

сообщения  
Объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
Дубна

12-84-276 e+

Ф.Браднa , В.Браднова, Ф.Юкл, Г.Ф.Добржанский\*

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ХЛОРИСТОГО СЕРЕБРА  
И ЕГО ЛЕГИРОВАНИЕ КАДМИЕМ .

---

\* Институт кристаллографии АН СССР, Москва

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В процессе исследования хлоросеребряных кристаллических пластин, используемых в качестве трековых детекторов ионизирующего излучения, было установлено, что для их изготовления необходимо применять хлористое серебро и легирующие добавки высокой степени чистоты, так как детекторы, изготовленные из загрязненных реактивов, не обладают чувствительностью к излучению. На изменение чувствительности также может влиять концентрация легирующей добавки, поэтому она вводится в строго определенном количестве. Из целого ряда легирующих примесей самый обнадеживающий результат был получен при использовании солей кадмия и свинца.

В работе приводится описание использованных нами методов и условий получения особо чистого исходного материала и его легирование кадмием.

## 2. КРАТКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

Результаты первых работ <sup>/1-5/</sup> по применению больших кристаллов хлористого серебра для регистрации заряженных частиц оказались трудно воспроизводимыми несмотря на то, что для этих целей были использованы номинально чистые кристаллы известных фирм /Харшо, Изомет, Семи-элементс и др./.

Чайлдс и Слифкин <sup>/6,7/</sup> установили, что присутствие таких элементов как алюминий, никель, железо и свинец в количествах, превышающих 0,001 моль %, препятствует образованию следов заряженных частиц. Хаасе с сотрудниками <sup>/8,9,10/</sup> обнаружили, что плохая воспроизводимость результатов связана с нестабильностью скрытого изображения следов, которая зависит от чистоты исходного хлористого серебра, количества и элементарного состава примесей, а также от структурных дефектов кристалла. При изготовлении образцов детекторов исследовалось влияние чистоты исходного хлористого серебра и действия различных элементов на чувствительность детекторов к заряженным частицам. Монокристаллы из сверхчистого хлористого серебра оказались к заряженным частицам нечувствительными <sup>/10/</sup>.

Бройер и Цергибел с сотрудниками <sup>/11,12/</sup> использовали реактив хлористого серебра чистоты 99,999%, который для изучения влияния малых концентраций легирующих элементов подвергали дополнительной очистке зонной плавкой. Положительные результаты были по-

лучены при легировании хлористого серебра кадмием в количествах от 0,05 до 0,5 моль %. В зависимости от концентрации примеси детектор был способен регистрировать следы различных тяжелых заряженных частиц. В<sup>18,14</sup> приведены пороги чувствительности для хлоросеребряных детекторов, содержащих 0,06 и 0,5 моль % кадмия.

Детекторы с легирующей добавкой 0,5 моль % кадмия регистрируют протоны до кинетической энергии 30 МэВ,  $\alpha$ -частицы - до 400 МэВ и тяжелые ядра, начиная с углерода, - вплоть до релятивистских энергий. При легировании кадмием 0,06 моль % в детекторах наблюдались только  $\alpha$ -частицы с кинетической энергией в несколько МэВ и релятивистские ядра, начиная с железа.

Шоппер с сотрудниками<sup>15</sup> для понижения фона иногда добавляли 0,0005-0,001 моль % свинца.

Систематическим исследованием элементов, образующих катионы, занимался Цергибел<sup>16</sup>. В его работе подтвердилась целесообразность применения кадмия в качестве легирующей примеси. При легировании щелочными и щелочно-земельными металлами он получил только слабо воспроизводимые следы  $\alpha$ -частиц от источника Th-C лишь в случае примеси натрия, кальция и стронция. Для других элементов - олова, сурьмы, алюминия и ванадия - были получены аналогичные результаты. Добавка примеси марганца в концентрациях до 0,1 моль % позволяет регистрировать осколки деления <sup>252</sup>Cf. Тяжелые ионы можно регистрировать детекторами, содержащими двойную легирующую примесь - 0,06 моль % кадмия и 0,002 моль % золота.

Результаты изучения влияния различных легирующих примесей показали правильность выбора кадмия в качестве легирующей примеси. В присутствии кадмия детекторы отличаются максимальной чувствительностью к ионизирующему излучению.

По последним данным Гранцера и Венднагеля<sup>17,18</sup> применяли детекторы с содержанием кадмия до 0,5 моль %.

### 3. СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЧИСТОГО ХЛОРИСТОГО СЕРЕБРА

Известен ряд методов получения сверхчистого хлористого серебра. Одно из направлений основано на использовании реакции между серебром и хлором /хлорирование серебра соляной кислотой или газообразным хлором, осаждение раствора азотнокислого серебра соляной кислотой/. В целях получения положительного результата необходимо применять реактивы по качеству не хуже марки "ОСЧ". Вторая возможность заключается в дополнительной очистке имеющегося реактива хлористого серебра, например, перекристаллизацией хлористого серебра из водного раствора аммиака с помощью соляной кислоты. Чистота используемых реактивов и здесь не должна быть хуже марки "ОСЧ". Можно применять очистку зонной плавкой. Этот метод широко распространен в полупроводниковой технике, он позволяет при подборе условий /температурный гра-

диент, скорость прохода зоны, среда и т.п./ получать реактив высокого качества.

Из перечисленных способов применительно к нашим условиям был выбран метод осаждения хлористого серебра из водных растворов азотнокислого серебра соляной кислотой. Этот метод широко применяется в работах по исследованию фотографической чувствительности галогенидов серебра и подробно описан в работах Хеджеса и Митчела<sup>19</sup>, Кларка и Митчела<sup>20</sup>, Вацека<sup>21</sup> и Кираджиефовой<sup>22</sup>.

Избранный нами способ основан на выделении твердой фазы в результате реакции двойного обмена между растворами азотнокислого серебра и соляной кислоты:  $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{HNO}_3$ .

Были опробованы способ параллельного сливания азотнокислого серебра и соляной кислоты /двухструйный/ и одноструйный метод поступления раствора азотнокислого серебра в соляную кислоту, который оказался более эффективным, и мы стали применять его в нашей работе.

Для растворения азотнокислого серебра /чистоты "для фото"/, разбавления соляной кислоты /чистоты "для полупроводников"/ и для промывки осажденного хлористого серебра была использована бидистиллированная вода. Качество бидистиллята определялось по электропроводности и составляло не более 1,2  $\mu\text{S}$  при 20 °C.

Стеклянная посуда для синтеза использовалась старая, бывшая в долгом употреблении, что необходимо для сведения к минимуму адсорбции кремния, силикатов и других ионов осадком хлористого серебра. Осаждение проводилось при концентрациях исходных растворов 1-N, их температура составляла 60 °C, сливание происходило в течение 5 минут, после чего осадок подвергался созреванию на протяжении 5 минут при температуре 60 °C. Процессы осаждения и созревания проходили при постоянном перемешивании; скорость вращения мешалки ~75 об/мин. После этого система охлаждалась до 8-10 °C, и побочный продукт реакции /азотная кислота/ удалялся промывкой холодной /8-10 °C / бидистиллированной водой. Контроль процесса промывки проводился измерением pH и электропроводности. Результаты проведенного синтеза показаны на рис.1.

В конце промывки вода сливалась, и осадок количественно переносился на плоскую стеклянную чашку. Полученное хлористое серебро сушилось в беспыльной среде сушильного шкафа с периодическим перемешиванием вещества при температуре, не превышающей 120 °C. Выход готового реактива был равен 96,5±3%. Схема операций, включая легирование, приведена на рис.2.

Кроме того, было использовано несколько партий хлористого серебра чистоты 99,8%, выпускаемого промышленностью. Этот реактив подвергался однократной очистке методом вертикально направленной кристаллизации, которая проводилась в вакуумированных ампулах, изготовленных из стекла пирекс, при температуре 460 °C. Скорость прохода ампулой зоны температурного градиента

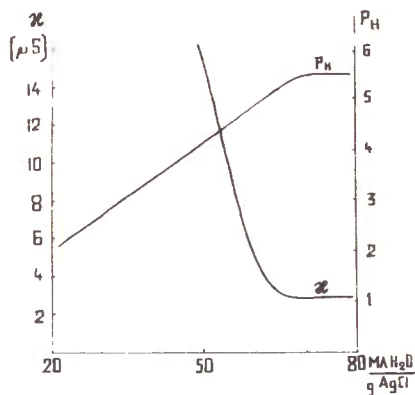


Рис.1. Зависимость электропроводности и pH от объема промывной воды.

составляла 25 мм/час. В результате работы был получен реактив высокой степени чистоты.

Вследствие светочувствительности хлористого серебра все операции проводились при желто-оранжевом освещении и применялись меры предосторожности предупреждения загрязнений.

#### 4. ЛЕГИРОВАНИЕ ХЛОРИСТОГО СЕРЕБРА

Поскольку было установлено, что кадмий оказался элементом, наиболее действующим на повышение чувствительности хлоросеребряных детекторов к заряженным частицам, кристаллы выращивались с его применением /концентрации не превышали 0,5 моль %/. К хлористому серебру кадмий добавлялся в виде двуххлористого кадмия / $CdCl_2 \cdot 2,5 H_2O$ , марки "ОСЧ"/. Простое смешивание порошков хлористого серебра и двуххлористого кадмия не обеспечивало равномерного распределения кадмия по объему. Лучших результатов мы достигли другими способами. Например, к промытому влажному осадку /или сухому порошку/ хлористого серебра добавлялось требуемое количество  $CdCl_2$ , растворенного в небольшом количестве воды, смесь тщательно перемешивалась и затем высушивалась указанным выше способом /см. рис.2/. В результате проведенной работы было получено хлористое серебро высокой степени чистоты, равномерно легированное по всему объему кадмием.

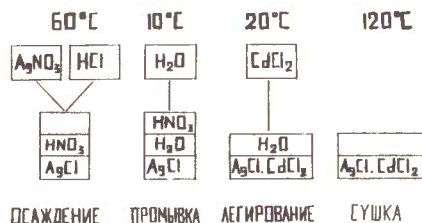


Рис.2. Схематическое изображение приготовления чистого  $AgCl$  и его легирование кадмием.

#### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом осаждения было получено 9 партий хлористого серебра. Из них 6 партий было легировано кадмием от 0,05 до 0,5 моль %. Основным доказательством пригодности приготовленного нами хло-



Рис.3. Следы  $^{14}N$  с кинетической энергией 11 МэВ/нуклон в хлоросеребряном кристаллическом детекторе /облучение на ускорителе ЛЯР/.

ристого серебра, легированного кадмием, является его чувствительность к заряженным частицам. Из указанного выше легированно-

го кадмием хлористого серебра выращивались образцы детекторов /размером  $25 \times 25 \times 0,2$  мм<sup>3</sup>/.

Первая оценка детекторов проводилась облучением  $\alpha$ -частицами от источника  $^{210}Po$ . Во всех случаях при легировании кадмием выше 0,05 моль % были получены плотные следы. Некоторые из образцов были облучены на ускорителях ЛЯР ОИЯИ. Пример такого результата приведен на рис.3.

Таким образом, можно сделать вывод, что разработанная нами методика приготовления хлористого серебра и способы его легирования могут обеспечить возможность создания детекторов ионизирующего излучения.

Авторы признательны М.И.Соловьеву, В.Г.Гришину, К.Д.Толстому за постоянное внимание, полезные советы и обсуждение результатов. В заключение авторы выражают благодарность В.П.Перельгину за облучение образцов детекторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Childs C. et al. Bull.Amer.Phys.Soc., 1961, 6, p. 52.
2. Childs C. et al. IRE Trans.Nucl.Sci., 1962, 9, p. 413.
3. Childs C. et al. Phys.Rev.Letter., 1962, 9, p. 354.
4. Childs C. et al. Rev.Sci.Instr., 1963, 34, p. 101.
5. Bilwes-Girardin L. et al. In: Proc. V Intern.Conf. on Nucl. Phot.Geneve, 1964, CERN, vol. II, p. 21.
6. Childs C. et al. In: Proc.V Int.Conf.on Nucl.Phot. Geneve, 1964, CERN, vol. I, p. 1.
7. Childs C. et al. Brit.J.Appl.Phys., 1965, 16, p. 771.
8. Haase G. et al. In: Proc. VI Intern.Conf. on Nucl.Phot. Florence, 1966, p. 483.
9. Haase G. et al. In: Proc.Cairo Solid State Conf. on Interaction of Radiation with Solids, Amer.Univ.Cairo 1966, Ed. A.Biokay, N.Y. Plenum Press, 1967, p. 417.
10. Breuer K. et al. Brit.J.Appl.Phys., 1967, 18, p. 1824.
11. Breuer K. et al. Phot.Korr., 1968, 104, p. 76.
12. Zörgiebel F. et al. Z.Angew.Phys., 1970, 30, p. 316.

13. Schopper E. et al. Phot.Korr., 1971, 107, p. 155.
14. Schopper E. et al. In: XII Intern.Conf. on Cosmic Rays, Hobart, Australia, 1971, Conf. pap., vol. 6, TECH-30, p. 2511.
15. Schopper E. et al. In: Proc. VII Intern. Conf. on Nucl. Phot. and Visual Detectors, Barcelona, 1970, vol. II, p. 461.
16. Zörgiebel F. Bericht IKF-28, Frankfurt, 1971.
17. Granzer F. et al. In: X Intern. Conf. on Solid State Nucl. Track Detectors, Lyon, 1979, p.47.
18. Wendnagel Th. et al. In: X Intern. Conf. on Solid State Nucl. Track Detectors, Lyon, 1979, p. 147.
19. Hedges J.M. et al. Phil.Mag., 1953, 44, p. 357.
20. Clark P.V. et al. J.Phot.Sci., 1956, 4, p.1.
21. Vacek K. Czechosl. J.Phys., 1958, 8, p. 226.
22. Kiradhieffova R. Cs.Cas.Fys., 1963, p. 333.

## НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

	Труды VI Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1978 /2 тома/	7 р. 40 к.
	Труды VII Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц, Дубна, 1980 /2 тома/	8 р. 00 к.
D11-80-13	Труды рабочего совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике, Дубна, 1979	3 р. 50 к.
D4-80-271	Труды Международной конференции по проблемам нескольких тел в ядерной физике. Дубна, 1979.	3 р. 00 к.
D4-80-385	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1980.	5 р. 00 к.
D2-81-543	Труды VI Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1981	2 р. 50 к.
D10,11-81-622	Труды Международного совещания по проблемам математического моделирования в ядерно-физических исследованиях. Дубна, 1980	2 р. 50 к.
D1,2-81-728	Труды VI Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 60 к.
D17-81-758	Труды II Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1981.	5 р. 40 к.
D1,2-82-27	Труды Международного симпозиума по поляризационным явлениям в физике высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 20 к.
P18-82-117	Труды IV совещания по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981.	3 р. 80 к.
D2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
D9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
D3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.
D2,4-83-179	Труды XU Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Дубна, 1982.	4 р. 80 к.
	Труды УШ Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Протвино, 1982 /2 тома/	11 р. 40 к.
D11-83-511	Труды совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1982.	2 р. 50 к.
D7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р. 55 к.
D2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р. 00 к.

Рукопись поступила в издательский отдел  
23 апреля 1984 года.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:  
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79  
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ  
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

Брадна Ф. и др.

12-84-276

Получение чистого хлористого серебра и его легирование кадмием

Дается краткий обзор опубликованных данных по использованию хлористого серебра и методов его приготовления с целью применения в качестве детекторов ионизирующего излучения, а также влияния легирующих примесей на их чувствительность к заряженным частицам. Описывается использованная нами методика получения сверхчистого хлористого серебра и его легирования кадмием, обеспечивающая возможность создания таких детекторов ионизирующего излучения в ОИЯИ.

Работа выполнена в Лаборатории высоких энергий ОИЯИ совместно с ИК АН СССР /Москва/.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод О.С.Виноградовой.

Bradna F. et al.

12-84-276

Obtaining Pure AgCl and its Cd Doping

A brief review is given of published data on the use of AgCl and the methods of its preparation to be applied as detectors of ionizing radiation. The influence of doping elements on their sensitivity to charged particles is also described. The method of obtaining superpure AgCl and its Cd doping which makes it possible to construct such detectors at JINR is described.

The investigation has been performed at the Laboratory of High Energies, JINR in collaboration with the Institute of Crystallography, USSR Academy of Science, Moscow.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984