



НИИТФА  
РОСАТОМ

ISSN 0557-6733

# ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ

**Серия:**  
**Техническая физика и автоматизация**

**Выпуск 96**

**АО «НИИТФА»**  
**2022**



ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»

АО «РУСАТОМ ХЭЛСКЕА»

АО «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ТЕХНИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И АВТОМАТИЗАЦИИ»

**ВОПРОСЫ  
АТОМНОЙ НАУКИ  
И ТЕХНИКИ**

Серия:

**Техническая физика  
и автоматизация**

**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СБОРНИК**

**Выпуск 96**

**Издаётся с 1967 г.**

**Москва  
2022**

УДК 621.039

Выпуск подготовлен АО «Научно-исследовательский институт  
технической физики и автоматизации»

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР А. А. АВДИЕНКО

Редакционная коллегия

Балакирев П.В., Бондаренко Т.В., Бродский С.М. (заместитель главного редактора), Данилов В.Ф., Декопов А.С., Карташев Е.Р., Крылова Т.А., Кураченко Ю.А., Лобжанидзе Т.К., Масленников С.П., Патаракин О.О., Полозов С.М., Смирнов В.П., Третьякова О.П., Туманов М.В., Чебышов С.Б., Чуев А.Г., Шарков Г.Б., Шахпаронов В.М., Яковлев Е.И.

В научно-техническом сборнике «Вопросы атомной науки и техники. Серия: Техническая физика и автоматизация» публикуются материалы по следующим направлениям: радиационное приборостроение, неразрушающий контроль, радионуклидная энергетика, детекторы ионизирующего излучения и детектирующие системы, техника для медицинской диагностики и терапии, высокотемпературная сверхпроводимость, радиационные технологии, а также по общим вопросам применения аппаратуры и методов технической физики.

# СОДЕРЖАНИЕ

## Электрофизические установки

Поверхностные заряды и пробой в высоковольтных вакуумных устройствах Авдиенко А.А. ....	4
--	---

## Анализ состава вещества

Инструментальный нейтронный активационный анализ особо чистых веществ, используемых в микроэлектронике Бутюгин М.А, Галстян И.Л., Чулкин В.Л. ....	13
---	----

Расчет термодинамических параметров испытательного стенда для температурных исследований характеристик водных растворов Чуев А. Г., Батуев А. С. ....	36
--	----

## Обработка, моделирование и визуализация данных

Вычисление эффективности регистрации CdTe детектором фотонов в диапазоне энергий 14–200 кэВ Бродский С.М. ....	49
---	----

# Электрофизические установки

УДК 621.384.6 : 537.534.1

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЗАРЯДЫ И ПРОБОЙ В ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ВАКУУМНЫХ УСТРОЙСТВАХ

**Авдиенко А.А.**

АО «НИИТФА», г. Москва

Представлены экспериментальные результаты и рассмотрены процессы формирования зарядов на поверхности изоляторов в сильных электрических полях. Показана определяющая роль накопления поверхностного заряда в процессе перекрытия изолятора.

Рассмотрены условия возникновения разряда (самостоятельного и несамостоятельного) в элементах электронно- и ионно-оптических систем высоковольтных ускорителей заряженных частиц.

**Ключевые слова:** поверхностный электрический заряд, напряжение перекрытия, коэффициент электрической прочности.

## SURFACE CHARGES AND BREKDOWN IN HIGH-VOLTAGE VACUUM DEVICES

**Avdienko A.A.**

JSC "NIITFA", Moscow

There are presented experimental results and consideration of insulator`s surface charging in the high strong electric fields. It is demonstrated main role of storage the surface charge in development of flashover.

There is observed the ignition of discharge (self- and nonself feeding) in the insulating parts of electron- and ionic - optical systems and accelerating tubes of the DC and pulsing high-voltage accelerators.

**Keywords:** surface electrical charge, flashover voltage, electrical strength coefficient.

### Введение

Работа высоковольтного изолятора в вакууме всегда сопряжена с наличием рентгеновского излучения в широком спектре длин волн. Источниками электронного тока различной интенсивности могут служить места сочленений металл-диэлектрик и электроды, сторонние токи (например, токи оседания в ускорительных трубках). Кроме того,

источником тока и непосредственно излучения (характеристического) может быть ионизованный газ в плазменных устройствах различного назначения, а также плазма вакуумного разряда при частичном пробое сложных систем.

Нами было показано [1], что ультрамягкое рентгеновское излучение существенно снижает поверхностную электрическую прочность. Наиболее вероятная причина этого явления – ионизация адсорбированного газа и существенная фотоэмиссия с поверхности, ведущие к накоплению поверхностных зарядов и возникновению перенапряжений.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты и рассмотрены процессы формирования зарядов на поверхности изоляторов в сильных электрических полях.

### **Результаты измерений**

В процессе эксперимента измерялась, в основном вольт-секундная характеристика – зависимость периода между пробоями от напряжения на изоляторе и интенсивности ультрамягкого рентгеновского излучения. Показано, что для различных видов изоляторов зависимость периода пробоев от интегральной интенсивности излучения оказывается линейной в диапазоне токов рентгеновской трубки вплоть до 40–50 мА, т. е. вплоть до плотности потока энергии излучения  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>. Однако точный пересчет результатов к одной плотности потока излучения затруднен из-за неоднозначности установки образца в поле излучения рентгеновской трубки.

Измерение поверхностного тока между пробоями показало, что при облучении изоляторов в исследованном диапазоне интенсивностей излучения фототок оказался меньше, чем 0,5 мкА.

Наименьшее пробивное напряжение при заданном времени испытания имеют изоляторы, изготовленные из эбонита при положительной полярности, наибольшее – те же изоляторы в

отрицательной полярности. Цилиндрические изоляторы и двойные конусные из эбонита, оргстекла, форстерита занимают промежуточное место. Особо следует отметить цилиндрические образцы из оргстекла. При тщательной полировке поверхности в исследовавшемся диапазоне интенсивностей снижения прочности не наблюдалось. Если же поверхность сделать шероховатой (загрубить наждачной бумагой до 4–5 класса чистоты), то поведение такого изолятора под излучением не отличается от случая шлифованных стеклянных или керамических образцов.

Существенное значение для стимулированного излучением пробоя, по-видимому, имеет слой адсорбированных поверхностью изолятора газов. Пробивное напряжение при заданном времени выдержки оказывается сравнительно низким сразу после установки образца и увеличивается в 1,5–2 раза после 5–6 часовой выдержки в вакууме.

Естественно предположить, что полученные вольт-секундные характеристики определяются временем накопления на поверхности изолятора заряда, вызываемого не скомпенсированным фототоком. В качестве масштаба времени удобно принять время релаксации заряда  $\tau = \epsilon\rho$ , где  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость, а  $\rho$  – удельное сопротивление материала изолятора.

Величина  $\rho$  для объема диэлектрика известна достаточно хорошо, однако в нашем случае большую роль играет поверхностное сопротивление, которое может быть значительно меньше  $\rho$ . Для исследовавшихся изоляторов  $\epsilon\rho$  равно: из стекла ЛК-2 –  $5 \cdot 10^2$  с, из форстерита –  $5 \cdot 10$  с, из эбонита –  $2,6 \cdot 10^3$  с, из оргстекла –  $5 \cdot 10^4$  с. Таким образом, можно считать, что в течение по крайней мере минут расплывание поверхностного заряда отсутствует. Экспериментально проверено, что для изолятора из форстерита ( $\epsilon\rho = 5 \cdot 10$  с) при напряжении 40 кВ период пробоев  $T = 1,4 \pm 0,24$  мин. Если же в процессе облучения делались пропуски  $\sim 1$  мин, то период пробоев  $T = 1,3 \pm 0,1$  мин.



При импульсной засветке на изоляторах из высокоомных материалов зависимость от частоты следования импульсов не обнаружена вплоть до 0,001 Гц.

### **Электроразрядный пробой по поверхности**

Для анализа процессов, происходящих на поверхности изоляторов в сильном электрическом поле, естественно, необходимо знать поведение и воздействие первичных инициаторов этих процессов – электронов. В условиях комнатной температуры электроны могут эмитироваться из металла электродов в результате автоэлектронной эмиссии, либо в виде фотоэлектронов. В любом случае, изучение процесса развития разряда следует начинать с вычисления распределения электрического поля вблизи поверхности изолятора.

Решение для случая изолятора конической формы в виде эквипотенциалей и в виде распределения напряженностей электрического поля вдоль поверхности показывает, что условия эмиссии и движения электронов существенно зависят от полярности приложенного к изолятору напряжения. Сопоставление формы поля с зависимостью пробивного напряжения от угла конусности [2] для случая импульсных напряжений дает основание полагать, что величина пробивного напряжения существенно зависит от напряженности поля на катоде в точке тройной границы – металл, диэлектрик, вакуум – и условий движения электронов вблизи поверхности.

В случае, когда угол между поверхностью изолятора и катодом меньше  $90^\circ$  напряженность электрического поля больше средней и, следовательно, ток автоэлектронной эмиссии большой, а траектории электронов будут отклонены к поверхности изолятора. Электроны при этом будут входить в изолятор под большими углами, постепенно заряжая поверхность отрицательно до тех пор, пока не будет скомпенсирована

перпендикулярная к поверхности изолятора компонента электрического поля.

В противоположном случае автоэмиссионные электроны, ускорившись в межэлектродном зазоре попадут на анод и породят рентгеновское излучение в широком диапазоне длин волн.

Как известно [3], в области длин волн излучения 1000–1 Å у большинства твердых тел и особенно диэлектриков наблюдается повышенный фотоэффект. Квантовый выход достигает 0,9 в пиках фотоионизационного поглощения. Применяемые в качестве вакуумных изоляторов диэлектрические материалы сложны для изучения фотоэмиссионных характеристик, поэтому сведений о величине квантового выхода для них практически нет. Кроме того, поверхность реального изолятора представляет собой мелкопористую разрушенную структуру, покрытую адсорбированными газами. Тем не менее, можно с большой достоверностью считать, что коэффициент фотоэмиссии будет достигать своих предельных значений в области ультрамягкого рентгеновского излучения.

Высвобождающиеся под действием излучения фотоэлектроны покидают поверхность изолятора, сообщая ей тем самым относительно равномерный положительный заряд. Накопление равномерного заряда прекратится тогда, когда возникшее поперечное электрическое поле задержит все фотоэлектроны. Движение фотоэлектронов вдоль поверхности изолятора сопровождается ионизацией адсорбированного газа и вторичной электронной эмиссией на неровностях изолятора. В таком случае для описания размножения электронов можно ввести ионизационный коэффициент  $\alpha$ , подобно первому коэффициенту Таунсенда или коэффициенту размножения для усиленной полем вторичной электронной эмиссии:

$$\alpha \approx \exp(-U_i / LE) , \quad (1)$$

где:  $U_i$  – потенциал ионизации,  $L$  – длина свободного пробега электрона,  $E$  – напряженность электрического поля.

Из приведенного соотношения видно, что существует минимальное напряжение, при котором размножение электронов невозможно, т. к. на длине свободного пробега электрон не наберёт энергию достаточную для ионизации. На основании полученных экспериментальных результатов можно оценить длину свободного пробега, используя известный потенциал ионизации  $U_i \approx 10$  эВ. Длина свободного пробега оказывается в разумных пределах  $8 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-4}$  см.

При движении электронной лавины от катода к аноду на поверхности образуется положительно заряженная область, распространяющаяся от анода к катоду.

Поскольку фототок пропорционален интенсивности излучения и частота стимулированных пробоев тоже пропорциональна интенсивности накопленный заряд можно оценить, как произведение полного электронного тока на время экспозиции:

$$Q \approx BJ_0 t (\exp(ad) - E/\rho) , \quad (2)$$

где  $BJ_0$  – величина, определяемая квантовым выходом диэлектрика и интенсивностью излучения;  $d$  – длина поверхности изолятора. Величина  $E/\rho$  представляет собой омическую утечку заряда. Для экспериментов с импульсным источником излучения величина  $BJ_0 t$  пропорциональна числу импульсов засветки.

Используя в качестве масштаба времени  $\epsilon\rho$ , на основании (1) и (2) можно записать:

$$\ln \ln (\epsilon\rho / T) \sim \ln Ad - 1,62 U_i / LE , \quad (3)$$

Таким образом, вольт-секундные характеристики стимулированного излучением пробоя в координатах  $\ln \ln (\epsilon\rho/T)$ ,  $1/E$  представляют собой прямые линии.

На основании полученных экспериментальных результатов и приведенных соображений и оценок можно сделать вывод, что процесс размножения электронов на поверхности изолятора, находящегося в сильном электрическом поле, является определяющим в формировании поверхностного заряда.

При достижении некоторого критического заряда вблизи катода создается напряженность электрического поля, достаточная для локального разряда с появлением плазменного сгустка. Эмиссия из этого сгустка обеспечивает пробой вдоль всей поверхности изолятора по механизму, представленному в [4].

Учтя автоэлектронную природу предпробойного тока и выбрав в качестве критерия критический заряд на основании соотношения (1) можно сформулировать условие пробоя:

$$Q_{кр} = t \cdot (J_a \cdot \exp(d \cdot \exp(-U_i \cdot d/L \cdot U_{пр})) - E/\rho) , \quad (4)$$

На рисунке 1 представлена расчетная кривая  $U_{пр}(d)$  в сопоставлении с экспериментальными результатами. Наблюдается точное совпадение при коэффициенте усиления поля  $\mu=200$  и времени выдержки под напряжением  $1 \cdot 10^{-5}$  с.

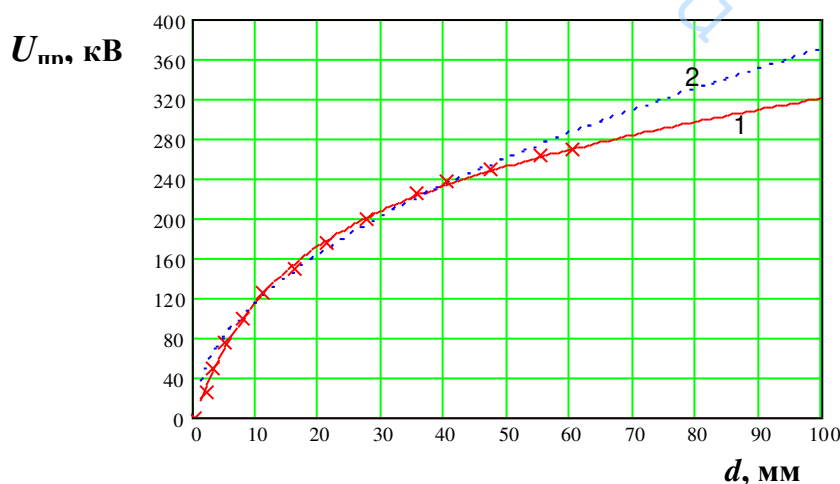


Рис. 1. Зависимость  $U_{пр}$  от длины цилиндрического изолятора ( $d$ ):  
 1 – расчет по формуле (4); 2 – зависимость  $U_{пр} \sim A \cdot d^{1/2}$ ;  
 × × × – экспериментальные данные

При увеличении времени воздействия напряжения величина пробивного напряжения снижается, что и определяет зависимость напряжения пробоя от длительности импульса или коэффициент прочности. Зависимость коэффициента прочности от длительности, рассчитанная импульса по формуле (4) для случая цилиндрического изолятора длиной 20 мм, представлена на рисунке 2.

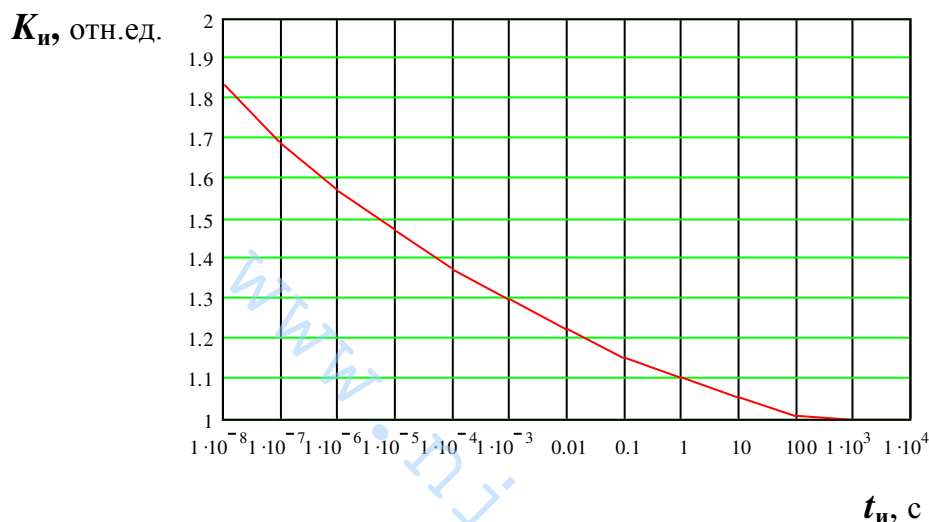


Рис. 2. Зависимость коэффициента прочности  $K_n$  от длительности импульса напряжения  $t_n$  для случая цилиндрического изолятора

### Заключение

Предложена модель формирования электрических зарядов на поверхности изоляторов в высоковольтных устройствах вакуумной электрофизической аппаратуры.

Показана определяющая роль накопления поверхностного заряда в процессе перекрытия изолятора.

На основе предложенной модели получена зависимость напряжения перекрытия по поверхности цилиндрического изолятора в вакууме с высокой точностью соответствующая экспериментальным результатам.

### Список литературы

1. Авдиенко А.А. // ЖТФ. 1979. Т. 49. № 6. С. 1248–1253.
2. Авдиенко А.А., Малев М.Д. // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 8. С. 1703–1711.
3. Зимкина Т.М., Фомичев В.А. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. Л.: ЛГУ, 1971.
4. Авдиенко А.А., Малев М.Д. // ЖТФ. 1979. Т. 49. № 5. С. 987-998.

[www.nitfa.ru](http://www.nitfa.ru)

# Анализ состава вещества

УДК 543.52 : 621.382.8

## ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ НЕЙТРОННЫЙ АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

Бутюгин М.А., Галстян И.Л., Чулкин В.Л.

Московский государственный технический университет гражданской авиации, г. Москва

Исследованы возможности инструментального нейтронного активационного анализа особо чистых веществ, используемых в микроэлектронике.

Измерены содержания ряда примесных элементов в кремнии, кварце и графите на уровне до  $10^{-8}$  –  $10^{-12}$  % по массе, в германии – до  $10^{-7}$  –  $10^{-10}$  % по массе при плотности потока нейтронов  $5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> и времени облучения 72 ч. Определены режимы анализа указанных особо чистых веществ с использованием в качестве критерия оптимизации условия минимальных пределов обнаружения; рассмотрены вопросы пробоподготовки.

**Ключевые слова:** особо чистые вещества, микроэлектроника, примеси, ядерный реактор, инструментальный нейтронный активационный анализ.

## INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF HIGH-PURE SUBSTANCES USED IN MICROELECTRONICS

Butyugin M.A., Galstyan I.L., Chulkin V.L.

Moscow State Technical University of Civil Aviation, Moscow

The possibilities of instrumental neutron activation analysis of highly pure substances used in microelectronics are studied.

The contents of a number of impurity elements in silicon, quartz and graphite were measured at a level of up to  $10^{-8}$  –  $10^{-12}$  wt %, in germanium – up to  $10^{-7}$  –  $10^{-10}$  wt % at a neutron flux density of  $5 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> and irradiation time 72 h. The regimes for the analysis of the indicated ultrapure substances were determined using the condition of minimum detection limits as an optimization criterion; the issues of sample preparation were considered.

**Keywords:** highly pure substances, microelectronics, impurities, nuclear reactor, instrumental neutron activation analysis.

## Введение

В современной электронике ведущее положение прочно заняли полупроводниковые приборы. Их использование дает колоссальную экономию электропотребления. Компактность созданной на их основе аппаратуры обеспечило их применение во всех областях современной науки и техники: электронная и вычислительная техника, технические средства радио и телевидения, различные области научных исследований, в том числе и космические исследования.

Микроэлектроника открыла новые перспективы развития полупроводниковой техники, дала возможность вместо собираемых из отдельных элементов полупроводниковых приборов перейти к интегральным схемам. Современные технологии позволяют создать на  $1 \text{ см}^2$  более  $10^6 - 10^7$  элементов. Использование же сложных структур металл-нитрид-диэлектрик-полупроводник дает возможность получить на  $1 \text{ мм}^2$  поверхности более  $10^8 - 10^9$  участков, несущих определенную информацию. И это не предел. Считывать эту информацию можно не только посредством электросигналов, но и применяя лазерное излучение, генерируемое полупроводниковыми инжекционными лазерами.

Миниатюризация электронных систем значительно повышает требования к чистоте используемых для их создания полупроводниковых материалов: в частности, германия, кремния, графита, кварца. В связи с этим особенно актуальны методы анализа, с использованием которых можно определять ультрамалые содержания возможных примесных элементов, влияющих на определенные характеристики полупроводниковых материалов.

При рассмотрении используемых в настоящее время ядерно-физических методов аналитического контроля веществ особой чистоты было показано, что наиболее перспективным является инструментальный нейтронный активационный анализ (НАА) с использованием ядерных реакторов, создающих плотность потока нейтронов  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  и более.



Преимущественное использование НАА связано с исключительно благоприятными характеристиками основы (Si, Ge и C) и определяемых примесей: небольшие периоды полураспада образующихся при активации нейтронами радионуклидов Si, Ge и C при относительно небольших выходах гамма-квантов и сравнительно низких сечениях активации. В тоже время большинство определяемых примесных элементов имеет ядерно-аналитические характеристики, позволяющие определять эти элементы с исключительно низкими пределами обнаружения ( $10^{-13}$  –  $10^{-8}$  % по массе).

В таблице 1 представлены возможности НАА.

Таблица 1. Аналитические возможности НАА

Предел обнаружения, % по массе	Определяемые элементы
$10^{-13} - 10^{-11}$	Mn, In, Sm, Eu, Au
$10^{-10} - 10^{-9}$	Sc, Cu, Ga, As, Sb, La, Dy, Ho, Lu, Re, Ir
$10^{-9} - 10^{-8}$	Na, Br, Mo, Pd, Tb, Er, Tm, Yb, Hf, Ta, W, Pt, Th, V
$10^{-8} - 10^{-7}$	K, Cr, Co, Zn, Sr, Ag, Te, Cs, Ba, Ce, Pr, Gd, Os, Hg, Fe
$10^{-7} - 10^{-6}$	O, C, N, Ni, Ge Rb, Ru, Nd
$10^{-6} - 10^{-5}$	Zr, Sn

### **Характерные особенности анализа особоочистых материалов**

**Образцы сравнения – эталонные образцы.** В идеале они должны быть изготовлены из того же материала, что и исследуемые пробы, иметь примесный состав, близкий по параметрам к исследуемому. На практике такие образцы смоделировать очень трудно. Целесообразно использовать компараторный метод с несколькими мониторирующими элементами [2,

3], что даст возможность учесть зависимость активируемости элемента от спектрального состава нейтронного потока данного реактора, а также создать многоэлементный образец сравнения с учетом особенностей анализа веществ особой чистоты.

**Фоновое излучение** – проблема при длительных измерениях. Число зарегистрированных при этом  $\gamma$ -линий приближается к 50. Увеличение объема детектора и длительности измерений ведет к еще большему усложнению спектра естественного фона, и этот параметр становится определяющим для снижения пределов обнаружения примесей. Поэтому рекомендуется использование подземных лабораторий.

**Состояние поверхности и поверхностных слоев исследуемых проб.** Для определения ультрамалых содержаний примесей ( $10^{-9} - 10^{-13}$  % по массе) загрязнение пробы при хранении, пробоподготовке, транспортировке в результате взаимодействия с окружающей средой может существенно превысить содержание примесей в объеме пробы [6]. Удаление загрязнений обычно осуществляется с помощью травления проб различными травителями. Как правило, это кислоты:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , их смеси [7]. Необходимо удаление, как минимум, слоя толщиной порядка 20 мкм с поверхности пробы.

Большое количество публикаций, посвященных аналитическому контролю полупроводниковых материалов кремния и германия (в первую очередь – кремния) относится к ядерно-физическим, активационным методам анализа.

Доминирующую роль играет реакторный нейтронный активационный анализ (НАА). С его помощью достигаются минимальные значения абсолютных и относительных пределов обнаружения большинства примесей в полупроводниковых материалах. Этим методом можно определять до 60 элементов периодической системы с пределами обнаружения на 1–4 порядка ниже, чем с помощью масс-спектрометрических и спектральных методов.

Разработка и внедрение в практику полупроводниковых детекторов (ППД) дало толчок развитию чисто инструментального метода многоэлементного анализа [8, 11, 18, 19], что позволило значительно упростить методику, улучшить воспроизводимость и правильность, повысить производительность.

Рассмотрение инструментальных методик, применяемых в различных лабораториях [9-18], показывает, что зачастую их отличают лишь детали методического характера: времена облучения, выдержки и измерения, параметры спектрометра и т. п. Кроме того, прослеживается тенденция улучшить пределы обнаружения, используя облучения проб в каналах ядерных реакторов с высокими плотностями потока нейтронов, либо увеличивая продолжительность облучения или измерения, что вполне оправдано, хотя и создает дополнительные трудности, связанные с проблемами безопасности, надежности упаковочных материалов, применением образцов сравнения. Необходимо отметить, что в последнее время в нашей стране имеются определенные организационные проблемы, связанные с безопасностью ядерных реакторов.

Отметим наиболее интересные работы по анализу кремния и германия.

В работах [17,18] использовали весь арсенал приемов: облучение проб большой массы (до 20 г) потоком нейтронов  $10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  в течение нескольких сотен часов, измерение наведенной гамма-активности в течение 6 – 10 ч с помощью высокостабильного спектрометра на базе Ge(Li) детектора с высокими разрешением и эффективностью регистрации гамма-излучения. Авторам удалось в 20 – 200 раз улучшить чувствительность определения ряда элементов.

Облучение в потоках нейтронов до  $10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  дает возможность снизить пределы обнаружения для элементов, образующих радионуклиды с периодами полураспада более 2-х суток. При определении элементов по радионуклидам с периодами полураспада 9 – 26 ч (Na, K, Cu, Ge, As, Zr, W,

Re, Pr, Eu, Gd) снижение пределов обнаружения незначительно из-за необходимости увеличения выдержки после облучения до 40 ч с целью снижения активности основы за счет  $^{31}\text{Si}$  и  $^{24}\text{Na}$ , что существенно больше (на 10 – 15 ч), чем при облучении в потоках  $(1-2) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ , более доступных практически.

При анализе конкретных веществ необходимо детальное рассмотрение взаимного влияния элементов-примесей и матрицы с учетом характеристик аналитического оборудования. Предельные характеристики метода существенно зависят от параметров источника облучения – потока и энергетического спектра нейтронов. Необходимо также решить вопросы выбора оптимального режима измерений с учетом условий проведения эксперимента.

Анализ литературных данных показывает также необходимость развития подходов к метрологическому обеспечению измерений на предельно низких уровнях содержания примесей.

### **Выбор оптимальных режимов анализа**

Как было отмечено в введении, ряд авторов для снижения пределов обнаружения примесей стремится к максимальному использованию возможностей реактора, измерительной аппаратуры, увеличения массы исследуемых проб, комбинируя эти возможности соответственно обстоятельствам [14-16] или используя в совокупности [17, 18]. Однако следует отметить, что качественно новый результат не может быть достигнут дальнейшим продвижением в данном направлении – другие условия и параметры могут при этом оказаться решающими (проблемы безопасности, переупаковка проб, фон и др.)

В данной работе предполагается определить условия идентификации гамма-пикув в измеренных спектрах и тем самым снизить пределы обнаружения и решить номенклатуру определяемых примесных элементов.

В качестве критерия оптимизации выбран предел обнаружения и сообразно этому функционал оптимизации [19]:

$$\begin{cases} \text{Min} \{ \chi_j \} \\ T_j \leq T_{jo} \\ Q_j \leq Q_{jo} \end{cases} \quad (1)$$

где  $\chi_j$  – аналитическая характеристика метода, в основу которой положена минимальность предела обнаружения;  $T_j$  – заданная экспрессность анализа;  $T_{jo}$  – общее время анализа;  $Q_j$  – экономическая характеристика метода, учитывающая удельные капиталовложения, себестоимость одной процедуры анализа, срок окупаемости и т. п.;  $Q_{jo}$  – предельное значение  $Q_j$ .

Для  $j$ -го исследуемого элемента выражение для предела обнаружения может быть записано в виде

$$L_{dj}^2 = \frac{\sum_i^n g_{ij} N_{mi} + B_j}{\eta_{uj}} \quad (2)$$

где  $L_{dj}$  – предел обнаружения для  $j$ -го исследуемого элемента;  $g_{ij}$  – отношение комптон/фотопик  $i$ -го мешающего элемента в каналах локализации фотопика  $j$ -го исследуемого элемента;  $B_j$  – количество импульсов фона, зарегистрированное в каналах локализации фотопика  $j$ -го исследуемого элемента;  $n$  – число мешающих элементов, маскирующих фотопик исследуемого элемента в измеренном гамма-спектре;  $N_{mi}$  – число импульсов в фотопике (площадь фотопика) радионуклида  $i$ -го мешающего элемента;  $\eta_{uj}$  – чувствительность определения  $j$ -го исследуемого элемента;

$$N_{mj} = \frac{N_A}{A_{mi}} m_{mi} \Theta_{mi} \varphi(E) \sigma_{mi}(E) \varepsilon(E_{\gamma i}) \Gamma_{omi} T_{smi} T_{umi} \frac{\alpha_i}{\lambda_i}, \quad (3)$$

$$\eta_{uj} = \frac{N_A}{A_{uj}} \Theta_{uj} \varphi(E) \sigma_{uj}(E) \varepsilon(E_{\gamma j}) \Gamma_{onj} T_{snj} T_{uuj} \frac{\alpha_j}{\lambda_j}. \quad (4)$$

Здесь  $N_A$  – число Авогадро ( $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>);  $A$  – атомный вес нуклида-мишени;  $\Theta$  – распространенность нуклида-мишени;  $\varphi(E)$  – поток

нейтронов в канале реактора;  $\sigma(E)$  – сечение активации;  $\varepsilon(E_\gamma)$  – эффективность регистрации гамма-квантов;

$$T_{omi} = 1 - e^{-\lambda_{mi}t_o}; \quad T_{vmi} = e^{-\lambda_{mi}t_v};$$

$$T_{umi} = 1 - e^{-\lambda_{mi}t_u}; \quad T_{vij} = e^{-\lambda_{uj}t_v};$$

$$T_{ouj} = 1 - e^{-\lambda_{uj}t_o};$$

$$T_{uij} = 1 - e^{-\lambda_{uj}t_u};$$

$t_o$ ,  $t_v$  и  $t_u$  – соответственно времена облучения, выдержки и измерения;  $\lambda$  – постоянная распада;  $m$ ,  $u$  – индексы, относящиеся к мешающему и исследуемому элементам соответственно.

В многоэлементном активационном анализе материалов различного происхождения с использованием гамма-спектрометрии во многих случаях аналитическая задача конкретизируется несколькими элементами, содержания которых необходимо определить с заданной надежностью. Задача непростая, зависящая от состава матрицы, от типа детекторов и других факторов, но все же конкретная. При анализе особо чистых веществ необходимо определить по возможности все примеси, гамма-линии которых могут быть зарегистрированы детектором. Поэтому следует четко выделить в гамма-спектрах фотопики так называемых «мешающих» элементов – элементов, образующих радионуклиды с соответствующей совокупностью ядерно-аналитических характеристик; сечение активации, период полураспада, энергии и выход излучаемых гамма-смесей и их количество.

Наличие в матрице исследуемой пробы таких элементов даже в очень малых концентрациях приводит к маскирующему эффекту в измеряемых гамма-спектрах. Интенсивное гамма-излучение радионуклидов мешающих элементов подавляют более слабые фотопики радионуклидов других элементов.

Номенклатура примесей, анализируемых в особо чистых материалах, определяется возможностями НАА и опытом уже проведенных исследований. Ядерно-аналитические характеристики примесных элементов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Ядерно-аналитические характеристики элементов-примесей

Элемент	Радио- нуклид	Распростра- ненность, %	Период полураспада	Сечение активации, барн	Энергия излучаемых гамма-линий, кэВ (выход на распад, %)
Au	Au-198	100	2,69 д	98 (т)	411,8 (95,5)
Sc	Sc-48	100	83,8 д	22,3 (т) 10,7 (р)	889,5 (100) 1120,5 (100)
Eu	Eu-152	47,82	13,6 г		121,8 (28,8) 244,7(7,61) 344,3 (26,7) 778,9 (13,1) 964,1 (14,6) 1085,9 (10,1) 1112,1 (13,6) 1408,0 (21,0)
	Eu-152m	47,82	13,6 г	2800 (т) 901 (р)	121,8 (7,21) 841,4 (14,6) 964,1 (11,9)
Ir	Ir-192	37,8	73,8 д	1120 (т) 4800 (р)	296,0 (28,7) 308,4 (28,7) 316,5 (83,0) 468,1 (47,7) 604, 4 (8,09)
	Ir-194	62,7	19,2 ч	130 (т) 1370 (р)	328,4 (13,0)
La	La-140	99,91	40 ч	8,2 (т) 11,2 (р)	328,8 (20,7) 487,0 (45,9) 815,8 (23,6) 925,2 (7,05) 1596,5 (95,4)
Sb	Sb-122	57,25	2,71 д	6,8 (т) 143 (р)	564,0 (70,9)
	Sb-124	42,75	60,2 д	4,44 (т) 143 (р)	602,7 (97,8) 645,8 (7,38) 724,8 (10,8)

					1691,0 (47,3) 2091,0 (5,57)
W	W-197	28,4	23,9 ч	34 (т) 562 (р)	72,0 (10,8) 134,2 (8,56) 479,6 (21,1) 618,3 (6,07)
Ag	Ag-110	18,65	250 д	3,2 (т) 81,1 (р)	657,8 (94,5) 677,6 (10,6) 687,0(6,43) 706,7 (16,3) 763,9 (22,3) 818,0 (7,33) 884,7 (34,3) 1384,8 (245,2) 1505,0 (13,0)
Cr	Cr-51	4,31	27,7 д	16 (т)	320,1 (9,83)
Zn	Zn-65	48,89	244	0,77 (т) 0,91 (р)	1115,5 (10,8)
	Zn-69	18,57	13,8 ч	1,1 (т) 0,14 (р)	438,7 (94,8)
Mo	Mo-93m	16,4	6,58 ч	0,006 (т)	263,1 (56,7) 684,7 (99,7) 1477,1 (99,1)
	Mo-99	23,78	2,75 д	0,137 (т)	140,5 (4,52) 181,1 (6,08) 739,4 (12,1)
Ni	Co-58	67,88	70,8 д	0,04 (с.д.)	810,8 (99,4)
Fe	Fe-59	0,31	44,5	0,98 (т) 1,15 (р)	1099,2 (56,5) 1291,6 (43,2)
Na	Na-24	100	15,0 ч	13,0 (т)	1368,6 (100) 2754,0 (99,9)
Ti	Sc-47		3,35 д		159,4 (68,5)
Nb	Nb-92m		10,2 д		934,5 (99,1)
In	In-114m	4,28	49,5 д	8 (т)	190,3 (15,4) 558,4 (4,39) 725,3 4,33)
	In-116m	95,72	54 мин	162 (т)	416,9 (28,2) 818,7 (11,5) 1097,3 (56,2) 1293,5 (84,4) 1507,4 (9,96) 2112,1 (15,5)



Se	Se-75	0,87	120 д	67 (т) 589 (р)	121,1 (17,6) 136,0 (59,6) 264,6(59,6) 279,5(25,3) 400,6 (11,6)
Br	Br-82	49,46	7,47 д	3,1 (т)	554,3 (70,8) 619,1 (43,1) 698,4 (28,6) 776,5 (83,5) 827,8 (24,0) 1044,0 (27,4) 1317,5 (26,9) 1474,9 (16,6)
Hf	Hf-180m	13,75	5,5 ч	65 (т)	93,3 (17,2) 215,2 (81,3) 323,3 (94,4) 443,1 (82,1) 500,7 (13,7)
	Hf-181	35,24	42,4 д	10 (т) 21,6 (р)	133,0 (35,9) 136,3 (5,80) 345,9 (15,1) 482,2 (80,6)
Ta	Ta-182	99,99	115 д	21,3 (т) 578,0 (р)	67,8 (44,5) 100,1 (14,2) 152,4 (7,04) 222,1 (7,64) 1121,3 (35,3) 1189,0 (16,4) 1221,4 (27,1) 1231,0 (11,6)
Co	Co-60	100	5,27 г	36,6 (т) 58,9 (р)	1173,2 (99,9) 1332,5 (100)
Cu	Cu-64	69,09	12,7 ч	4,3 (т) 4,2 (р)	511
Hg	Hg-197m	0,14	23,8 ч	106,7 (т) 58,9 (р)	133,9 (34,1)
	Hg-203	29,80	46,6 д	5,04 (т) 21,6 (р)	279,2 (81,5)
Ga	Ga-72	39,6	14,1 ч	5 (т) 21,6 (р)	600,9 (5,54) 630,0 (24,8) 834,0 (95,6) 894,0 (9,88) 1050,7 (6,91) 1861,1 (5,25)

					2021,6 (25,9) 2491,0 (7,68) 2507,8 (12,8)
As	As-76	75,0	1,1 д	4,3 (т) 40,3 (р)	559,1 (45,0) 657,0 (6,16)
Cd	Cd-115	28,93	2,23 д	1,1 (т) 23,3 (р)	492,4 (8,03) 527,9 (27,5)
Cs	Cs-134	100	2,6 г	30 (т) 495 (р)	563,2 (8,38) 569,3 (15,4) 604,7 (97,6) 795,8 (85,4) 801,9 (8,73)
	Cs-134m	100	2,91 ч	2,6 (т)	127,5 (12,7)
Lu	Lu-176m	97,41	3,68 ч	35 (т) 463 (р)	88,3 (8,76)
	Lu-177	2,59	6,71 д	2100 (т)	113,0 (6,5) 208,4 (11,7)
W	W-187	28,4	23,9 ч	34 (т) 562 (р)	134,2 (8,56) 479,6 (21,1) 551,5 (4,92) 618,3 (6,07) 685,7 (26,4)
Al	Na-24	100	15,0 ч	$5,6 \cdot 10^{-4}$ (с.д.)	1368,6 (100) 2754,0 (99,9)
Nd	Nd-147	17,2	11,0 д	1,8 (т) 3,0 (р)	91,1 (27,9) 531,0 (13,1)
	Nd-149	5,73	1,73 ч	3,7 (т) 18,7 (р)	114,3 (18,8) 211,3 (25,9) 270,2 (10,7) 423,5 (7,48) 540,5 (6,58) 654,8 (7,95)
Ba	Ba-131	0,101	11,8 д	10 (т)	123,8 (29,2) 216,1 (19,9) 373,2 (14,1) 496,3 (47,2)
	Ba-133	0,097	10,5 г	7 (т)	81,0 (34,6) 270,4 (7,17) 302,8 (18,3) 356,0 (62) 383,8 (8,9)
	Ba-133m	0,097	1,62 д	-	276,4 (17,5)
	Ba-135m	2,42	1,2 д	0,158 (т)	268,2 (15,5)

K	K-42	6,88	12,4 ч	1,2 (т) 0,51 (р)	1524,7 (17,9)
Rb	Rb-86	72,15	18,7 д	0,91 (т)	1076,6 (8,76)
Sr	Sr-85	0,56	64,8 д	1,4 (т)	514,0 (99,3)
	Sr-87m	9,86	2,8 ч	1,65 (т)	388,4 (82,5)

Проблема активности основы при НАА кремния, кварца и графита не так остра, поскольку последние имеют исключительно благоприятные ядерно-физические характеристики: небольшие периоды полураспада образующихся радионуклидов и малую интенсивность гамма-излучения.

При облучении нейтронами германия сильная активность матрицы, обусловленная в основном радионуклидом  $^{77}\text{Ge}$ , имеющим период полураспада 11,3 ч и широкий спектр гамма-излучения, затрудняет проведение анализа по достаточно короткоживущим радионуклидам. Ядерно-аналитические характеристики германия приведены в таблице 3.

Таблица 3. Ядерно-аналитические характеристики германия

Радио-нуклид	Распростра-ненность нуклида-мишени, %	Сечение активации, барн	Период полураспада	Энергия испускаемого гамма-излучения, кэВ (выход на распад, %)
Ge-73m	27,43	0,94 (т)	0,53 с	53,4 (10,3)
Ge-75	36,54	0,50 (т)	1,38 ч	198,6 (1,17) 264,6 (11,1) 419,1 (0,27) 468,8 (0,20) 617,7 (0,11)
Ge-75m	36,54	0,04 (т)	48,3 с	139,7 (38,8)
Ge-77	7,76	0,05 (т)	11,3 ч	211,0 (29,2) 215,5 (27,1) 264,4 (51,0) 367,4 (13,3) 416,3 (22,1) 558,0 (16,7) 631,8 (8,10) 1085,2 (7,04) 1368,3 (3,18)
Ge-77m	7,76	0,08 (т)	52,9 с	159,7 (11,3) 194,8 (0,48) 215,5 (20,9)

Интерферирующие реакции на быстрых нейтронах, посредством которых могут образоваться те же радионуклиды, что и через реакции радиационного захвата, маловероятны, поскольку сечения радиационного захвата значительно (на несколько порядков) превосходят сечения реакций на быстрых нейтронах.

На основании данных таблице 2 был определен примесный состав гипотетической пробы кремния (таблица 4) с содержанием примесных элементов от  $5 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-8}$  % по массе, что примерно соответствует примесному составу реальной пробы кремния высокой чистоты.

Таблица 4. Примесный состав гипотетической пробы кремния

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Au	$2 \cdot 10^{-7}$	La	$2 \cdot 10^{-8}$	K	$5 \cdot 10^{-7}$	Ga	$1 \cdot 10^{-8}$	Fe	$5 \cdot 10^{-7}$
Ag	$5 \cdot 10^{-7}$	Sc	$1 \cdot 10^{-8}$	Rb	$1 \cdot 10^{-8}$	Hg	$1 \cdot 10^{-8}$	Ni	$5 \cdot 10^{-8}$
Ta	$1 \cdot 10^{-8}$	Hf	$2 \cdot 10^{-8}$	Cs	$5 \cdot 10^{-7}$	As	$1 \cdot 10^{-8}$	Ba	$2 \cdot 10^{-8}$
Br	$1 \cdot 10^{-8}$	Sb	$1 \cdot 10^{-8}$	Sr	$2 \cdot 10^{-8}$	Cr	$1 \cdot 10^{-8}$	Mo	$1 \cdot 10^{-8}$
Eu	$5 \cdot 10^{-7}$	Ir	$1 \cdot 10^{-8}$	Zn	$5 \cdot 10^{-8}$	Co	$5 \cdot 10^{-8}$	In	$1 \cdot 10^{-8}$
Cu	$1 \cdot 10^{-8}$							W	$1 \cdot 10^{-8}$

Используя ядерно-аналитические характеристики элементов (таблица 2) для гипотетической пробы кремния была рассчитана результирующая активность после облучения в течение 36 ч в потоке нейтронов реактора  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Оказалось, что активность гипотетической пробы в основном складывается из активностей четырех радионуклидов: Au-198; Na-24; Cu-64 и Br-82. Эти радионуклиды, даже при содержаниях в пробе  $\sim 1 \cdot 10^{-8}$  % по массе, мешают определению по крайней мере нескольких элементов.

При расчетах спектр нейтронов реактора можно моделировать аппроксимацией спектра деления или оценить его экспериментально, исходя из фактических значений сечений активации для радионуклидов,

образующихся под действием надтепловых нейтронов – Au-198; Sb-122, что намного проще.

Используя последний вариант, была определена надтепловая компонента спектра нейтронов реактора  $\approx 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

Коэффициенты  $g_{ij}$ , определяющие отношение комптон/фотопик  $i$ -го мешающего элемента в каналах локализации фотопика  $j$ -го исследуемого элемента, рассчитывались с помощью предварительных градуировок гамма-спектрометра с использованием образцовых спектрометрических гамма-источников (ОСГИ).

Далее, используя формулу (2), было определено время выдержки  $t_{B1}$ , после которого практически устраняются маскирующий эффект Na-24, Cu-64 и Br-82,  $t_{B1} \approx 170$  ч.

По аналогии было рассчитано время выдержки  $t_{B2}$ , позволяющее в значительной степени устранить мешающее влияние радионуклида Au-198 на мягкую область гамма-спектра с  $E_\gamma < 411,8$  кэВ,  $t_{B2} \approx 370$  ч.

Следует отметить, что данный расчет основывался на длительном облучении пробы – вариант НАА по долгоживущим радионуклидам.

### **Анализ кремния, кварца и германия**

Пробы образцов кремния, германия и кварца облучали в течение 36 ч в потоке нейтронов  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  уран-графитового реактора АМ-1 канального типа Физико-энергетического института (г. Обнинск).

Измерения гамма-спектров, облученных в реакторе проб проводились с помощью Ge(Li) полупроводникового детектора типа ДГДК-100В с чувствительным объемом  $100 \text{ см}^3$ , эффективностью регистрации около 2 % для гамма-линии 1332 кэВ (Co-60) и разрешением 3,8 кэВ для той же линии. Ge(Li)-детектор, окруженный свинцовой защитой толщиной около 7 см, размещался в полуподвальном помещении. При измерении исследуемые пробы помещались непосредственно на торец кожуха детектора. Первые измерения были проведены после 170 часовой

выдержки в течение 15 мин каждой пробы без удаления поверхностных загрязнений. Затем после травления проб в смеси кислот (70 %  $\text{HNO}_3$ ; 49 %  $\text{HF}$ ; ледяная  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – в соотношении 3:1:1) в течение трех мин пробы после промывания проточной водой и высушивания вновь были измерены в течение 15 мин каждая. Эксперименты подтвердили, что удаление поверхностных загрязнений весьма важно, так как после травления интенсивность отдельных гамма-линий в спектрах снизилась почти в 10 раз.

Обработка спектров, идентификация пиков и соответствующих им радионуклидов, определения площадей пиков осуществлялось с помощью автоматизированной программы, описанной в предыдущем параграфе.

В качестве образца сравнения использовался аттестованный стандартный образец кварцевой золотосеребряной руды РЗС-1 [20]. К недостаткам РЗС-1 можно отнести несоответствие процентных содержаний исследуемых элементов в РЗС-1 и анализируемых пробах кремния, кварца и германия и отсутствие в его сертификате данных по ряду идентифицированных в его гамма-спектре радионуклидов Ta, La, Sc, Eu. Последнее обстоятельство не дало возможности количественно определить эти элементы в анализируемых пробах. В таблице 5 приведены результаты анализа проб кремния на содержание примесей до и после травления.

Результаты определения содержания примесей в пробах кварца и германия представлены в таблице 6.

### **Анализ особочистого графита**

Как уже было отмечено выше графит является материалом, благоприятным для НАА, поскольку углерод не активируется тепловыми нейтронами.

Таблица 5. Результаты НАА проб кремния высокой чистоты до и после травления

Примесный элемент	Si (120-18)		Si (120-04)		Si (б/о)	
	До травления	После травления	До травления	После травления	До травления	После травления
Au (%)	$2,56 \cdot 10^{-7}$	$1,41 \cdot 10^{-7}$	$1,92 \cdot 10^{-7}$	$3,25 \cdot 10^{-8}$	$5,99 \cdot 10^{-7}$	$4,48 \cdot 10^{-8}$
Ag (%)	$2,36 \cdot 10^{-6}$	$5,57 \cdot 10^{-7}$	$3,35 \cdot 10^{-6}$	$1,55 \cdot 10^{-6}$	$2,75 \cdot 10^{-6}$	$5,28 \cdot 10^{-7}$
Sb (%)	$1,63 \cdot 10^{-7}$	$2,11 \cdot 10^{-8}$	$2,82 \cdot 10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-8}$	$7,28 \cdot 10^{-8}$	$3,72 \cdot 10^{-8}$
Co (%)	$3,70 \cdot 10^{-7}$	$4,86 \cdot 10^{-8}$	$8,50 \cdot 10^{-8}$	$1,90 \cdot 10^{-8}$	-	-
Cr (%)	-	$3,04 \cdot 10^{-6}$	-	$7,04 \cdot 10^{-6}$	-	$1,44 \cdot 10^{-7}$
Fe (%)	-	$1,70 \cdot 10^{-5}$	-	$1,60 \cdot 10^{-5}$	-	-
Sn (%)	$1,69 \cdot 10^{-8}$	$9,54 \cdot 10^{-9}$	$2,23 \cdot 10^{-8}$	$4,57 \cdot 10^{-10}$	$3,37 \cdot 10^{-7}$	$2,27 \cdot 10^{-8}$

Примечание: в спектрах анализируемых проб и образце сравнения РЗС-1 были идентифицированы La, Ta, Sc, Eu, но из-за отсутствия данных о содержаниях этих элементов в сертификате на РЗС-1 количественно не определены.

Таблица 6. Содержания примесных элементов в пробах кварца и германия

Примесный элемент	Кварц (SiO <sub>2</sub> )	Германий (Ge)
Au	$7 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-8}$
Ag	$5 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$
Sb	$2 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Co	$2 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-7}$
Fe	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Sc	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Mn	$2 \cdot 10^{-8}$	-
Ni	$2 \cdot 10^{-8}$	-
Ta	-	#
Cr	-	$5 \cdot 10^{-5}$

#) тантал в спектре идентифицирован, но количественно не определен из-за отсутствия данных о нем в образце сравнения РЗС-1.

Образцы графита марки В1 № 1, МГ № 3, МПГ-7 № 2 облучали потоком нейтронов  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  на реакторе ВВР-М Ленинградского института ядерной физики. Пробы имели форму цилиндра диаметром 12 мм и высотой 20 мм. Масс проб составляла около 4 г каждая. Временной режим анализа: время облучения – 30 мин, время выдержки – 3 ч, время измерения – 20 мин.

Для измерения гамма-спектров использовался полупроводниковый детектор из Ge высокой чистоты. Объем детектора –  $100 \text{ см}^3$ , разрешение – 1,7 кэВ на линии 1332 кэВ (Co-60).

Во всех гамма-спектрах были выявлены фотопики радионуклидов W-187 ( $E_\gamma = 685 \text{ кэВ}$ ,  $T_{1/2} = 24 \text{ ч}$ ); Mn-56 ( $E_\gamma = 846 \text{ кэВ}$ ,  $T_{1/2} = 2,58 \text{ ч}$ ); Na-24 ( $E_\gamma = 1368 \text{ кэВ}$ ,  $T_{1/2} = 15 \text{ ч}$ ); K-42 ( $E_\gamma = 1524 \text{ кэВ}$ ,  $T_{1/2} = 12,5 \text{ ч}$ ); Cl-38 ( $E_\gamma = 1642 \text{ кэВ}$ ,  $T_{1/2} = 38 \text{ мин}$ ) и Ar-41 ( $E_\gamma = 1293 \text{ кэВ}$ ,  $T_{1/2} = 1,8 \text{ ч}$ ).

Результаты анализа проб графита приведены в таблице 7.

Таблица 7. Содержания примесных элементов в образцах графита В1 № 1, МГ № 3 и МПГ-7 № 2, %

	W	Na	K	Mn	Cl	Ar
В1 № 1	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$0,9 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$8,6 \cdot 10^{-9}$
МГ № 3	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-8}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$9,5 \cdot 10^{-10}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$
МПГ-7 № 2	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$

Исходя из чувствительности анализа в данном режиме, содержания в образцах оценивается менее  $10^{-8} \%$ .

Проведена оценка возможностей анализа графита по короткоживущим радионуклидам с периодом полураспада несколько минут. Использование быстрой пневмопочты для доставки облученных образцов к детектору даст возможность определить в образцах особоочистого графита Al, Ti, Cr, Cu, Mg.



## Вопросы метрологии

Важнейшей задачей при анализе особо чистых веществ остается доказательство правильности полученных результатов. До настоящего времени стандартные образцы особо чистых материалов практически отсутствуют вследствие сложности их создания, трудностей их хранения и других причин. Для НАА проверку правильности результатов вблизи нижней границы определяемых содержаний провести трудно, поскольку по ряду значимых примесей возможности НАА превосходят возможности других методов.

Как было указано выше, содержание примесных элементов в пробах кремния, кварца и германия определялось путем сопоставления площадей фотопиков соответствующих радионуклидов в спектрах исследуемой пробы и образца сравнения РЗС-1. Несмотря на то, что содержания определяемых примесных элементов в пробах и РЗС-1 сильно отличаются можно считать, что количественная оценка примесных содержаний проведена правильно, поскольку измерения и анализируемых проб и образца сравнения РЗС-1 проводились в одинаковых условиях, в идентичной геометрии и при допустимых скоростях счета измерительного тракта спектрометра.

Содержание примесей в графите было определено с использованием компараторного метода.

Следует отметить, что указанный метод в случаях, когда не предъявляются слишком жесткие требования к погрешности определения, весьма перспективен. В частности, при анализе особочистых веществ с неизвестным примесным составом.

В качестве количественной оценки результатов инструментального НАА образцов кремния, кварца и германия можно рекомендовать вычисление пределов обнаружения для каждого из примесных элементов.

После градуировки измерительного устройства с помощью образца сравнения РЗС-1 были определены коэффициенты пропорциональности  $K_n$  для каждого  $n$ -го определяемого элемента-примеси:

$$K_n = \frac{C_{on}}{S_{on}} , \quad (5)$$

где  $C_{on}$  – концентрация  $n$ -го примесного элемента в РЗС-1;  $S_{on}$  – площадь фотопика, соответствующего  $n$ -му примесному элементу в гамма-спектре РЗС-1.

Площадь фотопика  $S_{xn}$   $n$ -го примесного элемента, соответствующая пределу обнаружения этого элемента  $L_n$ , должна быть равна

$$S_{xn} = U_{0,997} \sqrt{S_{\phi n} + S_{xn}} , \quad (6)$$

где  $U_{0,997}$  – 99,7%-ный квантиль нормального распределения ( $U_{0,997} = 3$ );  $S_{\phi n}$  – площадь пьедестала под фотопиком  $n$ -го примесного элемента;  $S_{xn}$  – площадь фотопика, соответствующего  $n$ -му примесному элементу.

Из (5) и (6) находим предел обнаружения  $n$ -го примесного элемента, соответствующий максимальной среднеквадратической погрешности, равной 3 %:

$$L_n = K_n \frac{9 + \sqrt{81 + 36S_{\phi n}}}{2} . \quad (7)$$

С использованием этого выражения были проведены оценки предела обнаружения ряда элементов-примесей в особо чистом кремнии, германии и кварце. Результаты этих вычислений представлены в таблице 8.

Таблица 8. Оценка пределов обнаружения примесных элементов в пробах кремния, кварца и германия для НАА (% по массе)

Элемент	Si	SiO <sub>2</sub>	Ge
Au	$3 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-9}$
Ag	$7 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Cr	$2 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Co	$1 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-9}$
Fe	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Zn	-	$7 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Mn	-	$3 \cdot 10^{-6}$	-
Sc	-	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-10}$
Ni	-	$4 \cdot 10^{-8}$	-
Sn	$2 \cdot 10^{-9}$	-	-
Sb	$3 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-9}$

### Заключение

В результате выполненной работы с использованием реальных образцов показано, что с помощью инструментального НАА с плотностью потока тепловых нейтронов порядка  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , доступной для современных исследовательских реакторов, можно определять содержание многих элементов периодической системы на уровне  $10^{-8} - 10^{-12} \%$  по массе в кремнии, кварце и графите. Для германия пределы обнаружения составляют  $10^{-7} - 10^{-10} \%$  по массе, при этом номенклатура определяемых примесей несколько уже, так как из-за сильной активности основы трудно определять содержания элементов, образующих радионуклиды с периодами полураспада менее 24 ч.

Определен предпочтительный режим анализа для ряда особочистых веществ. В основу критерия оптимизации положена минимальность предела обнаружения определяемых элементов.

Травление поверхности образцов кремния после облучения показало, что содержания Au, Ag, Sb, Co, Sn в объеме и на поверхности могут различаться в 5 – 10 раз. Происхождение поверхностных загрязнений требует дополнительных исследований.

Отсутствие стандартов особо чистых материалов, используемых в микроэлектронике, делает предпочтительным применение компараторного метода с калибровкой по ограниченному числу реперных элементов. При этом достигается достаточная для данного класса веществ точность измерений.

### Список литературы

1. Сапрыкин И.А., Шелпаков И.Р., Юделевич И.Г. и др. // Журнал аналитической химии. 1983. Т. 38. № 7. С. 1238.
2. Шелпаков И.Р., Юделевич И.Г., Чанышева Т.А. // Журнал аналитической химии. 1979. Т. 34. № 11. С. 2293.
3. Орлова В.А., Смирнов В.И. // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43. № 2. С.373.
4. Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техники. Сер. Аналитическая химия. Том 2. М., 1990.
5. Летохов В.С. Лазерная фотоионизационная спектроскопия. М.: Наука, 1987. С. 318.
6. Буткевич В.И., Привалов В.И. Применение лазеров в прецизионных аналитических измерениях (обзор). // Журнал прикладной спектроскопии. 1988. Т. 48. № 1. С. 7 – 26.
7. Хавезов И, Целев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л., 1983.
8. Engelmann Ch. // Journal of Radioanalytical and Nuclear. Chemistry. 1980. V. 55. № 2. P. 379.
9. Fruer K., Trentler M.- Ch., Somogy G. // Journal of Radioanalytical and Nuclear. Chemistry. 1980. V. 56. № 1–2. P. 113.

10. Шулепников М.Н., Фирсов В.И., Александрова Г.И. // Заводская лаборатория. 1982. Т.47. № 9. С. 26.
11. Niese S. // Journal of Radioanalytical Chemistry. 1977. V. 38. № 1–2. P. 37.
12. Чернова А.И., Марунина Н.И., Сухов Г.В. // Цветные металлы. 1972. Т. 43. № 11. С. 1379.
13. Chou Chi Chiang, Pung Tong Chuin // Journal of Radioanalytical and Nuclear. Chemistry. V. 28. № 3. P. 141.
14. Revel G. Deschamps N., Dardenne C. // Journal of Radioanalytical and Nuclear. Chemistry. 1979. V. 52. № 2. P. 241.
15. Шулепников М.Н., Фирсов В.И., Александрова Г.И. // Заводская лаборатория. 1982. Т. 47. № 9. С. 26.
16. Fuyunaga K., Kudo K. // Journal of Radioanalytical and Nuclear. Chemistry. 1979. V. 52. № 2. P. 241.
17. Киселева Т.Т., Рабинович Б.С., Фирсов В.И., Шулепников М.Н. // Журнал аналитической химии. 1987. Т. 42. № 2. С. 256.
18. Фирсов В.И., Шулепников М.Н. // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43. № 5. С. 773.
19. Гордадзе Г.П. Оптимизация активационного анализа. М.: Энергоатомиздат, 1985.
20. Свидетельство на стандартный образец кварцевой золотосеребряной руды Карамкенского месторождения (РЗС-1) № 900-76 по Гос. Реестру мер и измерительных приборов СССР (раздел «Стандартные образцы»). Мин. Геол. СССР. М., 1976.

## **РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИСПЫТАТЕЛЬНОГО СТЕНДА ДЛЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

**Чуев А. Г., Батуев А. С.**  
АО «НИИТФА», г. Москва

В основу методики расчета термодинамических параметров испытательного стенда положена модель двухкомпонентной (вода-воздух) двухфазной (жидкость-парогазовая смесь) системы, обеспечивающей параметры макросостояния выше линии насыщения в диапазоне изменения температуры от 20 до 200 °С при давлении до 2,5 МПа (25 атм). Экспериментальная проверка термодинамической системы показала соответствие результатов опробования стенда расчетным данным при условии учета неравновесности и неадиабатности процесса нагревания жидкости. Представлены аналитические выражения для расчета термодинамических и геометрических параметров испытательного стенда.

**Ключевые слова:** аналитический контроль, жидкообразные технологические продукты, водные растворы, температурные исследования, термодинамические параметры, физическая модель, двухкомпонентная двухфазная система, испытательный стенд.

## **CALCULATION OF THE THERMODYNAMIC PARAMETERS OF A TEST BENCH FOR TEMPERATURE STUDIES OF THE CHARACTERISTICS OF BORIC ACID WATER SOLUTIONS**

**Chuev A. G., Batuev A. S.**  
JSC "NIITFA", Moscow

The method for calculating the thermodynamic parameters of the test bench is based on the model of a two-component (water-air) two-phase (liquid-vapor-gas mixture) system that provides macro-state parameters above the saturation line in the temperature range from 20 to 200 °C at a pressure of up to 2.5 MPa (25 atm). An experimental verification of the thermodynamic system showed that the results of testing the stand correspond to the calculated data, provided that the non-equilibrium and non-adiabatic process of heating the liquid is taken into account. Analytical expressions for calculating the thermodynamic and geometric parameters of the test stand are presented.

**Keywords:** analytical control, liquid technological products, water solutions, temperature studies, thermodynamic parameters, physical model, two-component two-phase system, test bench.

### **Аналитический контроль жидкообразных технологических продуктов в условиях воздействия температурного фактора**

В практике аналитического контроля технологических процессов в гидрометаллургии, атомной энергетике, химической промышленности и других отраслях достаточно часто возникают задачи, когда технологические процессы протекают при повышенных температуре и давлении. При этом технологические процессы осуществляются, как правило, в жидкой фазе, в том числе, на водной основе [1–5].

Температура технологических растворов на штатных позициях контроля в технологическом оборудовании может достигать 150-200 °С и более. При этом изменение температуры анализируемых растворов оказывает существенное влияние на результаты измерения концентрации определяемых химических элементов. Задача является особенно актуальной при непрерывном автоматическом анализе состава вещества в технологическом потоке в реальном масштабе времени.

В данной статье с целью отработки способов учета влияния изменения температуры водных растворов на их физические характеристики проведен расчет термодинамических параметров и геометрических размеров испытательного стенда и рассмотрен вопрос отклонения реальной термодинамической системы от идеализированной модели.

## Физическая модель двухкомпонентной двухфазной системы и расчет ее термодинамических параметров и геометрических размеров

При проведении расчетов термодинамических параметров испытательного стенда рассматривалась модель двухкомпонентной (вода-воздух) двухфазной (жидкость-парогазовая смесь) термодинамической системы, изображенная на рисунке 1, и исходили из условия обеспечения макросостояния системы выше линии насыщения водяного пара в равновесии с водой. При этом использовали теоретические положения и практические рекомендации литературы [6, 7] по молекулярно-кинетической теории. Методика расчета основана на физической модели идеальной системы со следующими предположениями и допущениями:

– система является изолированной, т. е. не обменивается с внешней средой ни веществом, ни энергией, а термодинамический процесс – равновесным;

– паровоздушная смесь сухого воздуха и водяного пара (влажный воздух) представляет собой идеальный газ с невысокой плотностью;

– давление в равновесном состоянии в любой точке системы одинаково в связи с пренебрежимо малой величиной составляющей давления, обусловленной весом газа и жидкости;

– коэффициент объемного сжатия жидкости и линейный коэффициент расширения материала стенда равны нулю.

В соответствии с правилом фаз Гиббса число независимых термодинамических параметров (число степеней свободы), определяющих макросостояние системы, определяется формулой

$$k = n + 2 - m, \quad (1)$$

где  $n$  – число компонентов;  $m$  – число фаз;  $k$  – число степеней свободы, и для системы вода-влажный воздух  $k = 2$ , т. к.  $n = m = 2$ . На основании этого в качестве независимых параметров выбраны температура и давление: начальные параметры ( $t_H, P_H$ ) и конечные ( $t_K, P_K$ ). Задача расчета



заключалась в том, чтобы найти соотношение между объемом свободного пространства стенда, заполненного воздухом, и объемом емкости, заполненной исследуемым раствором, через заданные параметры состояния термодинамической системы.

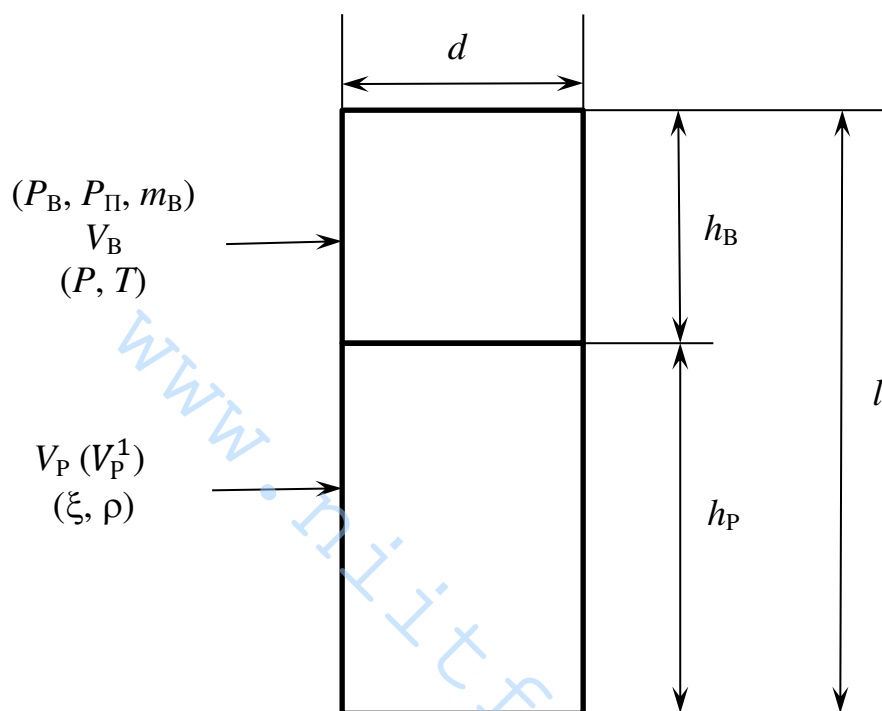


Рис.1. Физическая модель двухкомпонентной двухфазной системы для расчета термодинамических параметров ее макросостояния:  
 $l$  – высота внутреннего пространства емкости, мм;  $h_P$  и  $h_B$  – высота столба исследуемого раствора и воздуха соответственно, мм;  $d, r$  – внутренний диаметр и радиус трубы, мм;  $V_P, V_B$  – объем раствора и объем воздуха,  $\text{дм}^3$ ;  $V_{PH}, V_{PK}$  – начальный и конечный объем исследуемого раствора,  $\text{дм}^3$ ;  $P_H, P_K$  – начальное и конечное давление внутри стенда, атм;  $V_H^1, V_K^1$  – начальный и конечный объем раствора, свободного от воздуха,  $\text{дм}^3$ ;  $V_{BH}, V_{BK}$  – начальный и конечный объем воздуха,  $\text{дм}^3$ ;  $\rho_H, \rho_K$  – плотность раствора, свободного от воздуха,  $\text{г/см}^3$ , при начальном и конечном состоянии системы;  $\xi$  – растворимость воздуха в воде,  $\text{дм}^3/\text{дм}^3$ ;  $t_H, t_K, T_H, T_K$  – начальная и конечная температуры термодинамической системы в  $^{\circ}\text{C}$  и  $\text{K}$  соответственно;  $P_{BH}, P_{BK}$  – начальное и конечное давление воздуха, атм;  $P_{ПH}, P_{ПK}$  – начальное и конечное давление пара на линии насыщения, атм;  $m_B$  – суммарная масса воздуха в емкости стенда, кг

В объеме заливаемого раствора в соответствии с [8] находится в растворенном виде объем воздуха, равный

$$V_{BP} = \xi_{BH} V_{PH} , \quad (2)$$

где  $\xi_{BH}$  – растворимость воздуха при начальных условиях системы.

Тогда объем раствора, не содержащего воздуха, составит

$$V_{PH}^1 = V_{PH} - V_{BP} = V_{PH} (1 - \xi_{BH}) . \quad (3)$$

При нагревании раствор, свободный от воздуха, расширяется согласно зависимости, приведенной на рисунке 2 и построенной по справочным данным [9]. Конечный объем раствора составляет величину

$$V_{PK}^1 = V_{PH}^1 (\rho_{PH} / \rho_{PK}) . \quad (4)$$

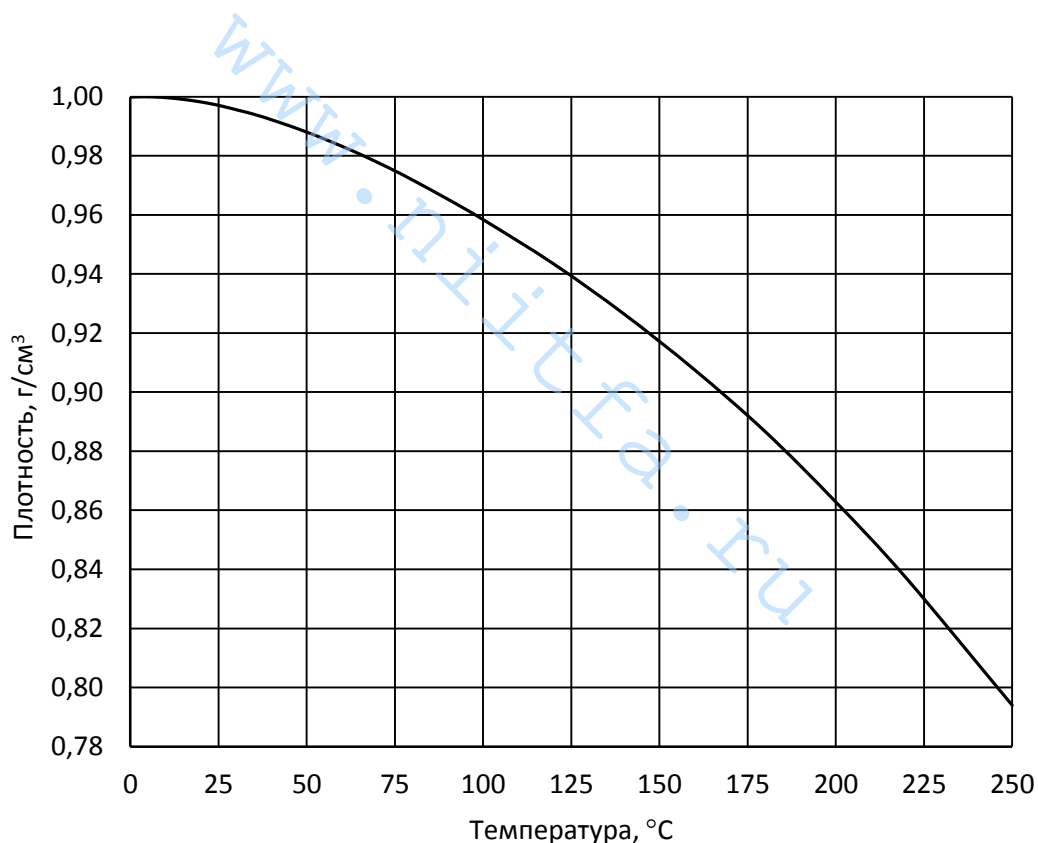


Рис. 2. Зависимость плотности воды, свободной от воздуха, от температуры

Следовательно, разность конечного и начального объемов свободного от воздуха раствора согласно выражениям (3) и (4) будет определяться формулой

$$\Delta V_P = V_{PK}^1 - V_{PH}^1 = V_{PH}(1 - \xi_{BH}) [(\rho_{PH} / \rho_{PK}) - 1] . \quad (5)$$

На эту же величину уменьшается объем находящегося в свободном пространстве и растворенного в воде воздуха, т. е. имеем

$$\Delta V_B = \Delta V_P = \Delta V . \quad (6)$$

Для нахождения начального суммарного объема воздуха в емкости стенда запишем уравнения Клапейрона-Менделеева для равновесного состояния идеального газа для начальных и конечных параметров процесса

$$P_{BH}V_{BH} = (m_B / M_B) RT_H , \quad (7)$$

$$P_{BK}V_{BK} = (m_B / M_B) RT_K , \quad (8)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – термодинамическая температура;  $m_B$  – масса воздуха;  $M_B$  – молярная масса воздуха. Поделив (7) на (8), получаем соотношение

$$P_{BH}V_{BH}T_K = P_{BK}V_{BK}T_H . \quad (9)$$

Принимая во внимание, что давление в стенде в соответствии с законом Дальтона равно сумме парциальных давлений воздуха  $P_B$  и водяного пара  $P_{П}$  в равновесии с водой, имеем

$$P_H = P_{BH} + P_{ПH} , \quad (10)$$

$$P_K = P_{BK} + P_{ПК} . \quad (11)$$

Тогда, используя табличные данные для водяного пара, находящегося на линии равновесия с водой [9], из выражений (10) и (11) определяем величины  $P_{BH}$  и  $P_{BK}$ , необходимые для решения уравнения (9):

$$P_{BH} = P_H - P_{ПH} , \quad (12)$$

$$P_{BK} = P_K - P_{ПК} . \quad (13)$$

Учитывая, что уменьшение объема воздуха равно

$$V_{BH} - V_{BK} = \Delta V_B = \Delta V , \quad (14)$$

уравнение (9) можно представить в виде

$$P_{BH}V_{BH}T_K = P_{BK}(V_{BH} - \Delta V) T_H , \quad (15)$$

решая которое относительно  $V_{BH}$ , получаем

$$V_{BH} = \frac{\Delta V}{1 - (T_K/T_H)(P_{BH}/P_{BK})} \quad (16)$$

Подставляя в полученное соотношение выражения (5), (12) и (13), получаем окончательную формулу для связи начальных объемов раствора  $V_{PH}$  и воздуха  $V_{BH}$ , позволяющую обеспечить заданные параметры состояния системы

$$V_{BH} = \frac{V_{PH}(1 - \xi_{BH})[(\rho_{PH}/\rho_{PK}) - 1]}{1 - (T_K/T_H)[(P_H - P_{PH})/(P_K - P_{PK})]} \quad (17)$$

в которой  $T_H$ ,  $T_K$ ,  $P_H$ ,  $P_K$  – заданные величины;  $\xi_{BH}$ ,  $\rho_{PH}$ ,  $\rho_{PK}$ ,  $P_{PH}$ ,  $P_{PK}$  – табличные значения величин, зависящие от температуры системы.

С учетом того, что в величину  $V_{BH}$  входит объем растворенного воздуха, объем свободного пространства равен

$$V_{СП} = V_{BH} - V_{BP} \quad (18)$$

или окончательно

$$V_{СП} = V_{PH} \left\{ \frac{(1 - \xi_{BH})[(\rho_{PH}/\rho_{PK}) - 1]}{1 - (T_K/T_H)[(P_H - P_{PH})/(P_K - P_{PK})]} - \xi_{BH} \right\} \quad (19)$$

При расчете геометрических размеров испытательного стенда цилиндрической формы принимались во внимание объемы измерительных приборов и конструктивных особенностей стенда. Объемы жидкой и газообразной фаз с учетом поправок определяются выражениями

$$V_{Ж} = V_{ЦЖ} - V_{ТЭН} - V_{ТЖ} + V_{НП} = V_{ЦЖ} + \Delta V_{Ж} \quad (20)$$

$$V_{Г} = V_{ЦГ} + V_{М} - V_{ТГ} + V_{ВП} = V_{ЦГ} + \Delta V_{Г} \quad (21)$$

где  $\Delta V_{Ж}$  и  $\Delta V_{Г}$  – суммарные поправки объема жидкой и газовой фаз соответственно;  $V_{ЦЖ}$  и  $V_{ЦГ}$  – объемы цилиндрических частей стенда с жидкостным и газовым наполнением соответственно;  $V_{ТЭН}$  и  $V_{М}$  – объемы ТЭНа и манометра;  $V_{ТЖ}$  и  $V_{ТГ}$  – объем частей термометра в жидкой и

газовой среде;  $V_{НП}$  и  $V_{ВП}$  – объем нижнего и верхнего патрубков соответственно, причем  $V_{ТЭН} = 80 \text{ см}^3$ ,  $V_{М} = 8 \text{ см}^3$ ,  $V_{Г} = 22 \text{ см}^3$ ,  $V_{НП} = 70 \text{ см}^3$ ,  $V_{ВП} = 40 \text{ см}^3$ .

Для заданных термодинамических параметров:  $t_{Н} = +20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{Н} = 1,024 \text{ атм}$  и  $t_{К} = +150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{К} = 8 \text{ атм}$ ; справочных данных для воздуха и воды:  $\xi_{ВН} = 0,0187 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$ ,  $\rho_{РН} = 0,9982 \text{ г/см}^3$  и  $\rho_{РК} = 0,9173 \text{ г/см}^3$ ,  $P_{ПН} = 0,024 \text{ атм}$  и  $P_{ПК} = 4,854 \text{ атм}$ ; и высоте столба воды  $h_{РН} = 600 \text{ мм}$ , что соответствует  $V_{РН} = 4,7 \text{ дм}^3$  при  $r = 50 \text{ мм}$ , получаем высоту свободного пространства  $h_{ВН} = V_{СП}/\pi r^2 = 83 \text{ мм}$  и общую высоту и полный объем внутреннего пространства системы, равные  $l = 683 \text{ мм}$  и  $V_{С} = 5,38 \text{ дм}^3$  и определенные соответственно по формулам

$$l = h_{РН} + h_{ВН} , \quad (22)$$

$$V_{С} = V_{Ж} + V_{Г} . \quad (23)$$

### **Экспериментальная проверка термодинамических параметров испытательного стенда для температурных исследований**

Полученные выражения для расчета термодинамических параметров подвергались экспериментальной проверке. В реальных условиях проведения эксперимента термодинамическую систему нельзя считать идеальной в связи с неравновесностью и неадиабатностью протекающего процесса, т. к. равновесный термодинамический процесс является бесконечно медленным, а адиабатический – мгновенным в силу отсутствия теплообмена с внешней средой, что приводит к градиенту температур по объему системы.

Кроме того, при рассматриваемых температурах и давлениях порядка  $+200 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $25 \text{ атм}$  паровоздушная смесь начинает отличаться от идеального газа, жидкость становится сжимаемой, объем системы увеличивается за счет линейного расширения элементов конструкции стенда.

Все перечисленные факторы оказывают влияние на поведение термодинамической системы. Особенно заметное действие на состояние системы оказывает неравномерность распределения температуры по объему. В таблице представлены значения средних температур газовой и жидкой фаз в зависимости от температуры, заданной в определенной точке системы. Значения средних температур определялись по всему объему каждой фазы при нагревании и охлаждении исследуемой жидкости с использованием термосопротивления ТСП и хромель-копелевой термопары ТХК для измерения температуры внутри стэнда и на его поверхности соответственно [10].

Таблица. Значения средних температур газовой и жидкой фаз при заданной температуре системы

Заданная температура системы $t_{C3}$ , °C	Средняя температура газовой фазы, $t_{Г}$ , °C	Средняя температура жидкой фазы, $t_{Ж(Р)}$ , °C
20	20	20
40	33	40
60	49	55
80	67	73
100	88	93
110	98	107
120	111	114
130	121	123
140	134	135
150	140	145
160	153	152
170	163	162
180	172	172
190	181	181
200	192	192

На рисунках 3 и 4 представлены графические зависимости давления от заданной температуры  $P = f(t)$  для идеальной и реальной систем соответственно. Для реальной системы построены расчетные зависимости и нанесены экспериментальные данные. По полученным результатам

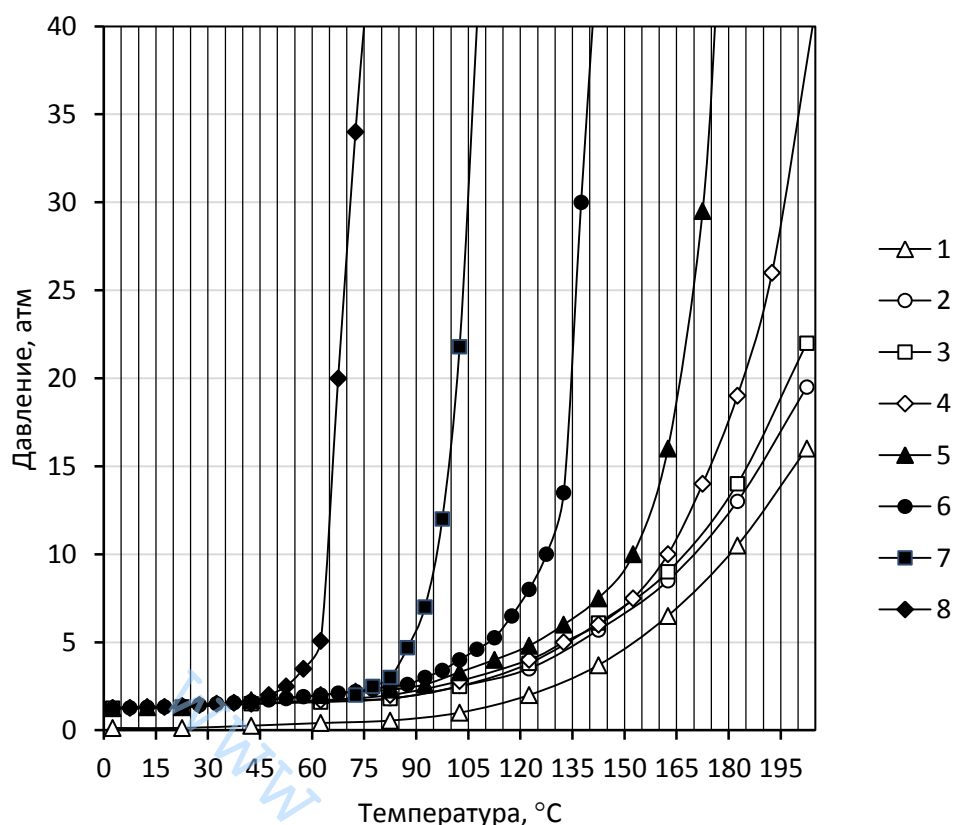


Рис. 3. Семейство расчетных кривых давления внутри испытательного стенда от температуры  $P=f(t)$  для различных объемов заливаемого раствора (идеальная система): 1 – насыщенный водяной пар в равновесии с водой; 2 –  $V_p = 4,3 \text{ дм}^3$ ; 3 –  $V_p = 4,5 \text{ дм}^3$ ; 4 –  $V_p = 4,7 \text{ дм}^3$ ; 5 –  $V_p = 4,9 \text{ дм}^3$ ; 6 –  $V_p = 5,1 \text{ дм}^3$ ; 7 –  $V_p = 5,25 \text{ дм}^3$ ; 8 –  $V_p = 5,36 \text{ дм}^3$

можно сделать следующие выводы для рассматриваемой термодинамической системы:

- с увеличением температуры, особенно при  $t \geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , наблюдается резкое возрастание давления в системе;

- при уменьшении объема свободного (воздушного) пространства, т. е. при  $V_p \rightarrow V_c$ , скорость возрастания давления резко увеличивается;

- экспериментальные зависимости  $P=f(t)$  по сравнению с теоретически рассчитанными смещены вправо по оси заданных температур;

- при высоких температурах порядка  $150\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$  погрешность отклонения экспериментальных точек от расчетных имеет, как правило,

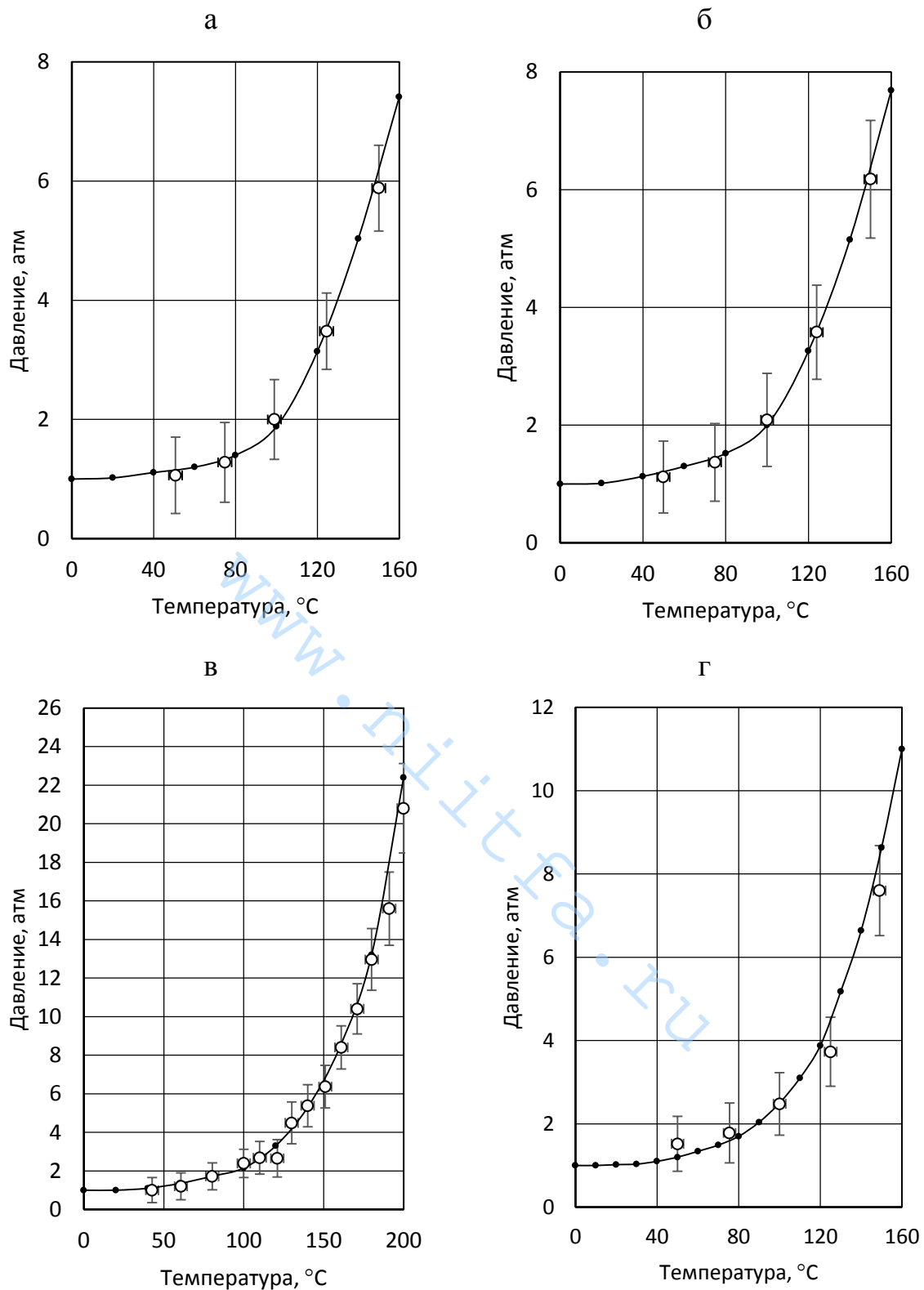


Рис. 4. Результат экспериментальной проверки испытательного стенда (реальная система). Расчетные зависимости  $P=f(t)$  и экспериментальные данные с областью допустимых погрешностей для различных объемов заливаемого раствора  $V_p$ : а –  $4,3 \text{ dm}^3$ ; б –  $4,5 \text{ dm}^3$ ; в –  $4,7 \text{ dm}^3$ ; г –  $4,9 \text{ dm}^3$   
 • – расчетные значения; о – экспериментальные точки



отрицательный знак, что указывает на необходимость при  $t > 200 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $P > 25 \text{ атм}$  учитывать сжатие жидкости и расширение рабочего объема системы; для обеспечения состояния системы выше линии насыщения пара в равновесии с водой необходимо выполнение условия  $V_P \geq V_{\text{кр}}$ , где значение критического объема  $V_{\text{кр}}$  соответствует состоянию образования влажного воздуха [7].

Таким образом, для практических целей рабочий объем жидкой фазы при  $t = +20 \text{ }^\circ\text{C}$  может составлять  $V_P = 4,7 \text{ дм}^3$ , что обеспечивает запас прочности по давлению на уровне 1 атм для указанных геометрических размеров испытательного стенда во всем диапазоне изменения температуры.

### **Заключение**

1. Разработан испытательный стенд, предназначенный для проведения исследований физических характеристик жидкообразных технологических продуктов в условиях воздействия температурного фактора.

2. Проведен расчет термодинамических параметров и геометрических размеров испытательного стенда для температурных исследований характеристик водных растворов, обеспечивающего параметры макросостояния выше линии насыщения. Выполнена экспериментальная проверка термодинамической системы в диапазоне изменения температуры  $+(20-200) \text{ }^\circ\text{C}$  при давлении до 2,5 МПа.

3. Принцип действия стенда как термодинамической системы и методика расчета параметров ее макросостояния могут быть использованы при температурных исследованиях характеристик не только водных растворов, но и других жидкообразных веществ, материалов и технологических продуктов, теплофизические свойства которых приведены в литературе [8–9, 11–12].

## Список литературы

1. Смирнов Ю.В. и др. Аппараты и оборудование зарубежных урановых гидрометаллургических заводов. // Обзор АИНФ-628. М.: ЦНИИАтоминформ, 1984.
2. Чуев А.Г. и др. Ядерно-физическая аппаратура для экспрессного анализа содержания урана в технологических растворах // Международная научно-техническая конференция «Перспективы инновационного развития горно-металлургического комплекса»: Тезисы докладов, г. Навои, Узбекистан, 22-23 ноября 2018 г. С.77.
3. Буланенко В.И., Фролов В.В. Анализ ядерного топлива: обзорная информация. Обнинск: ФЭИ, 1980.
4. Бердигов В.В. и др. Рентгенофлуоресцентный анализ урана и трансураниевых элементов в продуктах переработки облученного ядерного топлива. Аналитический обзор. М.: ЦНИИАтоминформ, 1978.
5. Овчинников Ф.Я. и др. Эксплуатационные режимы водо-водяных энергетических реакторов. М.: Атомиздат, 1977.
6. Савельев И.В. Молекулярная физика и термодинамика. 4-е изд. М.: Наука, 1998.
7. Арнольд Л.В. и др. Техническая термодинамика и теплопередача. 2-е изд. М.: Высшая школа, 1979.
8. Теплотехнический справочник. Т. 1 и 2. 2-е изд. М.: Энергия, 1975.
9. Справочник химика. Т. 1. 3-е изд. Л.: Химия, 1971.
10. Бычковский Р.В. Контактные датчики температуры. М.: Metallurgy, 1978.
11. Вукалович М.П. и др. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во стандартов, 1969.
12. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.

# Обработка, моделирование и визуализация данных

УДК 539.1.074

## ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕГИСТРАЦИИ CdTe ДЕТЕКТОРОМ ФОТОНОВ В ДИАПАЗОНЕ ЭНЕРГИЙ 14–200 кэВ

**Бродский С.М.**  
АО «НИИТФА», г. Москва

В настоящей работе эффективность регистрации по пику полного поглощения энергии фотонов рассчитана для CdTe детектора методом Монте-Карло с помощью программы PENELOPE-2014. Дана количественная оценка доли событий, вызванных вылетом характеристического рентгеновского излучения К-серии Cd и Te из чувствительного объема детектора по отношению к числу событий в пику полного поглощения. Для проверки точности теоретических расчетов были измерены с помощью CdTe детектора (Amptek XR-100T-CdTe) спектры фотонного излучения радионуклидных источников  $^{241}\text{Am}$  и  $^{57}\text{Co}$  и определены относительные интенсивности пиков вылета для фотонов с энергиями 59,54 и 122,06 кэВ. Проведено сравнение найденного с помощью рассчитанных эффективностей регистрации отношения вероятностей эмиссии линий с энергиями 14,41 и 122,06 кэВ с данными, рекомендованными в справочной литературе. Хорошее соответствие расчетных и измеренных характеристик свидетельствует о том, что предложенная модель эффективности регистрации может быть применена для решения достаточно широкого круга задач с использованием CdTe детектора для спектрометрии гамма- и рентгеновского излучения.

**Ключевые слова:** CdTe детектор, эффективность регистрации, пики вылета, моделирование методом Монте-Карло, источники  $^{241}\text{Am}$  и  $^{60}\text{Co}$ .

## CALCULATION OF THE CdTe DETECTOR EFFICIENCY FOR PHOTONS IN THE ENERGY RANGE 14–200 keV

**Brodsky S.M.**  
JSC “NIITFA”, Moscow

In this work, the full-energy peak detection efficiency was calculated for the CdTe detector by the Monte Carlo method using the PENELOPE-2014 code. A quantitative estimate is given of the fraction of events caused by the escape of

Cd K and Te K x-rays from the sensitive volume of the detector in relation to the number of events in the full-energy peak. To verify the accuracy of theoretical calculations, the photon spectra of  $^{241}\text{Am}$  and  $^{57}\text{Co}$  radionuclide sources were measured using a CdTe detector (Amptek XR-100T-CdTe), and the relative intensities of the escape peaks for photons with energies of 59.54 and 122.06 keV were determined. The ratio of emission probabilities for lines with energies of 14.41 and 122.06 keV, found using the calculated detection efficiencies, is compared with the data recommended in reference literature. Good agreement between the calculated and measured characteristics indicates that the proposed detection efficiency model can be applied to solve a fairly wide range of problems using a CdTe detector for gamma and x-ray spectrometry.

Keywords: CdTe detector, detection efficiency, escape peaks, Monte Carlo simulation,  $^{241}\text{Am}$  and  $^{57}\text{Co}$  sources.

## Введение

Полупроводниковые детекторы на основе CdTe и CdZnTe успешно применяются для количественного и качественного определения активности гамма-излучающих радионуклидов. Преимуществами CdTe и CdZnTe детекторов являются лучшее энергетическое разрешение по сравнению с детекторами на основе других составных полупроводников; высокий средний атомный номер и, следовательно, коэффициент фотоэлектрического поглощения материала детектора, обеспечивающий высокую эффективность регистрации фотонов; низкие значения токов утечки вследствие большой ширины запрещенной зоны, позволяющие работать без криогенного охлаждения [1–3].

В то же время полупроводниковые материалы CdTe и CdZnTe имеют высокую плотность дефектов кристаллической решетки, приводящих к большому количеству ловушечных центров и, соответственно, к ухудшению транспортных свойств носителей заряда в кристалле детектора. По этой причине практические размеры детектора ограничены, и даже при таких ограниченных размерах наблюдаются значительные искажения формы пиков полного поглощения, проявляющиеся в виде хвоста с низкоэнергетической стороны пика [3, 4]. Другой недостаток связан с более высокой вероятностью вылета характеристического

рентгеновского излучения К-серии Cd и Te из чувствительного объема детектора, что приводит к уменьшению эффективности регистрации и к наложениям пиков в измеряемых спектрах.

При проведении гамма-спектрометрического анализа необходимо знать эффективность регистрации детектора по пику полного поглощения как функцию энергии в диапазоне, включающем линии гамма-излучения определяемых радионуклидов, то есть измерительная система должна быть отградуирована по эффективности регистрации. Такая градуировка может быть проведена или экспериментально с помощью аттестованных стандартных образцов, или рассчитана путем математического моделирования методом Монте-Карло, в котором используется процесс многократной случайной выборки для численной оценки неизвестного параметра. При расчете эффективности методом Монте-Карло прослеживается история первичной частицы – фотона – и вторичных частиц, возникающих в результате его взаимодействия в детекторе до тех пор, пока энергия каждой вторичной частицы не будет полностью поглощена в детекторе или вторичная частица вылетит из детектора. Метод Монте-Карло обеспечивает вычисление эффективности регистрации по пику полного поглощения с учетом характеристик детектора и геометрии измерений.

В качестве примера можно привести математическую модель установки, предназначенной для измерения обогащения урана изотопом  $^{235}\text{U}$  с помощью квази-полусферического CdZnTe детектора объемом  $10 \times 10 \times 5 \text{ мм}^3$  [5]. Программа MCNP6 использовалась для моделирования функции отклика для моноэнергетического гамма-излучения в диапазоне от 0,05954 до 1,3324 МэВ, испускаемого изотропным точечным источником. Функционал F8 программы MCNP6 обеспечивал подсчет для каждого первичного фотона энергии, поглощенной вторичными фотонами и электронами в объеме детектора, и накопление числа событий в виде

гистограммы с интервалами энергий равными 1 кэВ. В процессе моделирования не учитывались ширина линий, обусловленная статистическими флуктуациями числа носителей заряда при фотопоглощении первичного фотона, и другие явления, влияющие на преобразование энергии электрона в наблюдаемый сигнал, такие как перенос носителей и неоднородности электрического поля. Сравнение предложенной модели с результатами измерений показало, что значения эффективности регистрации, рассчитанные методом Монте-Карло, меньше экспериментальных данных для энергий меньше 0,15 МэВ и больше для энергий выше 0,15 МэВ. Принимая во внимание, что гамма-излучение с энергией около 0,1 МэВ полностью поглощается в кристалле толщиной 5 мм, авторы делают вывод, что реальная площадь поверхности кристалла немного больше номинального значения  $10 \times 10 \text{ мм}^2$ , а эффективная толщина несколько меньше номинального значения 5 мм.

Аналогичный CdZnTe детектор использовали в установке для измерения обогащения урана в образцах порошков закиси-оксида урана  $\text{U}_3\text{O}_8$  [7]. Градуировочная зависимость эффективности регистрации от энергии в диапазоне 100 – 1001 кэВ была рассчитана методом Монте-Карло с помощью программы RHITS, в которой кроме собственной эффективности регистрации детектора учитывались физические процессы прохождения излучения в образце.

Информация об эффективности регистрации также необходима для получения количественных данных о пучках фотонов с непрерывным спектром, генерируемых рентгеновскими трубками и с помощью ускорителей электронов. Такие данные представляют интерес, в частности, для медицинской физики (толщина слоя половинного ослабления, средняя энергия, эффективная энергия и коэффициент однородности).

Моделирование методом Монте-Карло функции отклика CdTe детектора площадью  $3 \times 3 \text{ мм}^2$  и толщиной 1 мм проводили с целью повышения точности определения истинных спектров рентгеновских

трубок, применяемых в медицине для диагностических исследований [7, 8]. В диапазоне энергий 6–160 кэВ точность расчетов эффективности регистрации по пику полного поглощения, выполненных с использованием программы PENELOPE, хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными для линий гамма-излучения источников  $^{241}\text{Am}$  и  $^{152}\text{Eu}$ . Корректировка спектров рентгеновских трубок при различных ускоряющих напряжениях показала, что при низких энергиях (менее 40 кэВ) наблюдаются незначительные искажения в измеренных спектрах. При энергиях менее примерно 80 кэВ вклад пиков вылета приводит к значительным искажениям в измеренных спектрах. Для более высоких энергий самые значительные поправки вызваны эффектами захвата носителей заряда в кристалле детектора.

Для градуировки CdTe детектора могут быть использованы моноэнергетические пучки синхротронного излучения с энергией до 110 кэВ [9]. Проведенные измерения показали, что отклонения теоретической зависимости эффективности регистрации детектора от энергии, рассчитанная с помощью программного пакета Geant4, находятся в пределах неопределенностей экспериментальных данных.

В настоящей работе рассматривается вычисление методом Монте-Карло эффективности регистрации CdTe детектором фотонов в диапазоне энергий от 14 до 200 кэВ. Проведена оценка отношений интенсивностей пиков вылета к интенсивности пика полного поглощения в зависимости от энергии падающих на детектор фотонов. Достоверность проведенных расчетов определяли сопоставлением с экспериментальными результатами, полученными обработкой измеренных спектров источников  $^{241}\text{Am}$  и  $^{57}\text{Co}$ .

### **Метод расчета**

Для вычисления эффективности регистрации по пику полного поглощения детектора Amptek XR-100T-CdTe была использована программа PENELOPE-2014 [10], предназначенная для моделирования

методом Монте-Карло переноса фотонов и электронов в системах, состоящих из однородных тел произвольного химического состава, ограниченных поверхностями первого и второго порядков. Рассматриваемые механизмы взаимодействия фотонов включают: фотоэлектрическое поглощение, описываемое с помощью полных атомных сечений и парциальных сечений для K-, L-, M- и N-оболочках нейтральных атомов, сопровождаемое последующим испусканием характеристического излучения и электронов Оже; когерентное рассеяние, описываемое борновскими дифференциальными сечениями с атомными формфакторами и эффективными аномальными факторами рассеяния; некогерентное рассеяние с учетом эффекта связи атомных электронов и доплеровского увеличения ширины линии.

Программа PENELOPE написана на Фортране и состоит из набора подпрограмм, которые обеспечивают ее простое применение без составления пользователем сложной основной программы. В данной работе исполняемый файл создавался с помощью подпрограммы `renmain`. Исходная информация для работы подпрограммы `renmain` задается во входном файле и содержит данные об источнике излучения, геометрии и материалах моделируемой системы, детекторе, параметрах энергетических спектров частиц, поглощенных в объеме детектора.

Предполагалось, что моноэнергетический пучок фотонов направлен в центр рабочей поверхности детектора как показано на рисунке 1. Необходимые для расчетов параметры детектора Amptek XR-100T-CdTe, предоставленные производителем, приведены в таблице 1.

В программе PENELOPE транспорт частицы через материал задается параметрами  $E_{\text{abs}}$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  и  $W_{\text{cc}}$ . Значение  $E_{\text{abs}}$  соответствует энергии частицы, при которой дальнейшее моделирование ее траектории прекращается, ее история завершается, и частица рассматривается поглощенной материалом.



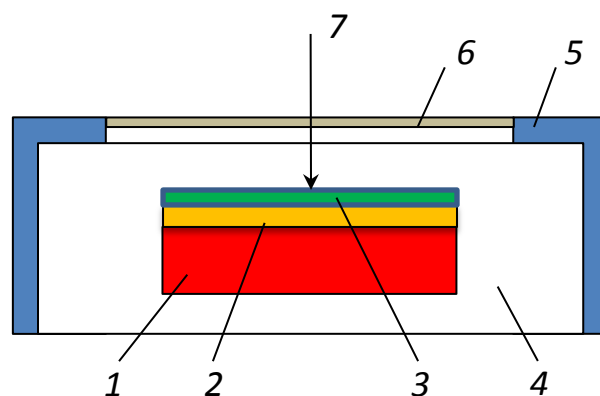


Рис. 1. Геометрия, использованная при моделировании эффективности регистрации CdTe детектора: 1 – кристалл CdTe, 2 – мертвый слой, 3 – платиновый контакт, 4 – вакуум, 5 – корпус, 6 – Be окно, 7 – направление пучка фотонов

Таблица 1. Характеристики CdTe детектора

Площадь кристалла CdTe, мм <sup>2</sup>	5×5
Толщина кристалла CdTe, мм	1,0
Плотность CdTe, г/см <sup>3</sup>	5,85
Толщина Pt контакта, нм	20
Толщина мертвого слоя Cd, нм	200
Толщина Be окна, мкм	100
Расстояние от окна до Pt контакта, мм	1,27

Моделирование излучения рентгеновских фотонов и электронов Оже осуществляется только для энергий больше чем  $E_{abs}$ . В соответствии с рекомендациями [10] было принято значение  $E_{abs} = 1$  кэВ. Параметр  $C_1$  связан со средним угловым отклонением между последовательным упругим рассеянием, а  $C_2$  – с максимальной средней долей потерь энергии на каждом шаге частицы. Параметр  $W_{cc}$  представляет ограничивающее значение энергии для неупругих столкновений. Эти параметры определяют время, требуемое для моделирования каждой траектории: с их увеличением моделирование требует меньше времени, но в результаты расчетов вносятся искажения. Чтобы избежать таких искажений, значения

$C_1$ ,  $C_2$ ,  $W_{cc}$  были установлены равными нулю, обеспечивая практически точное моделирование упругих и неупругих столкновений.

Выходной файл подпрограммы `penmain` содержит спектр поглощенной в детекторе энергии в виде гистограммы, представляющей плотность распределения вероятности (на один кэВ и на один испущенный источником фотон). Ширина интервала энергии (канала) выбрана равной 0,1 кэВ.

Эффективность регистрации фотонов с энергией  $E$  по пику полного поглощения вычисляли по формуле

$$\varepsilon_p = p(E)\Delta E = \frac{N_p(E)}{N_s(E)}, \quad (1)$$

где  $p(E)$  – плотность распределения вероятности;  $\Delta E$  – ширина интервала энергии;  $N_p(E)$  – число событий в пике полного поглощения;  $N_s(E)$  – число фотонов, испущенных источником.

Необходимо отметить, что моделирование дает энергетическое распределение фотонов, попадающих в детектор в абсолютных единицах. Число  $p(E)$  в каждом канале представляет собой вероятность того, что фотон будет зарегистрирован и внесет вклад в определенный интервал энергии. Соответственно, каждая линия гамма- или рентгеновского излучения попадает в один канал. Влияние конечного энергетического разрешения реального детектора можно учесть сверткой полученного спектра с функцией отклика детектора.

Число разыгранных историй в зависимости от энергии падающих на детектор фотонов было выбрано равным  $4 \cdot 10^6$ , при этом относительная неопределенность ( $3\sigma$ ) числа событий в пике полного поглощения не превышала 0,4 %, а время моделирования спектра составляло менее 5 ч на персональном компьютере с процессором Intel Core i5-6400T 2.20 GHz.

## Результаты и их обсуждение

Распределения энергии, поглощенной CdTe детектором, были рассчитаны для фотонов с энергиями в интервале от 14 до 200 кэВ. На рисунке 2 показан пример распределения энергии, рассчитанного для фотонов с начальной энергией 50 кэВ.

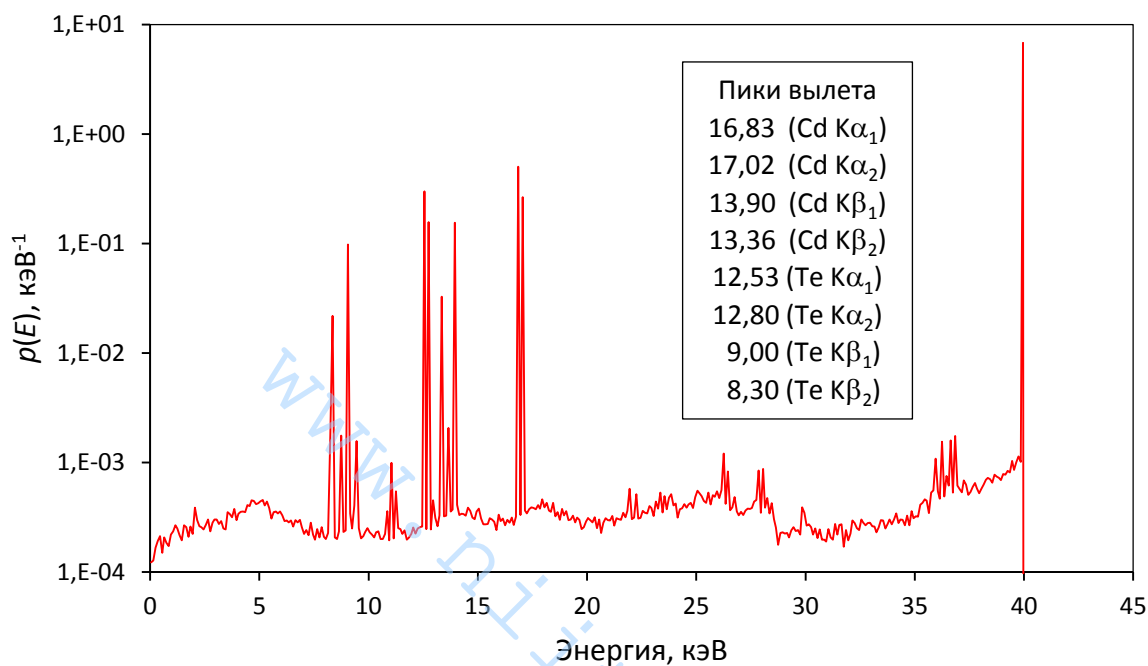


Рис. 2. Распределение энергии, поглощенной CdTe детектором, рассчитанное для фотонов с начальной энергией 50 кэВ

Вылет возбуждаемого первичными фотонами характеристического рентгеновского излучения K-серии Cd и Te из чувствительного объема детектора приводит к образованию пиков вылета с энергией меньше энергии пика полного поглощения на 23,17 – 31,7 кэВ (таблица 2). Интенсивности пиков вылета определяется в основном вероятностями эмиссии соответствующих линий K-серии характеристического рентгеновского излучения этих элементов и сечениями фотоэлектрического поглощения материала детектора. Зависимости от энергии отношений интенсивностей  $R(E)$  пиков вылета к интенсивности пика полного поглощения для линий Cd и Te показаны на рисунках 3 и 4.

Таблица 2. Энергии и вероятности эмиссии линий характеристического рентгеновского излучения К-серии Cd и Te

Линия	Энергия, кэВ	Вероятность эмиссии [11]
Cd $K\alpha_1$	23,17	0,243
Cd $K\alpha_2$	22,98	0,457
Cd $K\beta_1$	26,10	0,119
Cd $K\beta_2$	26,64	0,0241
Te $K\alpha_1$	27,47	0,252
Te $K\alpha_2$	27,20	0,470
Te $K\beta_1$	31,00	0,127
Te $K\beta_2$	31,70	0,0266

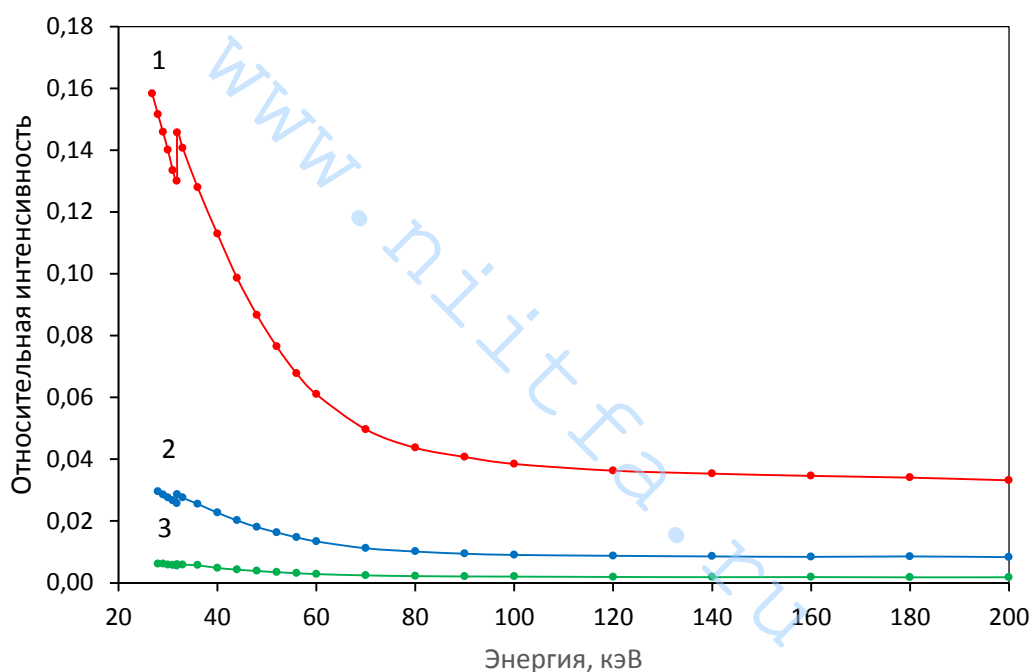


Рис. 3. Относительные интенсивности пиков вылета как функции энергии фотонов, регистрируемых CdTe детектором, для линий характеристического рентгеновского излучения Cd  $K\alpha$  (1) и Cd  $K\beta$  (2)

Максимальные значения отношения интенсивностей  $R(E)$  для линий Cd  $K\alpha$  и Cd  $K\beta$  составляют соответственно 12,9 %, и 2,96 %, для линий Te  $K\alpha$  и Te  $K\beta$  – соответственно 7,45 %, и 1,92 %.

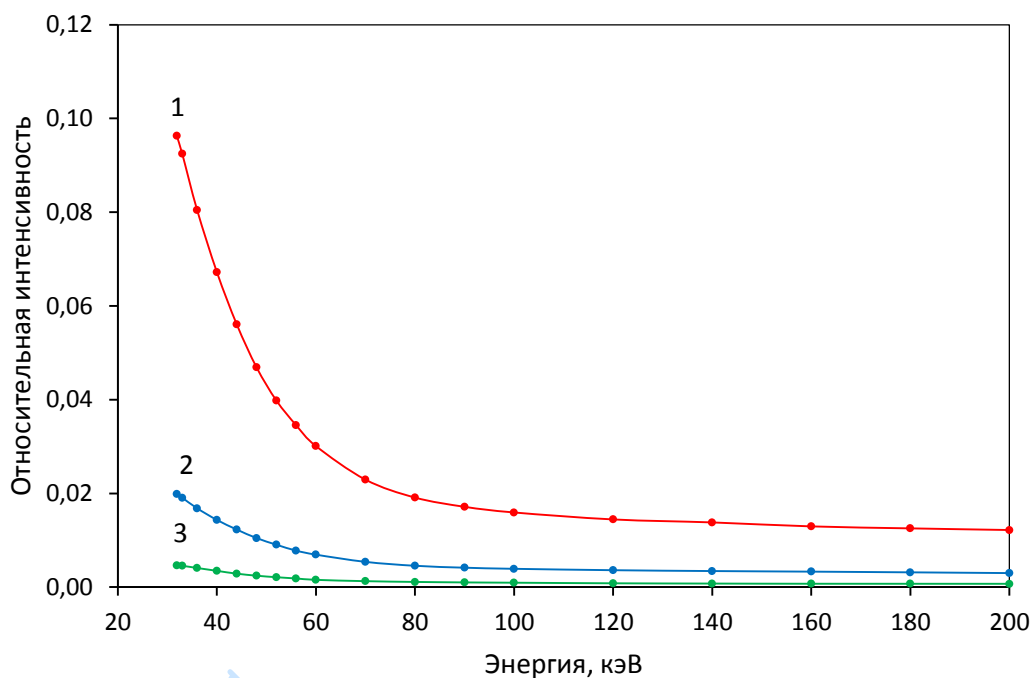


Рис. 4. Относительные интенсивности пиков вылета как функции энергии фотонов, регистрируемых CdTe детектором, для линий характеристического рентгеновского излучения Te K $\alpha$  (1) и Te K $\beta$  (2)

В диапазоне энергий 31,9 – 200 кэВ относительные интенсивности  $R(E)$  для каждого пика вылета аппроксимировали функцией вида

$$R_a(E) = a_0 + a_1E^{-1} + a_2E^{-2} + a_3E^{-3} + a_4E^{-4}, \quad (2)$$

в диапазоне энергий 26,71 – 31,81 кэВ функцией

$$R_b(E) = b_0 + b_1E,$$

где  $a_0 \dots a_4$  и  $b_0, b_1$  – постоянные коэффициенты, значения которых приведены в таблице 3. Максимальные отклонения аппроксимирующих функций  $R_a(E)$  и  $R_b(E)$  от значений относительных интенсивностей, рассчитанных методом Монте-Карло, не превышают 2,4 %.

На рисунке 5 изображена зависимость эффективности регистрации по пику полного поглощения от энергии  $\varepsilon_p(E)$ , рассчитанная по формуле (1). Функция  $\varepsilon_p(E)$  имеет максимум при энергии фотонов около 25 кэВ.

Резкие падения эффективности регистрации для энергий 26,71 кэВ и 31,81 кэВ обусловлены наличием К-скачков в сечениях фотоэлектрического поглощения для атомов Cd и Te. В области энергий менее 23 кэВ уменьшение эффективности регистрации вызвано поглощением излучения в бериллиевом окне, с увеличением энергии выше 31,81 кэВ эффективность регистрации возрастает, достигая максимального значения 89,4 % при энергии 56 кэВ, а затем постепенно уменьшается до 11,1 % при энергии 200 кэВ.

Таблица 3. Значения коэффициентов в формуле (2) для вычисления относительных интенсивностей пиков вылета

Линия	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$b_0$	$b_1$
Cd K $\alpha$	0,02186	2,509	-417	28650	-468500	0,2784	-0,00559
Cd K $\beta$	0,00693	0,6173	-102.66	6995	-115900	0,06298	-0,0012
Te K $\alpha$	0,00246	2,755	-360.6	20670	-307400	–	–
Te K $\beta$	0,00122	0,7122	-94.55	54934	-83580	–	–

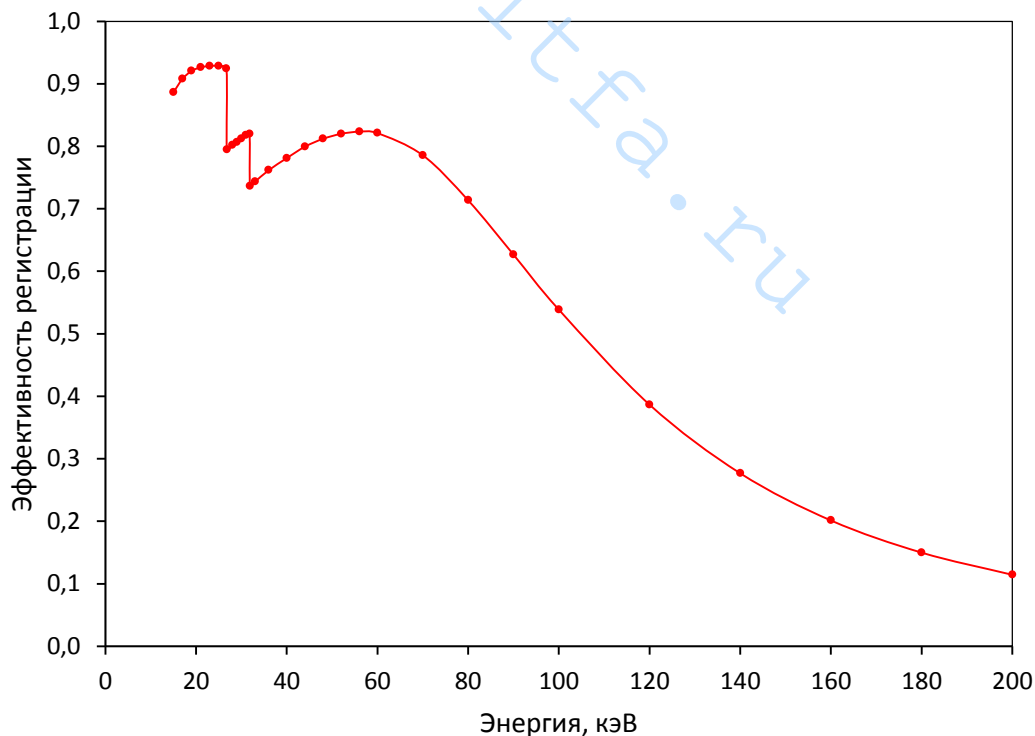


Рис. 5. Зависимость эффективности регистрации по пику полного поглощения от энергии фотонов, рассчитанная методом Монте-Карло для детектора XR-100T-CdTe

Для экспериментальной проверки проведенных расчетов были измерены спектры неколлимированного фотонного излучения образцовых спектрометрических источников  $^{241}\text{Am}$  и  $^{57}\text{Co}$  с помощью детектора XR-100T-CdTe и цифрового импульсного процессора Amptek PX4. Чтобы избежать появления в спектрах заметных пиков суммирования, в процессе измерения перед окном детектора устанавливали фильтры, ослабляющие интенсивность низкоэнергетического рентгеновского излучения: Nr L источника  $^{241}\text{Am}$  (фильтр из молибдена) и Fe K источника  $^{57}\text{Co}$  (фильтр из алюминия). В таблице 4 приведены расчетные и измеренные относительные интенсивности пиков вылета для линий гамма-излучения источника  $^{241}\text{Am}$  с энергией 59,54 кэВ и источника  $^{57}\text{Co}$  с энергией 122,06 кэВ. Для измеренных значений в скобках указаны расширенные неопределенности, соответствующие уровню доверия 95 %, которые определяются только случайными эффектами и были найдены при повторных измерениях. Относительное отклонение расчетных относительных интенсивностей от измеренных находятся в пределах 10 %.

Таблица 4. Относительные интенсивности пиков вылета для основных линий гамма-излучения источников  $^{241}\text{Am}$  и  $^{57}\text{Co}$

Пик вылета	$^{241}\text{Am}$		$^{57}\text{Co}$	
	расчет	измерение	расчет	измерение
Cd K $\alpha$	0,0443	0,0454(5)	0,0286	0,0266(2)
Cd K $\beta$	0,0153	0,0153(3)	0,0084	0,0088(1)
Te K $\alpha$	0,0203	0,0202(11)	0,0110	0,0114(2)
Te K $\beta$	0,0074	0,0074(3)	0,0034	0,0031(2)

Чтобы оценить достоверность результатов расчетов зависимости эффективности регистрации от энергии фотонов в измеренных спектрах источника  $^{57}\text{Co}$  (рисунок 6) были выбраны линии гамма-излучения с энергиями  $E_1=14,41$  кэВ и  $E_2=122,06$  кэВ, по площадям соответствующих пиков вычислено отношение  $y_1/y_2$  вероятностей эмиссии для этих линий,

которое затем сравнивали с опубликованными справочными данными о ядерно-физических характеристиках радионуклида  $^{57}\text{Co}$ .

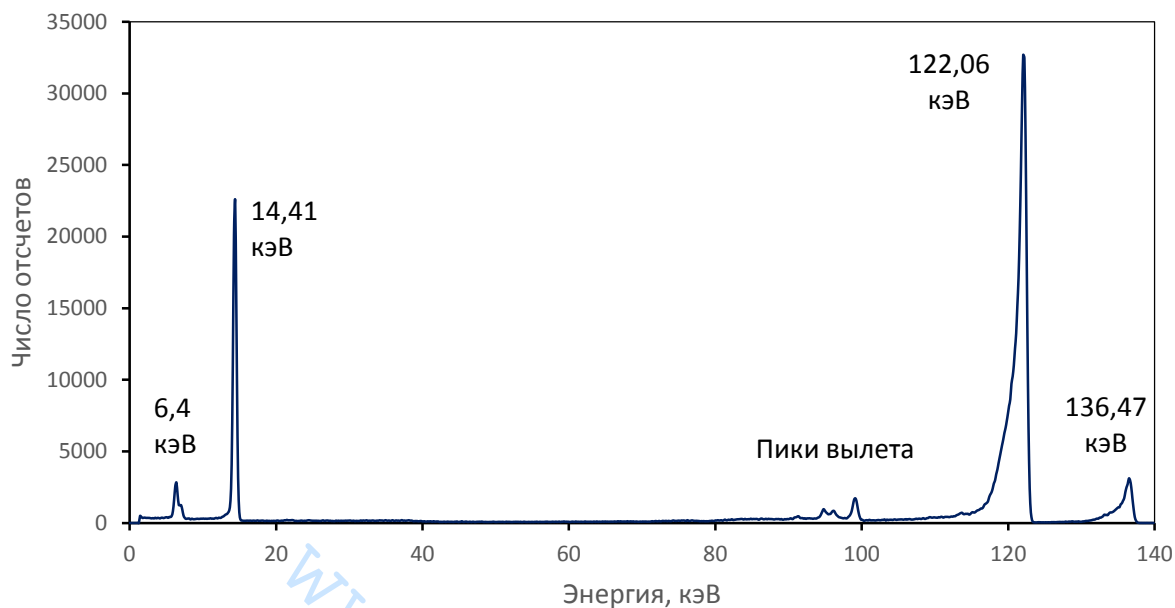


Рис. 6. Спектр фотонного излучения источника  $^{57}\text{Co}$ , измеренный с помощью детектора XR-100T-CdTe

Учитывая, что поглощением излучения источника  $^{57}\text{Co}$  в радиоактивном материале и герметизирующей его пленке можно пренебречь, отношение  $y_1/y_2$  можно представить в виде

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{N(E_1) \exp(-\mu(E_2)\rho t) \varepsilon_p(E_2)}{N(E_2) \exp(-\mu(E_1)\rho t) \varepsilon_p(E_1)}, \quad (3)$$

где  $N(E)$  – число отсчетов в пике с энергией  $E$ ;  $\mu(E)$  – массовый коэффициент ослабления фотонов с энергией  $E$  в алюминии [12];  $\rho$  и  $t$  – плотность алюминия ( $2,7 \text{ г/см}^3$ ) и толщина фильтра ( $0,01 \text{ см}$ );  $\varepsilon_p(E)$  – рассчитанная эффективность регистрации фотонов с энергией  $E$ . Значение отношения  $y_1/y_2$ , найденное по формуле (3), равно  $0,1057$ .

Рекомендуемые значения вероятностей эмиссии составляют  $0,0918(13)$  для линии с энергией  $14,41 \text{ кэВ}$  и  $0,8549(14)$  для линии с энергией  $122,06 \text{ кэВ}$  [12], где в скобках указано стандартное отклонение. Отсюда отношение этих величин  $(y_1/y_2)_{\text{ref}}$  равно  $0,1074$ , а его стандартное



отклонение  $\sigma = 0,0014$ . Сравнение с результатом расчетов по формуле (3) проводили с помощью  $z$ -оценки. Значение параметра  $z$  дается выражением

$$z = \frac{y_1/y_2 - (y_1/y_2)_{\text{ref}}}{\sigma} . \quad (4)$$

Предполагается, что параметр  $z$  является случайной переменной, подчиняющейся нормальному распределению с нулевым средним значением и единичным стандартным отклонением. Если это условие выполняется, МАГАТЭ рекомендует, чтобы при проведении гамма-спектрометрических измерений результат сравнения рассматривался как удовлетворительный при  $|z| \leq 2$  (при уровне доверия 95 %), как требующий дополнительного рассмотрения при  $2 < |z| < 3$  и как неудовлетворительный при  $|z| > 3$  (при уровне доверия 99,7 %) [14]. Найденное по формуле (4) значение  $z$  приближенно равно -1,2, что соответствует уровню доверия 77 %, и, следовательно, полученное значение отношения  $y_1/y_2$  не отличается существенно от указанного в справочных данных отношения  $(y_1/y_2)_{\text{ref}}$ .

### **Заключение**

Представлена математическая модель регистрации CdTe детектором фотонов в геометрии узкого пучка. Модель использована для расчетов зависимости эффективности регистрации по пику полного поглощения энергии фотонов и относительных интенсивностей пиков вылета от линий рентгеновского излучения К-серии Cd и Te. Проведено сравнение результатов расчетов, выполненных для геометрии узкого пучка, с экспериментальными данными, полученными путем измерений спектров неколлимированного фотонного излучения радионуклидных источников  $^{241}\text{Am}$  и  $^{57}\text{Co}$ . Хорошее соответствие расчетных и измеренных характеристик свидетельствует о том, что разработанная модель является в значительной степени универсальной и может быть применена для

решения достаточно широкого круга задач с использованием CdTe детектора для спектрометрии гамма- и рентгеновского излучения.

### Список литературы

1. Awadalla S., Iniewski K. Solid-state radiation detectors: technology and applications. Boca Raton, Florida: CRC Press: Taylor and Francis Group. 2015. 392 p.

2. Redus R., Pantazis J., Pantazis T., Huber A., Cross B. Characterization of CdTe detectors for quantitative X-ray spectroscopy // IEEE Transaction on Nuclear Science. 2009. V. 56. P. 2524–2532.

3. Redus R. Amptek Application Note ANCZT-2 Rev. 3. Charge Trapping in XR-100T-CdTe and -CZT Detectors. 2007. 17 p. URL: <https://www.amptek.com/internal-products/charge-trapping-in-xr-100t-cdte-cadmium-telluride-detectors-application-note>

4. Бродский С.М. Моделирование методом Монте-Карло формы пика полного поглощения для CdTe детектора // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Техническая физика и автоматизация. 2017. Вып. 79. С. 50–64.

5. Borella A. et al. Peak shape calibration of a Cadmium Zinc Telluride detector and its application for the determination of uranium enrichment // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2021. V. 986. 164718.

6. Meleshenkovskii I., Paulyb N., Labeaub P.-E. Determination of the uranium enrichment without calibration standards using a 500 mm<sup>3</sup> CdZnTe room temperature detector with a hybrid methodology based on peak ratios method and Monte Carlo counting efficiency simulations // Applied Radiation and Isotopes. 2019. V. 148. P. 277–289.

7. Tomal A., Santos J. C., Costa P. R., Lopez Gonzales A. H., Poletti M. E. Monte Carlo simulation of the response function of CdTe detectors to be applied in x-ray spectroscopy // Applied Radiation and Isotopes. 2015. V. 100 P. 32–37.

8. Tomal A., Lopez Gonzales A. H., Santos J. C., Costa P. R. Monte Carlo simulation of the response functions of the CdTe detectors to be applied in X-ray spectroscopy. ISSSD 2014. P. 642-653.

9. Krumrey M., Gerlach M., Scholze F., Ulm G. Calibration and characterization of semiconductor X-ray detectors with synchrotron radiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2006. V. 568. P. 364–368.

10. Salvat F. PENELOPE-2014: A Code System for Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport. OECD Nuclear Energy Agency Barcelona, Spain. 2015. 386 p.

11. Perkins, S. T. et al. Tables and Graphs of Atomic Subshell and Relaxation Data Derived from the LLNL Evaluated Atomic Data Library (EADL), Z = 1–100. Technical Report UCRL-ID-50400, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California. 1991.

12. [NIST XCOM: Photon Cross-Sections Database.](https://www.nist.gov/pml/xcom-photon-cross-sections-database) URL: <https://www.nist.gov/pml/xcom-photon-cross-sections-database> (дата обращения: 21.03.2022).

13. Decay Data Evaluation Project. 2017. URL: [http://www.nucleide.org/DDEP\\_WG/DDEPdata.htm](http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm) (дата обращения: 21.03.2022).

14. Report on the Second Almera Network Coordination Meeting and the Almera Soil Sampling Intercomparison Exercise IAEA/SIE/01. IAEA / AL / 164. International Atomic Energy Agency, Seibersdorf, 2006.

[www.nitfa.ru](http://www.nitfa.ru)

[www.nitfa.ru](http://www.nitfa.ru)

[www.nitfa.ru](http://www.nitfa.ru)

www.niitfa.ru

ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ  
Серия: Техническая физика и автоматизация

Выпуск 96

Ответственный за выпуск  
Туманов М.В.

Научное редактирование  
Бродский С.М.

---

Адрес редакции: 115230, Москва, Варшавское шоссе, 46, АО «НИИТФА»  
E-mail: [vant@niitfa.ru](mailto:vant@niitfa.ru)  
Ответственный секретарь Подколзина О.А. Тел. +7(495)730-80-10 доб. 48-80

---

Подписано в печать 30.06.2022	Усл. печ. л. 4,1	Формат 60x90/8
Офсетная печать	Статей 4	Уч. -изд. л. 3,9
Тираж 100 экз.		Заказ

---

Оригинал-макет подготовлен в АО «НИИТФА»

[www.nitfa.ru](http://www.nitfa.ru)