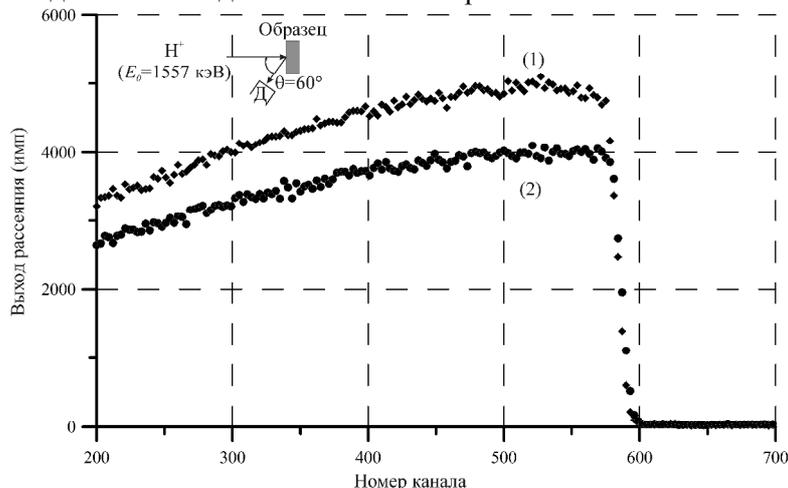
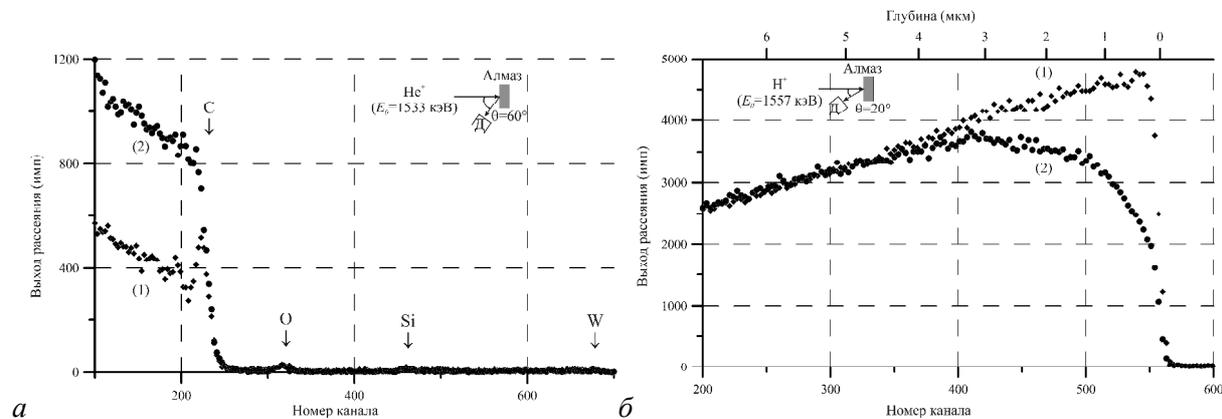


Рис. 8. Спектры РОР  $H^+$  алмаза (1) и стеклоуглерода (2). Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

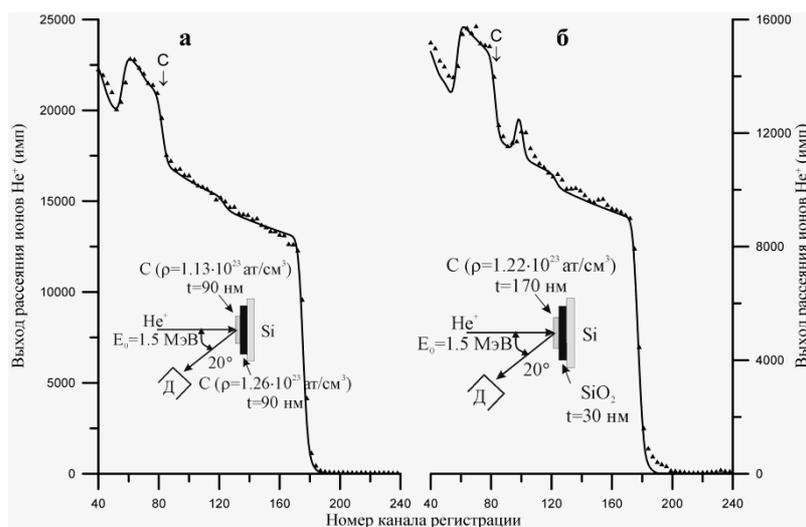
На рис. 9 представлены спектры РОР потоков ионов гелия и водорода для монокристаллической алмазной пластины, полученные в условиях ее случайной ориентации относительно направления распространения ионных потоков и при каналировании этих потоков вдоль кристаллографической оси [100]. Уровень совершенства кристаллической решетки принято характеризовать параметром  $\chi_{\min}$ , который рассчитывается теоретически на основе оценки размера сечения области каналирования для идеального атомного упорядочения в структуре, и экспериментально, на основе соотношения интенсивностей выхода рассеяния для условий каналирования и случайно ориентации кристалла. Структура алмаза характеризуется весьма плотной упаковкой и теоретическое значение  $\chi_{\min}$  для нее равно 0.093 (для сравнения можно указать, что для кремния этот параметр равен 0.031). Спектры РОР, представленные на рисунке 9, характеризуются значением  $\chi_{\min}=0.24$ . Пик на спектре каналирования ионов гелия в районе 220 канала связан с рассеянием на атомах углерода, находящихся на поверхности алмазной пластины. На поверхности пластины имеется пленка окиси углерода  $SiO_2$  толщиной 3 нм. В объеме алмазной структуры содержатся атомы Fe и Ni в количестве 0.2 ат.% (суммарно) и атомы W в количестве около 0.01 ат.%. Наличие этих атомов в структуре алмаза связано с технологией их синтеза. Их наличие в структуре является фактором недостаточного структурного совершенства синтетических алмазов относительно больших размеров. Интересным представляется изменение интенсивности выхода рассеяния ионов водорода в условиях осевого каналирования. С одной стороны, эти измерения позволяют оценивать изменение структурного совершенства по глубине кристалла. С другой стороны, на основе этих данных можно оценить глубину, на которой происходит деканалирование пучка. На основании спектра РОР, показанного на рисунке 9б, можно утверждать, что глубина деканалирования для данного образца составляет 4.5 мкм, причем на глубине около 3 мкм имеют место быть какие-то структурные аномалии.

Кроме изучения истинно алмазных структур, определенный академический и практический интерес вызывает исследование особенностей углеродных пленок, осаждаемых в вакууме на различные подложки. На рис. 10 представлены спектры РОР потоков ионов гелия, полученные для углеродных пленок, осажденных на чисто кремниевую подложку и подложку с пленкой оксида на поверхности (в детали технологии осаждения нас не посвящали). Аппроксимация этих спектров показала, что при осаждении на чистую кремниевую подложку формируется углеродоподобная структура, но по мере увеличения толщины в ней появляются фрагменты алмазоподобных связей, в то время как осаждение на оксидный подслои сразу формирует зоны ближнего порядка с алмазоподобными связями. Это следует из получаемых на

основе аппроксимации сведений о величине атомной плотности и ее изменению по толщине покрытия. Более детальные освидетельствования могли бы быть получены в результате рассеяния потоков ионов водорода вследствие наличия в рассеянии нерезерфордовского вклада. Однако такие исследования надо проводить в условиях скользящего падения тестирующего потока, с захватом большой площади исследуемого материала, но уверенность в однородности исследованных пленок, к сожалению, отсутствовала.



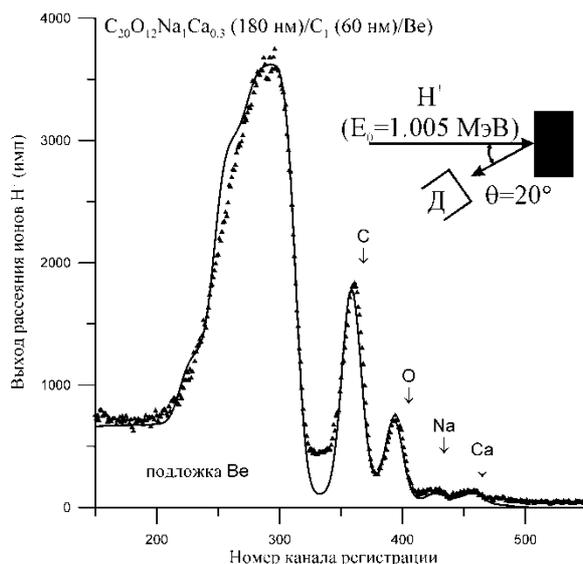
**Рис. 9.** Спектры POP ионов  $He^+$  (а) и  $H^+$  (б) для случайной ориентации пластины алмаза (1) относительно потока ионов и в условиях их каналирования вдоль оси (100) (2).



**Рис. 10.** Спектры POP потоков ионов  $He^+$  ( $E_0=1.5$  МэВ) в образцах пленок атомов углерода осажденных на чистую Si подложку (а) и со слоем окисла (б). Энергетическая цена канала 3.7 кэВ/канал.

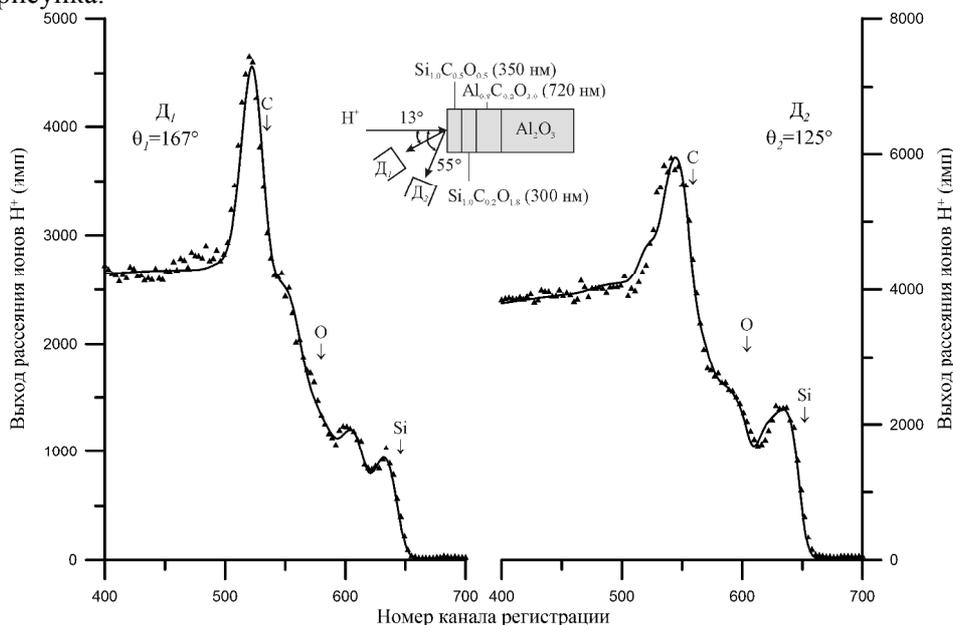
Некоторый интерес вызывает у исследователей изучение свойств графена. Как известно, окись углерода в нормальных условиях представляется газообразной фазой. В то же время окись графена является твердым веществом. На рис. 11 представлен спектр POP потока ионов водорода на пленке окиси графена, осажденной на полированную Ве подложку.

В пленке обнаружено некоторое количество атомов Na и Ca. Интенсивный пик в области трехсотых каналов связан с фактором нерезерфордовского обратного рассеяния на ядрах атомов Ве, который демонстрирует резкую энергетическую зависимость. Фоновая составляющая в высоких каналах связана с наличием ядерной реакции  ${}^9\text{Be}(\alpha, n){}^6\text{Li}$  и выходом высокоэнергетических альфа-частиц.



*Рис. 11. Экспериментальный и теоретический спектры ROP потока ионов  $H^+$  на пленке окиси графена, осажденной на Be подложку в гидротермальных условиях. Стрелками отмечены значения энергий, соответствующих рассеянию на ядрах атомов, находящихся на поверхности покрытия. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.*

Интересным является также изучение элементного состава различных покрытий на сапфире. На рис. 12 представлены экспериментальные и теоретические спектры ROP потока ионов  $H^+$  на пленке гетерогенного состава, нанесенной на сапфировую подложку. В данном случае вследствие близости сечений рассеяния на ядрах кремния и алюминия, использование спектров, зарегистрированных обоими детекторами, оказалось абсолютно необходимым. В результате согласованной аппроксимации обоих спектров удалось подобрать трехслойную модель, достаточно хорошо аппроксимирующую оба спектра. Параметры модели представлены на врезке рисунка.



*Рис. 12. Экспериментальные и теоретические спектры ROP ионов  $H^+$  на образце с гетерогенным покрытием (Si, C, O)/ $Al_2O_3$ , полученные для двух углов рассеяния. Показан каждый третий канал. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.*

Не менее интересными представляются наши исследования монокристаллов карбида кремния, выращенных методом Лели [31]. Нами были изучены прозрачные

монокристаллические пластины SiC площадью 1 см<sup>2</sup> и толщиной 0.8 мм. На рис. 13 представлены спектры РОР потоков ионов гелия и водорода для одной из проанализированных монокристаллических пластин SiC в положении ее случайной ориентации относительно направления распространения ионных потоков и в условиях их каналирования вдоль гексагональной оси структуры этого кристалла. Рентгеновские исследования данного образца показали, что для него характерен гексагональный политип 6H с параметрами элементарной ячейки  $a=0.308$  нм,  $c=1.517$  нм [32].

Наличие эффекта осевого каналирования ионов в структуре вдоль ее гексагональной оси является прямым доказательством ее монокристалличности. В то же время параметр  $\chi_{\min}$  для этого кристалла оказался равным 0.21, что вдвое превышает величину этого параметра, рассчитанного для идеальной структуры. Наличие структурных неидеальностей может быть связано с наличием в объеме кристалла значительного количества примесей. Элементная диагностика этого образца, выполненная методом рентгенофлуоресцентного анализа в условиях полного внешнего отражения [33], показала, что в структуре SiC содержится 0.7 ат.% атомов железа, 0.1 ат.% атомов кальция и 0.1 ат.% атомов меди. На наличие структурных неидеальностей указывает и тот факт, что интенсивность рассеяния ионов водорода в структуре в условиях каналирования возрастает неравномерно. Острые максимумы на спектрах в области энергий, соответствующих рассеянию на ядрах атомов, находящихся на поверхности кристалла, отражают те части ионных потоков, которые не попали в каналы и рассеялись на поверхности. Интересным представляется и появление малого острого максимума в районе 230 канала на спектре каналирования ионов гелия. Этот пик связан с наличием на поверхности адсорбированной пленки толщиной около 2 нм, содержащей атомы кислорода. Аппроксимация спектров, полученных в условиях случайно ориентации, показала неизменность атомной стехиометрии как минимум до глубины 8 мкм.

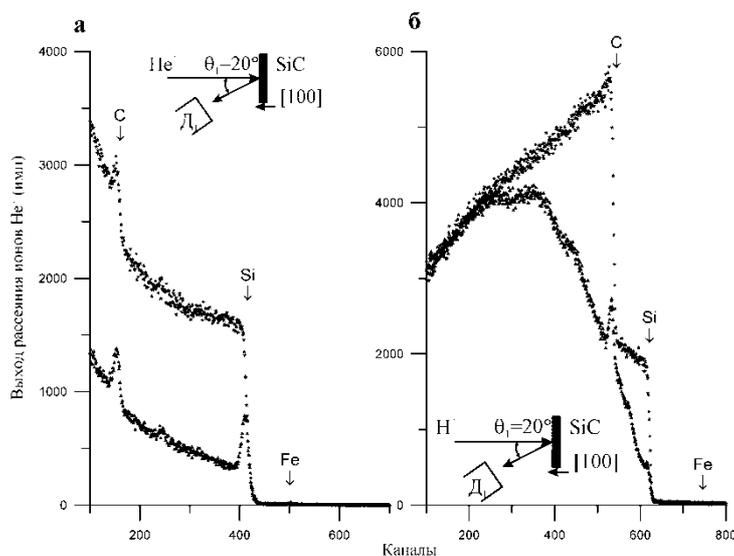


Рис. 13. Спектры РОР, ионов He<sup>+</sup> (E<sub>0</sub>=1.575 МэВ) (а) и H<sup>+</sup> (E<sub>0</sub>=1.526 МэВ) (б) полученные в условиях каналирования (Δ) и случайной ориентации (\*) монокристалла 6H-SiC, приготовленного методом Лели. Острые пики, наблюдаемые на спектрах каналирования, соответствуют рассеянию на ядрах атомов Si и C, находящихся на поверхности кристалла. Энергетический шаг 1.9 кэВ/канал.

Важным аспектом ионно-пучковой диагностики материалов является возможность количественной работы с мишенями, имеющими в своем составе бериллий. На рис. 14 представлены спектры РОР потоков ионов гелия и водорода на полированной бериллиевой пластине, полученной методом горячего прессования из порошка.

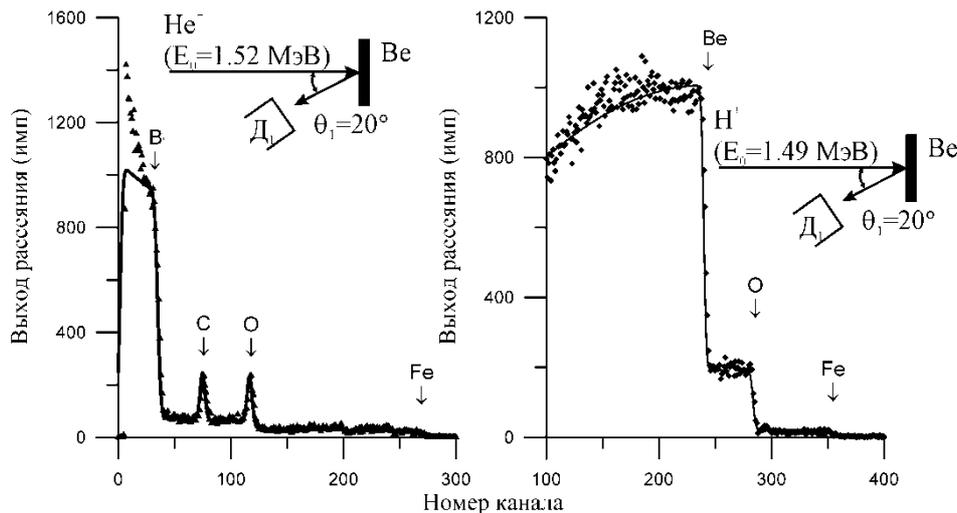


Рис. 14. Экспериментальный и теоретический спектры ROP ионов  $\text{He}^+$  и  $\text{H}^+$  для чистой полированной бериллиевой подложки. Энергетическая цена канала 4 кэВ/канал.

Спектры демонстрируют наличие в объеме  $\text{Be}$  мишени 3 ат.% атомов кислорода, 0.08 ат.% атомов железа и 0.001 ат.% атомов вольфрама. На поверхности мишени присутствует адгезионная пленка толщиной 10 нм с составом, близким к составу  $\text{C}_1\text{O}_{0.5}\text{H}_{0.5}$ , которая на спектре рассеяния ионов водорода не разрешается вследствие более низкого разрешения по глубине. Поскольку рассеяние ионов водорода на ядрах атомов бериллия характеризуется значительным нерезерфордовским вкладом и наличием ядерной реакции  ${}^9\text{Be}(p,\alpha){}^6\text{Li}$ , эти атомы могут диагностироваться в различных материалах с пределами обнаружения около 100 ppm.

Применение  $\text{Be}$  полированных пластин в ионно-пучковой диагностике крайне полезно для элементного анализа сухих остатков жидкостей. На рис. 15 показан спектр ROP потока ионов гелия на пробе пантокрина, высушенной на  $\text{Be}$  подложке. Низкое сечение рассеяния ионного пучка на атомах подложки позволяет достаточно эффективно определять состав подобных проб. Поскольку данная проба характеризуется большим набором элементов, аппроксимационная модель потребовала привлечения спектров, зарегистрированных на обоих детекторах. Элементный состав, указанный на рисунке, не учитывает возможного содержания в пробе атомов водорода.

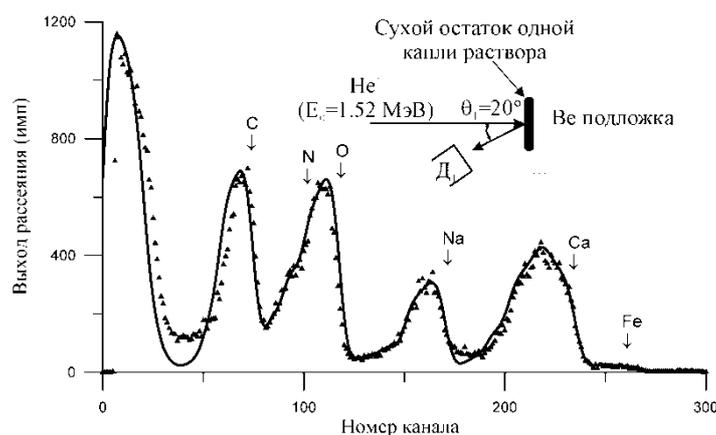


Рис. 15. Экспериментальный и теоретический спектры ROP  $\text{He}^+$  для сухого остатка раствора пантокрина на полированной бериллиевой подложке. Энергетическая цена канала 4 кэВ/канал.

Аналогичные измерения были выполнены и для пробы нефти. На рис. 16 показан спектр ROP потока ионов водорода на пробе сырой нефти и зарегистрированный в параллельном режиме спектр ее рентгеновской флуоресценции, возбужденный протонным пучком.

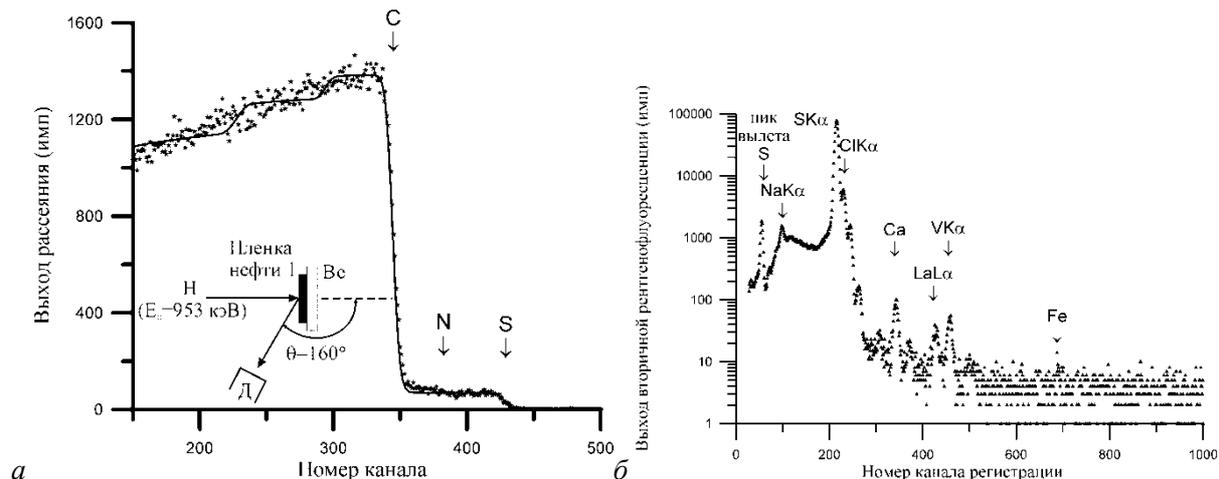


Рис.16. Экспериментальный спектр ROP  $H^+$  ( $E_0=0.953$  МэВ) (а) и спектр РФА (б) для пленки нефти, нанесенной на полированную бериллиевую подложку. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал и 10.8 эВ/канал, соответственно.

Спектр ROP показывает, что помимо атомов водорода, основными элементами пробы являются атомы серы и углерода в соотношении 1:20. В то же время спектр рентгеновской флуоресценции этой пробы показывает присутствие в ней ряда примесей на уровне 10-50 ppm. Наличие в пробе атомов Na, Cl, Ca и Fe не вызывает большого интереса. Однако представляется крайне важным факт диагностики в пробе атомов ванадия и лантана, представляющих интерес для металлургической и электронной промышленности. В Российских институтах в настоящее время разработана промышленная технология выделения этих материалов из нефти.

Полезным аспектом применения ионно-пучковых диагностических технологий является возможность анализа содержания в веществах атомов азота. Такие работы необходимы в свете развития светодиодных технологий, а также разработки специальных предохраняющих покрытий. На рис. 17 показан спектр ROP потока ионов водорода на образце нержавеющей стали с азотно-алюминиевым покрытием. Область спектра между 240 и 340 каналами связана с рассеянием на ядрах атомов покрытия. Интенсивная ступень в районе 230 канала определяет положение интерфейса между покрытием и матрицей. Полученный в результате аппроксимации элементный концентрационный профиль по толщине образца приведен на врезке.

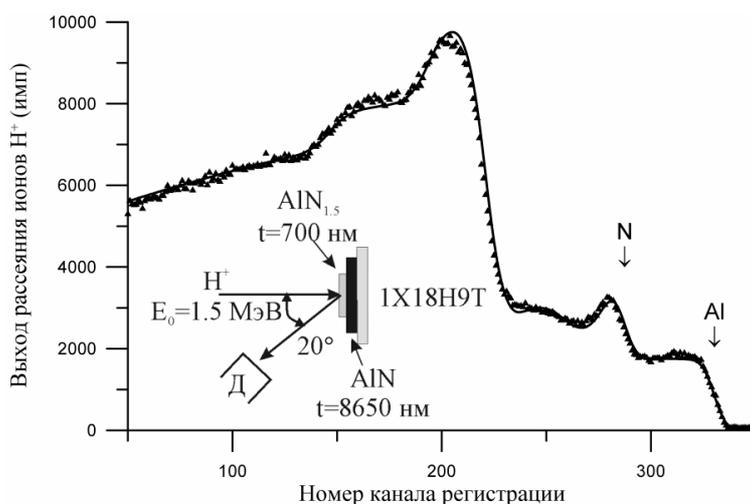


Рис.17. Экспериментальный и теоретический спектры ROP потока ионов  $H^+$  ( $E_0=1.5$  МэВ) на мишени нержавеющей стали 1X18H9T с пленочным покрытием AlN с общей толщиной 9350 нм. Геометрия рассеяния приведена на врезке. Стрелками отмечены энергии рассеяния на ядрах атомов N и Al на поверхности покрытия. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

Содержание элементов по толщине покрытия оказалось неравномерным. Если в глубине покрытие оставались по составу близким к стехиометрическому, его поверхностный слой оказался существенно более насыщенным азотом. При этом следует отметить, что нерезерфордовский вклад в рассеяние ионов водорода на ядрах азота невелик. Поэтому при необходимости получения сведений о низких содержаниях этого элемента в материалах необходимо подключать исследования с помощью ядерных реакций (см. таблицу 1), которые являются существенно более затратными. РФА при ионном возбуждении при использовании детекторов с бериллиевыми окнами для диагностики азота бесполезно (см. рис. 4), хотя в случае применения сверхтонких полимерных окон ожидается достижение пределов обнаружения близкое к 1 ppb.

Количественная диагностика атомов бора в материалах всегда сопровождается крайними проблемами. Например, в наших исследованиях определения содержания атомов бора в газовых струях, формируемых на выходе электроракетных двигателей, диагностика этого элемента, осуществлялась не только методом РОР, опирающимся в данном случае на большой нерезерфордовский вклад, но и методом ядерных реакций [34]. В то же время большое количество задач по диагностике боросодержащих соединений может быть решено не выходя за рамки возможностей обратного рассеяния потоков ионов водорода и гелия. На рис. 18 представлены спектры РОР потоков ионов водорода и гелия для мишени с предварительным содержанием элементов  $B_4C$ . Аппроксимация полученных спектров показала, что состав мишени несколько отличается от заявленного технологами. В данном интервале энергий нерезерфордовский вклад в рассеяние ионов водорода на ядрах атомов бора несколько меньше, чем для атомов углерода. Поэтому в сложных случаях при диагностике бора в материале приходится подключать данные по ядерным реакциям или искать рентгеновские детекторы со сверхтонкими окнами.

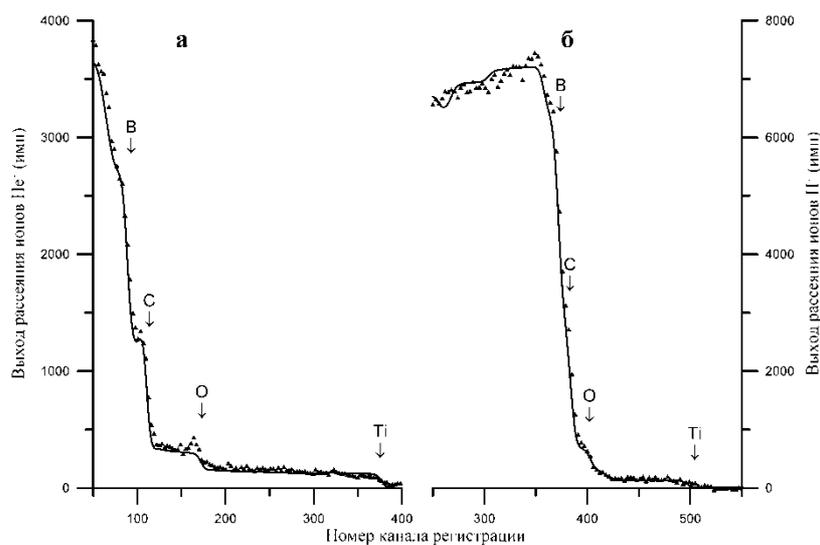
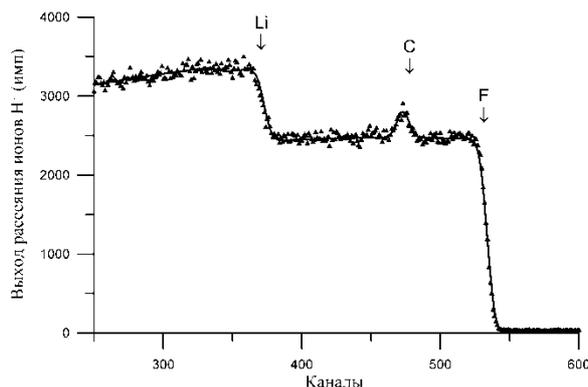


Рис.18. Спектры РОР потоков ионов  $He^+$  ( $E_0=1.085$  МэВ) (а) и  $H^+$  ( $E_0=1.085$  МэВ) (б) на мишени состава  $B_{2.5}C_{0.9}O_{0.08}Ti_{0.01}$ . Стрелками указаны энергии, соответствующие ядрам атомов на поверхности мишени. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

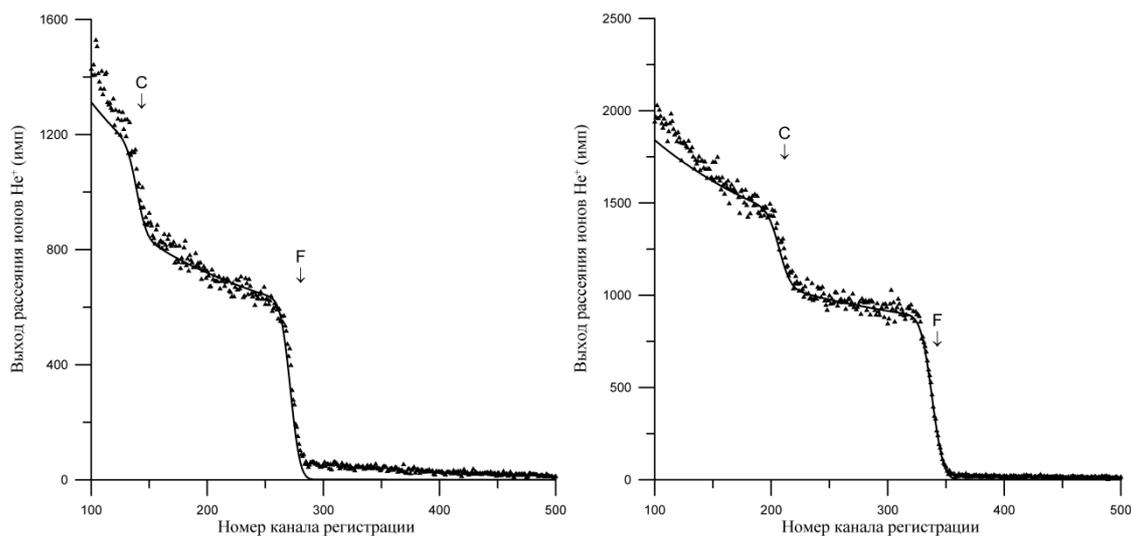
Проблема диагностики содержания атомов лития в материалах сложна и неоднозначна. Судя по данным, приведенным в таблице 1, для такой диагностики возможности ядерных реакций ограничены. При значительных содержаниях лития в исследуемых веществах, его количество может быть определено на основании РОР измерений. На рис. 19 показан спектр РОР потока ионов водорода на образце пробы природного соединения LiF.



*Рис.19. Теоретический и экспериментальные спектры ROP ионов  $H^+$  ( $E_0=1.27$  МэВ) на природном образце LiF. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.*

Аппроксимационная обработка спектра показала, что соединение действительно стехиометрично, по крайней мере, на глубину 20 микрометров от поверхности. В районе 470 канала наблюдается пик, отражающий наличие на поверхности образца пленки углерода толщиной 12 нанометров. Эта пленка возникла в результате воздействия зондирующего ионного пучка на поверхность исследуемой пробы. Нарастание подобной пленки является неизбежным фактором ионно-пучкового анализа материалов, поскольку исследования выполняются в условиях среднего вакуума  $(1-3) \cdot 10^{-6}$  торр или  $(5-7) \cdot 10^{-3}$  Па. В данном случае, несмотря на значительный нерезерфордский вклад в рассеяние на ядрах атомов Li и F, период измерений оказался достаточно длительным, что и привело к появлению углеродной пленки, в которой, вероятно, содержатся и атомы водорода. Фактически здесь реализуется некоторый аналог формирования углеродо или алмазоподобных пленочных покрытий. Следует заметить, что в условиях, требующих весьма продолжительных измерений в одной точке (каналирование и ядерные реакции), в экспериментальной камере вблизи изучаемого объекта устанавливаются азотно-охлаждаемые экраны.

При обсуждении возможностей ионно-пучкового анализа материалов необходимо констатировать, что для этих методов не является принципиальным вопрос проводимости изучаемых объектов. Даже такие идеальные изоляторы как монокристаллический сапфир не представляют трудностей и проблем при их тестировании. В качестве примера на рис. 20 показаны спектры ROP потока ионов гелия на образце прекрасного диэлектрика – фтористоуглеродного полимера CF<sub>2</sub> (фторопласт-4).



*Рис.20. Спектры ROP ионов  $He^+$  ( $E_0=1.467$  МэВ) для фтороуглеродистого полимера фторопласт-4. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.*

Спектры, зарегистрированные обоими детекторами, показали удивительный результат. Состав полимера соответствует формуле  $C_1F_1$ . Как известно, РОР измерения с помощью потоков ионной гелия не требует введения нерезерфордовских поправок для всех элементов до энергий 3 МэВ. Следовательно, полученные результаты являются абсолютными аналитическими данными для конденсированного состояния цепочных полимеров. Длительные измерения фторопластовых проб показали, что наблюдается постепенное улетучивание атомов фтора с поверхности образца. Для нейтрализации этой проблемы, полученные спектры регистрировались со смещением тестирующего зонда по поверхности в течение измерений.

Ионно-пучковая диагностика имеет большие перспективы и в проведении элементного анализа природных объектов, содержащих комплект легких элементов. В качестве примера подобной диагностики на рис. 21 представлен РОР и спектр рентгеновской флуоресценции, полученные в результате воздействия на образец  $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}C_2$  потока ионов водорода с энергией 1.18 МэВ. Спектр РОР представляет собой многоступенчатую структуру, аппроксимация которого проводилась с учетом данных, зарегистрированных рентгеновским детектором. В результате проведенной аппроксимации была подтверждена формула этого соединения, которая была первоначально получена в результате применения химических методов анализа. Следует обратить внимание на колоссальную интенсивность линий характеристической флуоресценции элементов, входящих в состав пробы. При этом необходимо отметить, что для получения спектра РОР в качестве, приемлемом для аппроксимации, время измерений составило 90 минут, в то время как показанный на рисунке спектр рентгеновской флуоресценции был зарегистрирован в течение 15 минут.

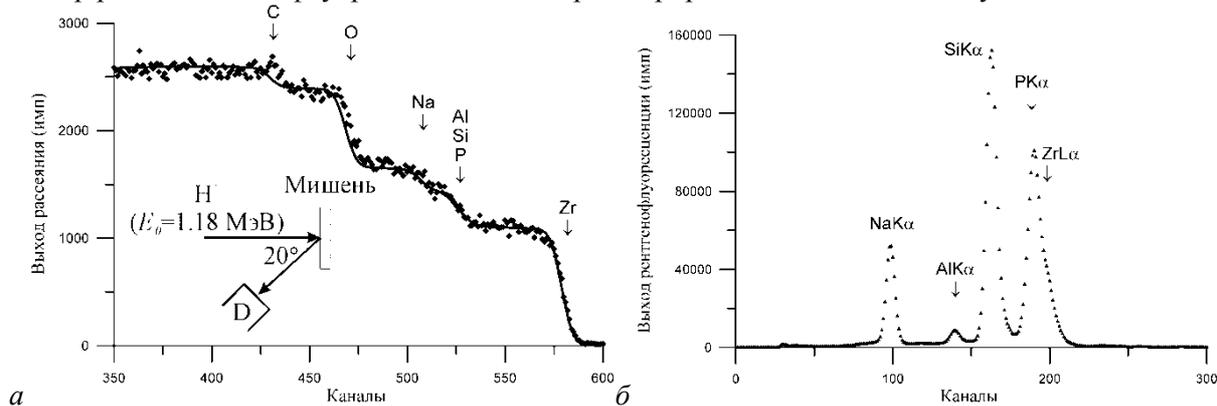


Рис.21. Спектры РОР (а) и РФА (б) ионов  $H^+$  ( $E_0=1,18$  МэВ), полученные для образца  $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}C_2$ . Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал и 10.8 эВ/канал, соответственно.

### Заключение

В работе была предпринята попытка обсуждения экспериментальных и аналитических возможностей комплекса методов ионно-пучковой диагностики материалов содержащих или состоящих из легких элементов. Акцентирование внимания было сделано на базовый метод ионно-пучковой спектрометрии – резерфордовского и нерезерфордовского обратного рассеяния ионов. В качестве вспомогательных методов рассмотрен рентгенофлуоресцентный анализ при ионном возбуждении и комплект мгновенных ядерных реакций. Работа содержит прямые экспериментальные данные на весь набор легких элементов. Поскольку ионно-пучковые методы анализа материалов почти не представлены в России, представляется полезным обратить внимание российских исследователей на возможности и особенности экспериментального применения этих методов, тем более, что в ряде случаев оказывается невозможным проведение количественных измерений другими способами.

### Благодарности

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты №15-08-02618-а и №16-07-00665).

Литература

1. V. Schmidt, K. Wetzig. Ion beams in material processing and analysis. Springer: Wien. 2013. 418 p.
2. Н.Н. Петров, И.А. Аброян. Диагностика поверхности с помощью ионных пучков. изд. Лен. университета: Ленинград. 1977. 160 стр.
3. В.М. Коляда, А.Н. Зайченко, Р.В. Дмитренко. Рентгеноспектральный анализ с ионным возбуждением. Атомиздат: М. 1978. 247 стр.
4. И.П. Чернов, В.Н. Шадрин. Анализ содержания водорода и гелия методом ядер отдачи. Энергоатомиздат: М. 1988. 139 стр.
5. Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, И.С. Ташлыков. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Изд. Университетское: Минск. 1987. 256 стр.
6. Э.Т. Шипатов. Обратное рассеяние быстрых ионов. Теория, эксперимент, практика. Изд. Ростовского Университета: Ростов-на-Дону. 1988. 155 стр.
7. Э.Т. Шипатов. Каналирование ионов. Изд. Ростовского Университета: Ростов-на-Дону. 1986. 140 стр.
8. Дж. Мейер, Л. Эрикссон, Дж. Дэвис. Ионное легирование полупроводников. Мир: М. 1973. 296 стр.
9. Л. Фелдман, Д. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок. Мир: М. 1989. 342 стр.
10. W.K. Chu, J.M. Mayer, M.A. Nicoles. Backscattering spectrometry. Academic Press: New York. 1978. 384 p.
11. J.R. Bird, J.S. Williams. Ion beams for material analysis. Academic Press: Sidney. 1989. 719 p.
12. E. Kotai. Computer methods for analysis and simulation of RBS and ERDA spectra // NIM, 1994. B85. P. 588.
13. V.K. Egorov, E.V. Egorov, M.S. Afanas'ev. TXRF s[ectromeyrt at ion beam excitation // IOP Conf. Series, Journal of Physics, Conf. Series 808, 2017. P. 1. (<http://iopscience.iop.org/1742-6596/808/1/012002>)
14. S.A.E. Johanson, J.L. Campbell. PIXE: a novel technique for elemental analysis. Wiley: Chichester. 1988.
15. J. Tirira, Y. Serruyys, P. Trocellier. Forward recoil spectrometry, application to hydrogen determination in solids. Plenum: New York. 1996. 440 p.
16. Электростатические ускорители заряженных частиц / под ред. А.К. Вальтера. Госатомиздат: М. 1963. 302 стр.
17. А.Б. Кравченко, В.Е. Сторижно, А.А. Дрозденко и др. Канал ядер отдачи для исследования содержания водорода в материалах // Наука и инновация. т6(5). 2010. С. 32.
18. L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux. Material analysis by ion channeling. Academic Press: New York. 1982. 300 p.
19. High energy ion beam analysis of solids / Eds. by G. Gotz, K. Gartner. Academic-Verlag: Berlin. 1988. 376 p.
20. E. Rauhala. Proton elastic scattering cross-sections of carbon, nitrogen and silicon for backscattering analysis in the energy range 0.7-2.5 MeV // Nucl. Inst.&Meth., 1986, B12. P. 447.
21. M. Mayer. SIHNRA: simulation of RBS, ERD and NRA spectra. 1996. <http://www.rag.mgp.de>
22. T.A. Cahill. Proton microprobes and particle induced X-ray analytical system // Annu. Rev. Nucl. Part. Sci., 1980, v30 P. 211.
23. X-123 SDD, Complete X-ray spectrometer with silicon drift detector (SSD), User Guide and operating instructions. Amptec Inc. Publ.: Bedford. 2013. 43 p. [www.amptek.com](http://www.amptek.com)
24. Н.А. Азаренков, В.Т. Кириченко, В.В. Левенец, И.М. Неклюдов. Ядерно-физические методы в материаловедении. изд. Харьковского национального университета: Харьков. 2013. 54 стр.
25. Ion beam handbook for material analysis / Ed. by J.W. Mayer, E. Rimini. vol. 2, Selected low energy nuclear reaction data. Academic press: New York. 1977. P. 109.
26. H.R. Verna. Atomic and nuclear analytical methods: XRF, Mossbauer, XRS, NAA and ion beam spectroscopic techniques. Springer: Berlin. 2007. 375 p.
27. В.К. Егоров, Е.В. Егоров. Ионпучковые методы неразрушающего количественного контроля наноструктур // Сб. научных трудов 10 Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России». Изд. ОАО Техномаш: М. 2004. С. 82.

28. Л.П.Батвинов, А.Д.Вергунов, Л.С.Шлазунов, А.Ц.Зац и др. Малогабаритный электростатический ускоритель на 2 МэВ горизонтального типа // ИР ТЭФ, 1985, вып. 1(22). С. 27.
29. R.L. Doolittle. Algorithm for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra // NIM, 1985. B9. P. 344.
30. Г.Б. Бокий, Г.Н. Безруков, Ю.А. Ключев и др. Природные и синтетические алмазы. Наука: М. 1986. 224 стр.
31. J.A. Lely. Darstellung von einkristallen von silicium cardib und beherrschung von art und menge der eingebauten verunreinigungen // Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1955. v32. P. 226.
32. A.A. Lebedev. Heterojunctions and superlattices based on silicon carbide (topical review) // Semicond. Sci. Technol., 2006. v21. P. R17.
33. R. Klockenkamper, A. von Bohlen. Total X-ray fluorescence analysis and related methods. Wiley: New York. 2015. 533 p.
34. V.M. Arbatskii, A.B. Nadiradze, A.A. Chirov, V.V. Shaposhnikov, E.V. Egorov. The study of the angular distribution of doped elemental composition in a jet of an electron rocket engine by ion beam methods // Surface Investigation, 2001, v16. P. 875.

## Состав пара над карбидами, нитридами и оксидами химических элементов в вакууме (обзор)

*Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков, Г.К. Астахова, В.А. Волченкова,  
Н.А. Андреева, \*М.Н. Есаулов*

*Москва, ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова»  
РАН (ИМЕТ РАН), 119334, Ленинский пр-т, д. 49, e-mail: [kazenas@imet.ac.ru](mailto:kazenas@imet.ac.ru)  
\*Москва, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет»  
(МИФИ), 115409, Каширское шоссе, 31, e-mail: [mesaulov@mail.ru](mailto:mesaulov@mail.ru)*

*Приведены данные по составу паров практически всех карбидов, нитридов и оксидов химических элементов периодической системы Д.И. Менделеева.*

*Vapor composition over carbides, nitrides and oxides of chemical elements in vacuum (review). E.K.Kazenas, Yu.V.Tsvetkov, G.K.Astakhova, V.A.Volchenkova, N.A.Andreeva, M.N.Esaulov. The data on vapor composition practically of all carbides, nitrides and oxides of chemical elements of the Mendeleev periodical table are given.*

Наличие надежных данных по термодинамике испарения химических соединений, входящих в состав перерабатываемого сырья или исходного для синтеза материалов с требуемыми свойствами, в том числе наноструктурных, является необходимым для разработки физико-химических основ пирометаллургических процессов. В том числе процессов при воздействии высококонцентрированных источников энергии на вещество, особенно процессов плазмохимии и плазменной металлургии [1, 2, 3] для которых, как установлено [4], испарение является определяющим фактором для результатов технологического процесса.

Приведенный нами термодинамический анализ процессов испарения карбидов, нитридов и оксидов показал, что все элементы таблицы Менделеева образуют химические соединения с углеродом, азотом и кислородом как в конденсированном, так и в паровом (газовом) состоянии [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12] (см. таблицы 1-17).

Над карбидами и нитридами щелочных металлов при испарении не обнаружено химических соединений в газообразном состоянии, т.е. происходит их полная диссоциация и в паре присутствуют только атомы металлов, а для нитридов и атомы азота. При испарении с помощью лазера смеси графита с щелочными металлами образуют в паре ионы  $MeC_{60}^+$ .

Оксиды щелочных металлов при испарении преимущественно диссоциируют с образованием в паре молекул кислорода и атомов металлов; содержание кислородных