

Тонкие фольги из нуклидов металлов для ядерных исследований

ЛИШЕНКО Л. Г., МЕДЯНИК В. Н., НАЗАРОВА Т. С., РОЗЕН А. А., ШУЛА Г. В.

Разработка методов получения тонкой фольги из нуклидов металлов, применяемых в качестве мишеней в ядерных исследованиях [1], была начата в ХФТИ в 1956 г. В настоящее время используются четыре метода, различающихся способом подачи материала и температурными условиями осаждения: электролиз водных растворов солей металлов, испарение металла в вакууме, вакуумно-термическое восстановление металла из соединений, разложение на нагретой подложке летучих галогенидов металлов. Все методы, за исключением испарения, сопровождаются химическими реакциями. Поэтому с помощью вакуумно-термических процессов можно получать фольги при невысокой температуре из соединений, которые при обычном давлении не разлагаются. Следует отметить, что для получения фольги из нуклидов металлов методом испарения необходим молекулярный поток паров металла. В целях улучшения равномерности осаждения фольг аппаратура обычно оснащается устройством для перемещения подложек относительно испарителя.

Каждый метод имеет присущие ему преимущества и недостатки. В целом следует отметить, что испарение используется главным образом для получения тонкой фольги, а химические методы, отличающиеся большей производительностью, — для получения более толстой фольги.

Электролитическое осаждение. Из многих известных электролитов только некоторые используются для осаждения фольги из нуклидов металлов [2]. Это объясняется тем, что при малом количестве нуклида применяемые электролиты имеют низкую концентрацию осаждаемого металла и работают в условиях непрерывного истощения. Электролитический метод характеризуется низкой температурой осаждения, сравнительно небольшими потерями нуклида (до 3%) и высоким выходом металла (90%). В качестве компонентов электролита в большинстве случаев применяются сернокислые соли нуклидов металлов (Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Rh, In, Ag), в некоторых случаях — хлориды или комплексные хлориды (Bi, Sn, Ir, Ru, Pd, Pt) или синтезируемые [2—5] соли органических комплексных кислот (Pb, Os). Для подложек используют Cu, Ta, легированную сталь, Al. Чтобы облегчить механическое отделение фольги, подложки предварительно полируют. Медные подложки растворяют в кислотах или растворителях разного состава в зависимости от природы осаждаемой фольги [5].

В полученной электролитическим осаждением фольге Cr, Fe, Ru и Rh возникает повышенное

внутреннее напряжение, в результате чего такая фольга разрушается при отделении от подложки или со временем. Изменение режима осаждения (плотность тока, температура электролита, его состав) мало влияет на внутреннее напряжение. Внутреннее напряжение существенно снижается проведением электролиза при асимметричном переменном токе или последующим отжигом фольги в вакууме [2, 3].

Электролитически осажденные фольги характеризуются достаточной равномерностью толщины (в пределах $\pm 5\%$), что зависит от состава электролита, режима электролиза и геометрии электродов [5]. В связи с невозможностью осаждения электролизом фольги многих металлов представляет интерес рассмотреть вопрос о применении органических растворителей, в которых растворены либо соли металлов, либо металлоорганические соединения. Однако существенных успехов в этой области не достигнуто и опубликованы только отдельные сведения о получении таким способом фольги Ge [6] и Al [7].

Испарение нуклидов металлов в вакууме. Несмотря на широкое распространение металлизации испарением в вакууме, получению фольги из нуклидов металлов этим методом посвящено незначительное число работ. Возможность метода можно оценить по известным [8] значениям давления пара и скорости испарения металлов. Из этих данных следует, что скорость осаждения фольги будет достаточно велика при давлении паров металла не менее 1 Па. Большинство металлов обладает таким давлением паров при температуре до 2000 К, для значительно меньшего числа необходим нагрев до более высокой температуры. Возникающее в фольге внутреннее напряжение также ограничивает скорость осаждения.

Для изготовления испарителей обычно применяют тугоплавкие материалы: в первую очередь W и Ta, а также Mo, Nb, Pt, Ni и керамику. Для получения фольги трудноиспаряемых металлов во избежание загрязнения материалом испарителя и нагревателя предпочтительнее применять электронно-лучевой нагрев расплавленной капли. Равномерность толщины фольги зависит прежде всего от геометрии системы, типа испарителя и телесного угла потока пара. Высокую равномерность $\pm(3-5)\%$ получают эксцентричным расположением испарителя относительно вращающейся подложки.

Для осаждения фольги испарением используют подложки, нерастворимые и растворимые в кислотах, органических растворителях и воде. С нерастворимых подложек (тантал, легированная сталь)

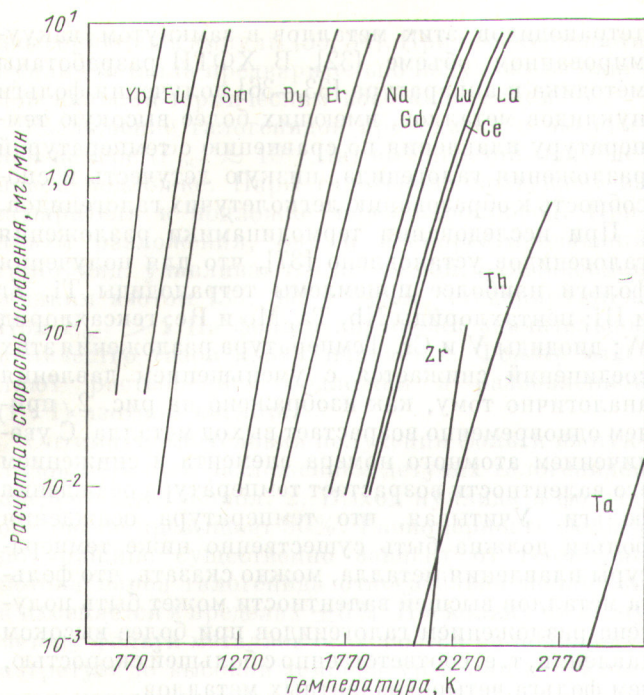


Рис. 1. Зависимость скорости испарения металлов от температуры

фольга отделяется механически. Линейная толщина фольги зависит от параметров процесса: давления пара испаряемого металла, скорости испарения и времени осаждения. На качество фольги существенно влияет вакуум, определяющий количество вносимых газовых примесей. Обычно испарение металла проводят при остаточном давлении 10^{-7} – 10^{-4} Па.

Техника получения фольги из нуклидов некоторых металлов изложена в ряде работ. Фольги Se [9, 10], Mn и Ge [9], Mg [11], Ti [12] Er и Sc [13], а также Ti, Zr и Hf [14] осаждаются испарением из танталового (молибденового) микроиспарителя при температуре 600–1700 К. В качестве подложек используют лавсан толщиной 1–2 мкм, легированную сталь или тантал. При осаждении таллия применяют также подложку из цинковой фольги, растворяющей затем в соляной кислоте; Ti, Zr и Hf осаждают на Cu и Mo, отделяемые растворением в разбавленной (1 : 1) азотной кислоте. Тонкие фольги-мишени из труднолетучих металлов (Mo, Ta, Nb, W, Re, Os, Zr, Hf) осаждают на углеродную подложку испарением с помощью электроно-лучевого нагрева [15].

Восстановление соединений в вакууме. Вакуумно-термическое восстановление позволяет использовать окислы нуклидов металлов для получения из них металллических фольг. Применимость этого метода определяется следующими условиями.

1. Высокие давление пара и скорость испарения восстановленного металла и относительно низкая летучесть металла-восстановителя.

2. Предельно низкая температура реакции восстановления.

3. Высокая степень очистки металла-восстановителя.

4. Высокий вакуум реакционной камеры ($P_{ост} \sim 10^{-4}$ Па).

Из рис. 1 следует, что наиболее приемлемыми восстановителями, например, редкоземельных металлов являются Ce, La, Zr и Th [16], а Ta целесообразно использовать в качестве материала реактора-испарителя. В некоторых случаях тантал одновременно играл роль восстановителя. Согласно термодинамическим данным (рис. 2), температура восстановления редкоземельных металлов из окиси в вакуумно-термическом процессе снижается с повышением вакуума в реакционной камере, причем наиболее эффективным восстановителем в этом отношении оказывается торий [17].

При исследовании кинетики [17–20] вакуумно-термического восстановления окислов редкоземельных металлов установлено, что скорость осаждения и выход металла существенно зависят от давления прессования, состава шихты и температуры восстановления. Выход металла из непрессованной шихты практически отсутствует. Оптимальное давление прессования составляет 250–300 МПа. Тонкая ($\delta = 1,0$ мкм) фольга из нуклидов Dy, Er, Nd, Gd, Lu, Sm, Eu и Yb получена [16, 21, 22] прокаткой вакуумных конденсаторов при восстановлении окислов этих металлов La и Th. Однако для этого необходима высокая пластичность конденсаторов и наличие прецизионного прокатного оборудования.

Для получения пластичной фольги, особенно редкоземельных металлов, существенное значение имеет не только высокий вакуум в камере, но и предварительная обработка исходных материалов. Исходную окись нуклида необходимо прокаливать на воздухе при 1100 К для удаления органических примесей, а шихту перед восстановлением длительное время обезгаживать в вакууме непосредственно в реакторе при температуре несколько ниже температуры восстановления [23].

При предварительной обработке снижается суммарное содержание примесей кислорода, азота, водорода и углерода в фольге примерно до $10^{-2}\%$, что приводит к повышению пластичности фольги, это

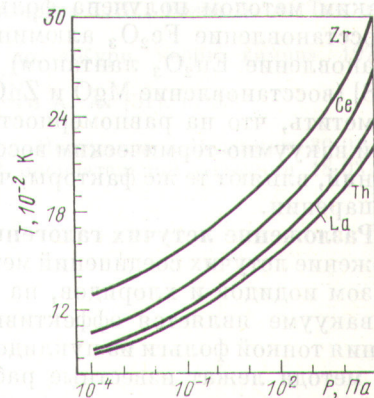


Рис. 2. Зависимость температуры осаждения фольги нуклидов металлов от давления

Таблица 1

Оптимальные условия получения фольги из нуклидов металлов методом вакуумно-термического восстановления окислов

Группа, металл	Восстановитель	Оптимальный состав шихты (окисл. металл), моль	Оптимальная температура восстановления, К	Литература
Щелочные и щелочноземельные металлы	La	1 : 1,7	900—1400	[29, 30]
Mg	Ti	1 : 1,25	1300	[27]
Mg	Ta	—	2400	[21]
Zn	Ti	—	1200	[28]
Ca	Ta	—	1950	[24]
Редкоземельные металлы:				
Yb, Tm, Sm, Dy	La	1 : 4,5	1300—1700	[16, 20, 23]
Yb	Zr	1 : 3	1200	[20, 24]
Ho, Er, Dy, Sc	Th	1 : 3	1800	[13, 16, 17, 19, 31]
Ti	Ta	—	2200	[21]
Cr	Ta	—	—	[25]
Fe	Al	—	1900	[26]

му также способствует применение в качестве восстановителя очищенного металла, предварительно обезгаженного в вакууме.

Восстановлением соответствующих окислов танталом в высоком вакууме получали нуклиды Mg и Ti [21], Ca [24] и Cr [25] в виде пленок на подложках или фольг. Применение в этих целях тантала, хотя и связано с более высокой температурой реакции, по-видимому, перспективно, поскольку устраняется дополнительное загрязнение фольги металлом-восстановителем. Однако отсутствие данных не позволяет с достоверностью вычислить термодинамически возможный интервал температуры восстановления и дать оценку танталу как восстановителю. Из экспериментов известно, что Ti и Mg [21], а также Ca [24] восстанавливаются Ta при относительно невысокой температуре (табл. 1). Таким методом получена фольга из нуклидов Fe (восстановление Fe_2O_3 алюминием) [26], Eu (восстановление Eu_2O_3 лантаном) [21], Mg [27] и Zn [28] (восстановление MgO и ZnO титаном). Следует отметить, что на равномерность фольги, полученной вакуумно-термическим восстановлением соединений, влияют те же факторы, что и при вакуумном испарении.

Разложение летучих галогенидов металлов. Разложение летучих соединений металлов, главным образом иодидов и хлоридов, на нагретой подложке в вакууме является эффективным методом получения тонкой фольги из нуклидов металлов. В основе метода лежат известные работы по получению высокочистых титана и циркония разложением

тетраиодидов этих металлов в замкнутом вакуумированном объеме [32]. В ХФТИ разработаны методика и аппаратура [33—36] получения фольги нуклидов металлов, имеющих более высокую температуру плавления по сравнению с температурой разложения галогенида, низкую летучесть и способность к образованию легколетучих галогенидов.

При исследовании термодинамики разложения галогенидов установлено [37], что для получения фольги наиболее приемлемы тетраиодиды Ti, Zr и Hf; пентахлориды Nb, Ta, Mo и Re; гексахлорид W; диодиды V и Cr. Температура разложения этих соединений снижается с уменьшением давления аналогично тому, как изображено на рис. 2, причем одновременно возрастает выход металла. С увеличением атомного номера элемента и снижением его валентности возрастает температура осаждения фольги. Учитывая, что температура осаждения фольги должна быть существенно ниже температуры плавления металла, можно сказать, что фольга металлов высшей валентности может быть получена разложением галогенидов при более высоком давлении, т. е. соответственно с большей скоростью, чем фольга четырехвалентных металлов.

Исследования кинетики осаждения фольги металлов из галогенидов [38—42] показали, что характерная для этого метода колоколообразная кривая температурной зависимости скорости осаждения обусловлена одновременным протеканием на нагретой подложке трех конкурирующих процессов: разложения галогенида с образованием металла, взаимодействия осажденного металла с парами галогенида с образованием малолетучих галогенидов, испарения осажденного металла. Галогениды нуклидов металлов для получения фольги синтезируются непосредственно из элементов в обезгаженном и вакуумированном аппарате из стекла

Таблица 2

Оптимальные условия получения фольги из нуклидов металлов разложением нелетучих галогенидов

Металл	Галогенид	Температура, К		Материал подложки	Литература
		испарителя	подложки		
Ti	TiI_4	440	1400	Mo	[33]
Zr	ZrI_4	540	1500	»	[33]
Hf	HfI_4	540	1500	»	[41]
Nb	$NbCl_5$	400	1400	»	[35]
Ta	$TaCl_5$	400	1400	»	[35]
Mo	$MoCl_5$	500	1200	Cu	[43]
W	WCl_6	400	1600	Mo	[36]
Cr	Cr_2I_4	1070	1300	Mo	[33]
V	V_2I_4	700	1300	Be	[35]
Dy	DyI_3	1200	1400	»	[44, 45]
Ho	HoI_3	1100	1500	»	[44, 45]
Tm	TmI_3	1100	1300	»	[44, 45]
Lu	LuI_3	1100	1300	»	[44, 45]

и отгоняются в ампулы [33, 34]. При необходимости нуклид металла предварительно получают из окислов кальций-термическим восстановлением.

Разложение галогенидов проводится в вакуумной камере ($P_{\text{ост}} \approx 10^{-3}$ Па) на нагретой молибденовой подложке. Пары галогенида поступают из испарителя к подложке через паропровод. Продукты разложения, как и непрореагировавший галогенид, улавливаются ловушкой, охлаждаемой жидким азотом [33, 34] и затем регенерируются. При $P_{\text{ост}} > 1$ Па фольга поглощает значительное количество газов и охрупчивается. Фольгу отделяют растворением подложки в разбавленной (1 : 1) азотной кислоте.

Оптимальные условия получения фольги из нуклидов металлов разложением летучих галогенидов представлены в табл. 2. Выход нуклида в фольгу обычно не превышает 50%. Равномерность фольги по толщине существенно зависит от геометрии потока паров галогенида относительно подложки и изменяется в пределах $\pm 6\%$. Поскольку по этому методу фольги металлов осаждаются на подложку, нагретую до высокой температуры, они загрязняются материалом подложки. Например, концентрация молибдена в фольге Ti, Zr и Hf растет при повышении температуры подложки и снижается при увеличении скорости осаждения. Максимальное количество молибдена наблюдается в фольге титана [46].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ключарев А. П., Руткевич Н. Я. «ЖЭТФ», 1960 т. 38, с. 2857.
2. Медяник В. Н., Карев В. Н., Ключарев А. П. «Укр. физ. журн.», 1964, т. 9, № 7, с. 798.
3. Карев В. Н. и др. «Журн. прикл. химии», 1966, т. 39, № 11, с. 2525.
4. Медяник В. Н., Карев В. Н., Ключарев А. П. «Укр. физ. журн.», 1966, № 5, с. 560.
5. Карев В. Н., Медяник В. Н. В кн.: Металлофизика. Вып. 26. Киев, «Наукова думка», 1969, с. 97.
6. Fink C., Dakras V. «J. Electrochem. Soc.», 1949, v. 95, N 2, p. 80.
7. Peled E., Gileadi E. «J. Electrochem. Soc.», 1976, v. 123, N 1, p. 15.
8. Hönig R. «Radio Corporation Amer.», 1962, v. 23, N 4, p. 567.
9. Назарова Т. С., Розен А. А. «Приборы и техника эксперимента», 1974, № 3, с. 226.
10. Galant J. In: Proc. Annual Conf. of the Nuclear Target Development. Printed Atomic Energy Limited Chalk River, 1975, p. 171.
11. Van Andenhove J. e.a. Ibid., p. 127.
12. Назарова Т. С., Розен А. А. «Приборы и техника эксперимента», 1972, № 1, с. 217.

13. Назарова Т. С., Розен А. А. Там же, 1975, № 6, с. 246.
14. Glover R., Rogers F., Tuplin T. «Nucl. Instrum. Methods», 1972, v. 102, p. 443.
15. Maier P. Ibid., p. 485.
16. Westgaard L., Byornholm G. «Nucl. Instrum. Methods», 1966, v. 42, p. 7780.
17. Назарова Т. С., Розен А. А. «Вопросы атомной науки и техники. Сер. Общая и ядерная физика», 1978, вып. 3 (3), с. 65.
18. Гвелеснани Г. Г., Багдавадзе Д. И. «Собщ. АН Груз ССР», 1966, т. 42, № 1, с. 151.
19. Schiffmacher G., Trombe F. «Compt. rend. Acad. Sci. C 268», 1969, N 2, p. 159.
20. Карев В. Н. и др. В кн.: Металлофизика. Вып. 26. Киев, «Наукова думка», 1969, с. 92.
21. Maxman S. «Nucl. Instrum. Methods», 1967, v. 50, N 1, p. 53.
22. Kobisk E., Grisham W. «Mater. Res. Bull.», 1969, v. 4, N 9, p. 651.
23. Лищенко Л. Г. и др. «Приборы и техника эксперимента», 1968, № 1, с. 19.
24. Stinson G. [10], p. 400.
25. Bouchard Ch. [10], p. 74.
26. Riel W. [10], p. 167.
27. Sugai I. Prepr. Inst. Nucl. Study University of Tokyo, 1975, N 150.
28. Sugai I. Ibid., N 149.
29. Бондарь А. Д., Карев В. Н., Ключарев А. П. «Приборы и техника эксперимента», 1961, № 4, с. 136.
30. Бондарь А. Д., Карев В. Н., Ключарев А. П. Там же, 1961, № 2, с. 177.
31. Назарова Т. С., Розен А. А. «Вопросы атомной науки и техники. Сер. Общая и ядерная физика», 1979, вып. 2 (8), с. 31.
32. Ван-Аркель А. Е. В кн.: Методы получения чистых металлов. М., Изд-во иностр. лит., 1957, с. 80.
33. Бондарь А. Д. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, т. 24, № 7, с. 929.
34. Лищенко Л. Г. и др. «Приборы и техника эксперимента», 1968, № 4, с. 37.
35. Карев В. Н. и др. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1968, т. 32, с. 328.
36. Коваленко Л. П., Розен А. А. «Приборы и техника эксперимента», 1970, № 3, с. 260.
37. Лищенко Л. Г., Розен А. А. [17], с. 57.
38. Ключарев А. П. и др. «Изв. АН СССР. Сер. Металлы», 1968, № 6, с. 81.
39. Лищенко Л. Г. и др. Там же, 1971, № 3, с. 91.
40. Коваленко Л. П. и др. «Журн. физ. химии», 1973, т. 47, № 6, с. 1606 (деп. ВИНТИ № 5513—73).
41. Лищенко Л. Г., Розен А. А. [17], с. 60.
42. Лысов Б. С., Туманов А. Н., Аникин В. Н. «Изв. вузов. Цветн. металлургия», 1975, № 4, с. 75.
43. Ключарев А. П. и др. «Приборы и техника эксперимента», 1966, № 4, с. 197.
44. Лищенко Л. Г., Назарова Т. С., Розен А. А. Там же, 1972, № 4, с. 243.
45. Лищенко Л. Г. и др. «Журн. неорг. химии», 1973, т. 18, вып. 4, с. 921.
46. Лищенко Л. Г., Розен А. А. [31], с. 33.

Поступила в Редакцию 30.01.79
В окончательной редакции 18.03.80

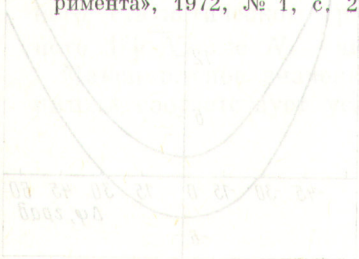


Рис. 2. Профиль осаждения нуклида на подложку в зависимости от расстояния от центра мишени до подложки.

№ п/п	Имя	Фамилия	Инициалы	Дата	Страницы
1	Лищенко	Л. Г.	Л. Г.	30.01.79	1-2
2	Розен	А. А.	А. А.	30.01.79	3-4
3	Назарова	Т. С.	Т. С.	30.01.79	5-6
4	Ключарев	А. П.	А. П.	30.01.79	7-8
5	Карев	В. Н.	В. Н.	30.01.79	9-10
6	Медяник	В. Н.	В. Н.	30.01.79	11-12
7	Бондарь	А. Д.	А. Д.	30.01.79	13-14
8	Гвелеснани	Г. Г.	Г. Г.	30.01.79	15-16
9	Багдавадзе	Д. И.	Д. И.	30.01.79	17-18
10	Стиффер	Г.	Г.	30.01.79	19-20
11	Тромбе	Ф.	Ф.	30.01.79	21-22
12	Максман	С.	С.	30.01.79	23-24
13	Кобиски	Э.	Э.	30.01.79	25-26
14	Гришам	У.	У.	30.01.79	27-28
15	Лищенко	Л. Г.	Л. Г.	30.01.79	29-30
16	Розен	А. А.	А. А.	30.01.79	31-32
17	Назарова	Т. С.	Т. С.	30.01.79	33-34
18	Ключарев	А. П.	А. П.	30.01.79	35-36
19	Карев	В. Н.	В. Н.	30.01.79	37-38
20	Медяник	В. Н.	В. Н.	30.01.79	39-40
21	Финк	С.	С.	30.01.79	41-42
22	Дакрас	В.	В.	30.01.79	43-44
23	Пелед	Э.	Э.	30.01.79	45-46
24	Гилеади	Э.	Э.	30.01.79	47-48
25	Хониг	Р.	Р.	30.01.79	49-50
26	Назарова	Т. С.	Т. С.	30.01.79	51-52
27	Розен	А. А.	А. А.	30.01.79	53-54
28	Ключарев	А. П.	А. П.	30.01.79	55-56
29	Карев	В. Н.	В. Н.	30.01.79	57-58
30	Медяник	В. Н.	В. Н.	30.01.79	59-60
31	Бондарь	А. Д.	А. Д.	30.01.79	61-62
32	Сугай	И.	И.	30.01.79	63-64
33	Сугай	И.	И.	30.01.79	65-66
34	Бондарь	А. Д.	А. Д.	30.01.79	67-68
35	Карев	В. Н.	В. Н.	30.01.79	69-70
36	Ключарев	А. П.	А. П.	30.01.79	71-72
37	Назарова	Т. С.	Т. С.	30.01.79	73-74
38	Розен	А. А.	А. А.	30.01.79	75-76
39	Лищенко	Л. Г.	Л. Г.	30.01.79	77-78
40	Коваленко	Л. П.	Л. П.	30.01.79	79-80
41	Лищенко	Л. Г.	Л. Г.	30.01.79	81-82
42	Лысов	Б. С.	Б. С.	30.01.79	83-84
43	Ключарев	А. П.	А. П.	30.01.79	85-86
44	Лищенко	Л. Г.	Л. Г.	30.01.79	87-88
45	Лищенко	Л. Г.	Л. Г.	30.01.79	89-90
46	Лищенко	Л. Г.	Л. Г.	30.01.79	91-92