

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ ИЗОТОПНЫХ МИШЕНЕЙ ДЛЯ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Н.И. Заика, Н.Ф. Оношко, О.С. Рудчик, В.П. Токарев

Экспериментально показана практическая возможность применения предлагаемого метода электролиза для получения на очень тонких подложках качественных пленок (мишеней) из самых различных химических элементов таблицы Менделеева. Обсуждаются некоторые детали химической технологии электроосаждения из органических растворов, преимущества и эффективность ее использования для этих целей.

### 1. Введение

Во многих физических экспериментах необходимы мишени или образцы из различных химических элементов на тонких подложках в случаях, когда изготовление самоподдерживающихся мишеней затруднено или вообще не представляется возможным. Эти мишени должны быть однородными, хорошо сцепленными с подложкой, механически прочными и температурно стойкими. Обычные методы - вакуумное испарение [1 - 2], электрораспыление [3], электроосаждение из жидкостных сред [4] и органических растворов [5 - 10] - не всегда можно реализовать для всех научных целей и задач, а также различных химических элементов. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, которые определяют их соответствие для конкретной экспериментальной цели в зависимости от химического элемента или компаунда, которые должны быть осаждены, комбинированности и толщины слоев, а также от природы подложки и пр.

Возможности предлагаемого метода электролиза имеют ряд преимуществ по сравнению с вышеизложенными методами :

- высокая эффективность и короткое время осаждения;
- высокая однородность получаемых пленок и хорошая адгезия их к подложке;
- применимость для большого числа химических элементов и особенно для таких, из которых получение пленок обычными методами затруднено (редкоземельные элементы);
- возможность получения пленок в широком диапазоне толщин (10 - 2000 мкг/см<sup>2</sup>);
- из-за высокой эффективности можно применять метод для изготовления мишеней из малого количества исходного материала обогащенных (или редких) изотопов.

### 2. Экспериментальная процедура

#### 2.1. Экспериментальная установка

Для реализации метода электролиза служит простое экспериментальное устройство. Электрогальванический сосуд, в который загружается рабочий раствор, состоит из стеклянной трубки диаметром 14 мм и массивного основания из бронзы для отвода тепла, служащего катодом. Подложка, на которую происходит осаждение различных элементов, размещается на основании установки. Она покрывается также тонкой металлической маской для гарантии того, что осажденная пленка будет иметь хорошо очерченную границу и не будет разрушаться на краях, когда резиновое уплотнение будет удаляться после электроосаждения. Стеклянный цилиндр через резиновое уплотнение прижимается к основанию установки посредством специального гаечного соединения со стопором, исключая повреждение подложки при сборке и разборке. Форма и площадь осаждаемой пленки на подложку определяются отверстием маски или резинового уплотнения, если маска

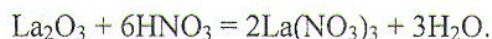
не используется. Площадь пластины платинового анода составляет  $\geq 1 \text{ см}^2$ . В качестве материалов подложки исследовались очень тонкие фольги из углерода (С), алюминия (Al), меди (Cu), никеля (Ni), тантала (Ta), вольфрама (W), молибдена (Mo), золота (Au), платины (Pt). Вся сборка при работе находится в водяной ванне при температуре  $t = 18 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , служащей термостатом.

Основные требования и необходимые процедурные условия для реализации этого метода сводятся к следующему. Вначале окиси химических элементов переводятся в нитраты (или хлориды) в виде кристаллогидратов с последующим их растворением в изопропанол, ацетоне или других органических растворителях для получения необходимого рабочего раствора. Затем подбираются и исследуются необходимые параметры электроосаждения: материал и площадь анода, напряжение, плотность тока, время экспозиции, концентрация растворов и их температура, примеси воды, материалы подложки, pH-раствора и их влияние на качество получаемой пленки.

При изготовлении тонких мишеней и образцов из редкоземельных элементов обычными методами возникает ряд проблем. Так, вакуумное осаждение, хотя и можно рассматривать как количественный метод, но в общем он является слишком расточительным из-за большого расхода дорогостоящего материала, с одной стороны, а с другой - требуется приложение большой мощности для разогрева этих элементов из-за высокой температуры их плавления. В настоящее время только три или четыре из 16 редкоземельных элементов можно напылить термонагревом с некоторым успехом, но с очень ограниченной эффективностью [11 - 12]. Эффективность широко распространенного метода термовакуумного испарения обычно составляет 1 - 10 %, так как распыление вещества происходит в полусферу. В случае данного метода эффективность осаждения необходимого химического элемента составляет более 80 %, так как оставшийся электролит после выпаривания можно снова использовать в качестве рабочего раствора для последующего электроосаждения.

Так как для обычных методов напыления редкоземельных элементов имеются определенные трудности, в частности связанные с высокой температурой их плавления, то представляет интерес применение предлагаемого метода электролиза, который исключает эти трудности. Для исследования возможности этого метода были проанализированы и применены химические реакции перевода лантаноидов в нитраты и на основе этого сделан количественный анализ продуктов реакций, которые необходимы для последующего электроосаждения.

Так, окись лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$  - белый аморфный порошок - в воде нерастворим, но хорошо растворим в минеральных кислотах, за исключением фтористой и фосфорной кислот (как и все лантаноиды):



Задаваясь определенным весовым значением окиси лантана в данной реакции, можно получить любое требуемое значение его нитрата. Нитрат лантана легко растворим в воде и органических растворителях и, наконец, необходимый для осаждения кристаллогидрат азотнокислого лантана получается выпариванием этого раствора в разбавленной азотной кислоте при температуре до  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Из раствора  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  кристаллизуется в  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с содержанием в связанном виде шести молекул воды.

Из анализа таких реакций было найдено, что для всего семейства лантаноидов их нитраты  $\text{Эл}(\text{NO}_3)_3$  кристаллизуются с содержанием четырех, пяти или шести молекул кристаллизационной воды и хорошо растворяются в изопропанол, ацетоне и других органических растворителях, причем от церия до гадолия растворимость несколько снижается, а затем от гадолия до лютеция вновь повышается.

## 2.2. Приготовление растворов для электроосаждения

Для получения рабочего раствора кристаллогидраты исследованных элементов либо растворялись прямо в органическом растворителе с концентрацией, подбираемой опытным путем, либо с добавлением воды в разной пропорции, если нитрат элемента не содержал кристаллизационной воды.

**Лантан (La).**  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (30 мг) растворялся в 10 мл ацетона, а затем необходимая часть объема (1.7 мл) полученного раствора после перемешивания переносилась в рабочий сосуд осаждения. Процесс осаждения на тонкую алюминиевую подложку завершился за время  $T = 5$  мин. Температура раствора составляла  $t = 25^\circ\text{C}$  при плотности тока  $6 - 8 \text{ mA/cm}^2$ . Получена качественная пленка с хорошей адгезией к подложке, диаметром 14 мм и толщиной  $500 \text{ мкг/см}^2$ . Взвешивание проводилось после прокаливания в вакууме в течение 15 мин на аналитических весах с точностью 5 %. Нужно отметить, что этого раствора (1.7 мл) достаточно для получения четырёх идентичных пленок (лантан составляет <50 % молярной массы молекулы).

**Церий (Ce).**  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (22 мг) растворялся в 5 мл изопропанола. Процедура аналогична предыдущей, и за  $T = 10$  мин при  $t = 20^\circ\text{C}$ , плотности тока  $15 \text{ mA/cm}^2$  получена блестящая пленка с хорошей адгезией, диаметром 14 мм и толщиной  $800 \text{ мкг/см}^2$ . Для получения пленок нужных толщин основным параметром является время осаждения.

Ввиду большого сходства химических и физических свойств редкоземельных элементов, а также их дефицита и дороговизны возможности этого метода электроосаждения были показаны только на лантане и церию как типичных представителях всего семейства лантаноидов.

Метод электролиза, как быстрый и количественный метод для электроосаждения редкоземельных элементов, представляет значительный интерес и для изучения возможности его применения к другим изотопам таблицы Менделеева. С этой целью были исследованы химические реакции перевода окисей различных элементов в нитраты или хлориды для последующей отработки процедуры осаждения их на тонкие подложки.

**Магний (Mg).** Окись магния хорошо растворяется в азотной кислоте:  $\text{MgO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Нитрат магния получали упариванием этого раствора в температурном режиме  $13 - 66^\circ\text{C}$ . Из раствора он кристаллизуется в кристаллогидрат с содержанием в связанном виде шести молекул  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Затем по стандартной процедуре 50 мг этого нитрата растворяли в 10 мл изопропанола, тщательно размешивали и 1.7 мл раствора переносили в рабочий сосуд. За время  $T = 5$  мин при температуре  $t = 20^\circ\text{C}$  и плотности тока  $5 \text{ mA/cm}^2$  на тонкой алюминиевой подложке получена пленка хорошего качества диаметром 14 мм и толщиной  $300 \text{ мкг/см}^2$ .

**Кальций (Ca).**  $\text{CaO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Кристаллогидрат нитрата кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  выделялся при упаривании водных концентрированных растворов, полученных обработкой окиси кальция азотной кислотой в интервале температур от  $28.7$  до  $42.7^\circ\text{C}$ . 20 мг нитрата кальция растворяли в 5 мл изопропанола с добавкой 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и тщательно перемешивали. За время  $T = 10$  мин при температуре раствора  $t = 20^\circ\text{C}$  и плотности тока  $15 \text{ mA/cm}^2$  на тонкой алюминиевой подложке получена хорошего качества пленка толщиной  $400 \text{ мкг/см}^2$ .

**Стронций (Sr).**  $\text{SrO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Нитрат стронция выделялся при температуре  $30^\circ\text{C}$  в процессе упаривания раствора окиси стронция в разбавленной  $\text{HNO}_3$ . Полученные кристаллы нитрата стронция хорошо растворяются в воде и плохо в спирте и ацетоне. Поэтому приготовление рабочего раствора велось в следующем порядке: 20 мг нитрата стронция растворяли в 5 мл изопропанола и добавляли 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Тщательно перемешивали содержимое. За время  $T = 10$  мин и температуре раствора  $t = 18^\circ\text{C}$  при плотности тока  $15 \text{ mA/cm}^2$  получена качественная пленка толщиной  $300 \text{ мкг/см}^2$ .

**Барий (Ba).** Нитрат бария (бариевую селитру) получали в реакции:  $\text{BaO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Кристаллогидрат бария  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  получали упариванием раствора окиси бария в разбавленной азотной кислоте. Он хорошо растворяется в воде и плохо в спирте. Рабочий раствор готовили следующим образом: 25 мг нитрата бария растворяли в 10 мл ацетона с добавлением 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и тщательно перемешивали. Хорошего качества пленка толщиной  $400 \text{ мкг/см}^2$  получена за время  $T = 15$  мин при температуре раствора  $t = 20^\circ\text{C}$  и плотности тока  $8 \text{ мА/см}^2$ .

**Свинец (Pb).** Нитрат двухвалентного свинца получали в реакции:  $\text{PbO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Полученные при упаривании кристаллы нитрата свинца хорошо растворяются в воде с поглощением тепла и гидрализуются, но сравнительно плохо растворяются в этиловом и метиловом спиртах, пиридине, жидком аммиаке и др.

Процедура с раствором была следующей: 25 мг нитрата свинца растворяли в 5 мл изопропанола с добавлением 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . По предыдущей процедуре получена среднего качества пленка.

Этот метод был исследован также на элементах таллия и висмута. Отличие процедуры с висмутом только в том, что он лучше растворяется в соляной кислоте, поэтому электроосаждение производилось из рабочего раствора  $\text{BiCl}_3$  в изопропаноле.

**Никель (Ni).** Для получения никеля электролит готовили из  $\text{NiSO}_4$  (80 г/л) и лимоннокислого трехзамещенного натрия:  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{nH}_2\text{O}$  (35 г/л). pH-электролита доводили до двух добавлением лимонной кислоты. Рабочий раствор подогревался до  $70^\circ\text{C}$ . При плотности тока  $15 \text{ мА/см}^2$  осаждение проводилось на медную подложку. Основным параметром осаждения было время. После растворения медной подложки получались прочные и качественные пленки. Были исследованы возможности получения пленок в диапазоне толщин от  $100 \text{ мкг/см}^2$  до  $10 \text{ мг/см}^2$ .

Все пленки, за исключением Ni, получены на тонкой алюминиевой подложке толщиной  $0,5 \text{ мг/см}^2$  (2 мкм). Как упоминалось ранее, можно использовать и другие подложки: C, Cu, Ni, Mo, Ta, W, Au, Pt. Однако в некоторых случаях для ядерно-физических исследований требуются самоподдерживающиеся тонкие мишени, поэтому возникает проблема, как удалить химическими методами подложку, не нарушая и не разрушая структуры самого слоя осажденного элемента. К сожалению, в настоящее время эта задача пока не решена. Из-за высокой химической активности исследованных элементов и, следовательно, высокой степени взаимодействия их с растворителем полученные пленки разрушаются вместе с подложкой. Поэтому для преодоления этой проблемы необходимо для каждого осаждаемого элемента подбирать материалы подложек и соответствующие специальные растворители, не разрушающие структуру пленок, для чего необходимы дальнейшие экспериментальные исследования. Что касается чистоты или элементного состава получаемых пленок, то нужно отметить, что в осаждаемых слоях кроме основного элемента могут присутствовать примеси различных компаундов из рабочих растворов. Существуют различные методы многоэлементного анализа получаемых образцов пленок, среди которых наибольшее распространение получили два: характеристическое рентгеновское излучение и обратное кулоновское рассеяние заряженных частиц. Как и упоминавшаяся выше проблема, эта отдельная экспериментальная задача будет решена в наших дальнейших работах, посвященных определению элементного состава получаемых образцов пленок из различных химических элементов.

### 3. Заключение

В работе проанализированы химические реакции перевода окисей лантаноидов и других химических элементов таблицы Менделеева в нитраты (или хлориды). Сделан количественный анализ получаемых продуктов в этих реакциях. Разработан метод получения

кристаллогидратов исследованных нитратов различных элементов. Найдены весовые пропорции рабочих растворов кристаллогидратов, непосредственно используемых при электроосаждении. Подобраны необходимые технологические параметры электроосаждения: материал и площадь анода, напряжение, плотность тока, время экспозиции, концентрация растворов и их температура, примеси воды, материалы подложек, pH-раствора и исследовано их влияние на качество получаемых пленок. Достигнута высокая эффективность технологического процесса осаждения исследованных элементов на подложку. Получены качественные пленки с хорошей адгезией к подложке.

В результате показаны практическая возможность применения предлагаемого метода электролиза для получения пленок (мишеней) нужных толщин из самых различных химических элементов таблицы Менделеева и его преимущество по сравнению с другими методами по основным технологическим параметрам, главные из которых - короткое время осаждения и малое количество исходного дорогостоящего изотопного вещества.

Ввиду того, что большая часть имеющихся изотопов представляют собой окиси, этот метод может найти широкое практическое применение.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биньковский Ю. А., Немец О.Ф., Степаненко В.А. // ПТЭ. - 1961. - № 5. - С. 190.
2. Maxman S.H. // Nucl. Instr. and Meth. - 1967. - 50. - P. 53.
3. Garswel D., Milsted I. // J. Nucl. Energy. - 1957. - Vol. 4. - P. 51.
4. Yaffe L. // Ann. Rev. Nucl. Sci. - 1962. - Vol. 12. - P. 153.
5. Parker W., Falk R. // Nucl. Instr. and Meth. - 1962. - Vol. 16. - P. 355.
6. Reformatskaya A. // Radiokhimiya. - 1971. - Vol. 13. - P. 89.
7. Prakash S., Manohar S.B., Singh R.J. et al. // Int. J. Appl. Rad. Isotopes. - 1971. - Vol. 22. - P. 128.
8. Prakash S., Singh R.J., Raminich M.V. // Inorg. Nucl. Chem. Letters. - 1972. - Vol. 8. - P. 113.
9. Sedlacek W. // Nucl. Instr. and Meth. - 1972. - Vol. 99. - P. 429.
10. Parker W., Slatis H. Alpha- beta- and gamma-ray spectroscopy Ed.K.Siegbahn (North-Holland Publ. Comp. Amsterdam, 1965).
11. Parker W. // Nucl. Instr. and Meth. - 1959. - Vol. 5. - P. 142.
12. Parker W., De Croes M., Sevier K. // Nucl. Instr. and Meth. - 1960. - Vol. 7. - P. 22.

#### ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ЕЛЕКТРОЛІЗУ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ РІЗНИХ ІЗОТОПНИХ МІШЕНЕЙ ДЛЯ ЯДЕРНО-ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

М.І. Зайка, М.Ф. Оношко, О.С. Рудчик, В.П. Токарєв

Експериментально показано практичну можливість застосування запропонованого методу електролізу для одержання на дуже тонких підкладках якісних плівок (мишеней) різних хімічних елементів таблиці Менделєєва. Обговорюються деякі деталі хімічної технології електроосадження з органічних розчинів, переваги та ефективність її використання для будь-яких цілей.

#### APPLICATION OF A METHOD OF AN ELECTROLYSIS AT MANUFACTURE VARIOUS ISOTOPE TARGETS FOR NUCLEAR-PHYSICAL INVESTIGATIONS

N.I. Zaika, N.F. Onoshko, O.S. Rudchik, V.P. Tokarev

The practical possibility of electrolysis method of an application for production qualitative the films (targets) of the various chemical elements of the Mendeleev table on very thin substrates experimentally shown. Some details of the chemical technology of electrodeposition from organic solutions, advantages and efficiency of the method for these purposes are considered.