

9972

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



9972

ЭКЗ. ЧИТ. ЗАЛ

12 - 9972

Е.Лашкова, И.Г.Шелкова

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОКСИ БЕРИЛЛИЯ
НА СТЕКЛЯННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ
БОЛЬШОЙ ПЛОЩАДИ

1976

12 - 9972

Е.Лашкова, И.Г.Шелкова

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОКСИ БЕРИЛЛИЯ
НА СТЕКЛЯННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ
БОЛЬШОЙ ПЛОЩАДИ

1. Введение

Из всех тугоплавких окислов окись бериллия обладает самой идеальной комбинацией механических, тепловых, электрических и ядерных свойств. Высокая прочность при сжатии и растяжении, теплопроводность, сравнимая с теплопроводностью металлов, высокое удельное сопротивление в сочетании с малым поперечным сечением захвата нейтронов и большим поперечным сечением рассеяния их - все это обуславливает ценность окиси бериллия для приборов ядернофизических экспериментов. В частности, стекла с покрытием из окиси бериллия были очень полезны для изготовления зеркальных нейтронотводов.

Несмотря на широкие возможности применения этой окиси, обладающей такой исключительной совокупностью физических и ядерных свойств, в литературе имеется мало данных о технологии изготовления пленок из этого материала.

В настоящее время для изготовления пленок применяются следующие методы:

1. Гидролиз хлорида бериллия

Альфредсон^{1/} гидролизовал хлорид бериллия BeCl_2 в молярном соотношении 0,5 с выходом 70%. Материалом подложки служила двуокись урана UO_2 . Были изготовлены пленки толщиной 1-8 мкм при скорости нанесения 2-3 мкм/ч. Покрытие прочно держалось на подложке,

но получалось явно пористым. Нагаи^{/2/} использовал для изготовления таких слоев гидролитическое разложение BeCl_2 в атмосфере ($\text{H}_2 + \text{Ar} + \text{CO}_2$) или в атмосфере ($\text{H}_2 + \text{Ar} + \text{NO}$). Твердый BeCl_2 нагревался до температуры, близкой к температуре плавления $/370-410^\circ\text{C}/$, пары переносились к подложке проходящим газом и гидролизировались водой, получаемой в реакциях ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$) или ($\text{H}_2 + \text{NO}$), при температуре $450-1200^\circ\text{C}$. Окись бериллия наносилась на кремниевые и кварцевые подложки. В диапазоне температур $500-800^\circ\text{C}$ были получены прозрачные пленки толщиной $500-50000\text{Å}$ с гексагональной структурой. Однако не было достигнуто воспроизводимости результатов.

2. Окисление металлического бериллия

Бериллий распыляли с молибденовой лодочки, покрытой окисью алюминия, на стеклянную подложку при вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт.ст. Затем слой бериллия окисляли сухим кислородом при температуре $20-500^\circ\text{C}$ ^{/3/}. Были получены окисные слои с минимальной толщиной 60Å . Аналогичные результаты были достигнуты анодным окислением такого же напыленного слоя бериллия в водном растворе основного фосфата аммония.

Грунер и Мэллендстедт^{/4/} напыляли металлический бериллий в присутствии кислорода при парциальном давлении $\sim 10^{-2}$ мм рт.ст. Толщина слоев была $100-1000\text{Å}$, поверхностное сопротивление $10^{13}\text{Ом}\cdot\text{см}$.

3. Испарение окиси бериллия при помощи электронной пушки

Таблетки BeO , предварительно отожженные при температуре 1000°C , закреплялись в танталовые охлаждаемые зажимы. На поверхность таблетки BeO был сфокусирован электронный луч, эмиттированный оксидным катодом. Нагрев поверхности и ее испарение достигались приложением ускоряющего напряжения $3,7\text{кВ}$. Напыление проводилось под давлением $\sim 10^{-5}$ мм рт.ст.,

температура напыляемой подложки (CsJ) составляла 293°K . При времени напыления $1-2$ мин получались слои толщиной $0,1 - 0,3\text{мкм}$, инфракрасные спектры которых имели характерный минимум пропускания при длине волны $12,2\text{мкм}$ ^{/5,6/}.

4. Использование ядерных реакций бериллия

Гусман^{/7/} описывает изготовление мишеней ^{10}BeO массой $5\cdot 10^{-4}\text{г}$, обогащенных до 94% ^{10}Be . Слой пиролитического графита, обогащенного до 90% изотопом ^{13}C , был облучен быстрыми нейтронами. ^{10}Be получался в реакции $^{13}\text{C}(n, \alpha)^{10}\text{Be}$.

Так как большинство из вышеприведенных методик в силу своей сложности непригодно для нанесения равномерных покрытий на внутренние поверхности стеклянных цилиндров большой площади, было решено экспериментально проверить возможность применения для этой цели низкотемпературного пиролиза бериллиевых солей алифитических карбоновых кислот, в частности муравьиной и уксусной. Характерными свойствами этих солей являются способность возгоняться при пониженном давлении и относительно низкой температуре, а также низкая температура разложения. Окислы, полученные разложением солей низкомолекулярных органических кислот при температуре $300-500^\circ\text{C}$, отличаются большой удельной поверхностью и связанной с этим тенденцией к агрегированию и спеканию. Из классической керамической технологии известно, что некоторые окислы, смешанные в небольшом количестве с основным окислом, растворяясь в нем, формируют локальные жидкие фазы и тем самым содействуют процессу спекания. Молекулы воды, фактически также окислы, отщепляющиеся вместе с окисью бериллия при термическом разложении бериллиевых солей карбоновых кислот, должны аналогично действовать на возникающую окись.

Таким образом, мы исходим из предположения, что низкотемпературный пиролиз бериллиевых солей муравьиной и уксусной кислот в условиях невысокого

вакуума / $10^{-5} - 10^{-3}$ мм рт.ст./ дает возможность получить достаточно прочные и в то же время стехиометрические пленки окиси бериллия.

II. Экспериментальная часть

1. Приготовление солей

Приготовление муравьинокислого бериллия осуществлялось растворением металлического бериллия в муравьиной кислоте, очищенной промыванием через ионообменную смолу Дауэкс-50. Получившийся раствор фильтровался от механических загрязнений, выпаривался на водяной бане, и полученная соль дополнительно очищалась возгонкой в вакууме. Сублимат был испытан рентгенографическим методом Дебай-Шерера в классической установке с использованием CuK_α -излучения / $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ / и химически проанализирован на содержание бериллия^{/8/}. Соль была идентифицирована как бериллий муравьинокислый основной $\text{Be}_4\text{O}(\text{COOH})_6$.

В качестве препарата бериллиевой соли уксусной кислоты использовался бериллий уксуснокислый основной заводского изготовления. Так как предварительный химический анализ показывал загрязнение уксусной соли гидрооксидом бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ почти на 25%, исходный препарат многократно выпаривался на водяной бане вместе с водным раствором уксусной кислоты. Полученный продукт растворялся в хлороформе и фильтровался. Кристаллический остаток после выпаривания хлороформа был проанализирован методом Дебай-Шерера и идентифицирован как бериллий уксуснокислый основной $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$.

2. Описание эксперимента

Схема установки для нанесения окиси бериллия на внутреннюю поверхность стеклянных цилиндров показана на рис. 1.

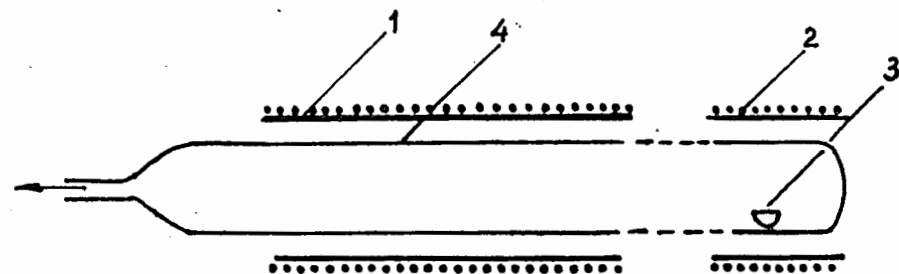


Рис. 1. Схема установки. 1,2 - нагреватели; 3 - источник напыления; 4 - цилиндр, на поверхность которого наносится пленка.

Стеклянная трубка, предварительно тщательно промытая раствором алкалических сульфатов, хромпиком и водой, соединена через азотную ловушку с системой вакуумных насосов. Источник, содержащий соответствующую органическую соль, размещен в противоположном конце трубки. Во время откачки системы ту часть трубки, которая должна покрываться окисной пленкой, нагревают до температуры разложения соли / $300-400^\circ \text{C}$ /. Прогрев при одновременном вакуумировании помогает процессу очищения стенок трубы. После того как в системе установится давление $\sim 10^{-5}$ мм рт.ст. и температура на стенках трубы достигнет температуры разложения, начинается нагрев источника бериллиевой соли до температуры ее сублимации / $120-240^\circ \text{C}$ /. Осаждение молекул BeO на внутренней поверхности стеклянной трубки определяется взаимодействием муравьинокислого или уксуснокислого бериллия с поверхностью стекла. Электрически нейтральные молекулы органической соли при приближении к поверхности стекла вступают в зону действия сил притяжения, вызванных мгновенными дипольными моментами поверхностных атомов и молекул, физически адсорбируются на поверхности стекла и термически выравниваются с подложкой. Следствием нагрева молекул соли является их диссоциация в окись бериллия, воду, окись углерода и другие углеводородные соединения. Газовые продукты непре-

рывно откачиваются из рабочего пространства, и окись бериллия осаждается на стенках в виде компактного, прочно прикрепленного к стеклу покрытия.

III. Экспериментальные результаты

Во всех случаях были получены прозрачные пленки с хорошей адгезией к подложке и в зависимости от толщины слоя либо совсем бесцветные, либо слабо окрашенные соответствующей интерференционной окраской. Пленки отличались лучшей смачиваемостью поверхности, чем стекло, что давало возможность определить границу пленки в случае бесцветности полученного слоя. Слой окиси, снятый с подложки, был испытан рентгенографическим методом Дебай-Шерера. Полученные дифракционные линии соответствовали дифракционным линиям гексагональной окиси бериллия.

Скорость образования пленки составляла от 10 до 100 Å/мин и регулировалась температурой возгонки исходного препарата. Понижение скорости конденсации увеличивает вероятность захвата остаточных газов в вакантных точках кристаллической решетки окиси. Захваченные газы затрудняют движение конденсирующихся атомов в нарастающем конденсате и тем самым препятствуют "залечиванию" дефектов структуры. Есть основания предполагать, что именно поэтому с уменьшением скорости нанесения окисного слоя наблюдалось нарастание его пористости.

Для определения толщины пленки образец борного стекла с нанесенной на его поверхность пленкой BeO помещался в пучок нейтронов диаметром 50 мм /рис. 2/. Согласно реакции ${}^{10}_5\text{Be} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^7_3\text{Li} + {}^4_2\text{He}$, в стекле возникает α -излучение с энергией E_0 . Проходя слой пленки, α -излучение теряет часть энергии $\Delta E_\alpha = E_0 - E_i / E_i$ - энергия прошедшего слой пленки излучения/, которая и являлась мерой толщины полученной пленки.

Для энергетической калибровки системы использовались тонкий слой бора толщиной ~500 Å, вакуумно нанесенный на алюминиевую мишень, и образец ${}^6\text{LiF}$ /9/. Полученные спектры α -частиц приведены на рис. 3.

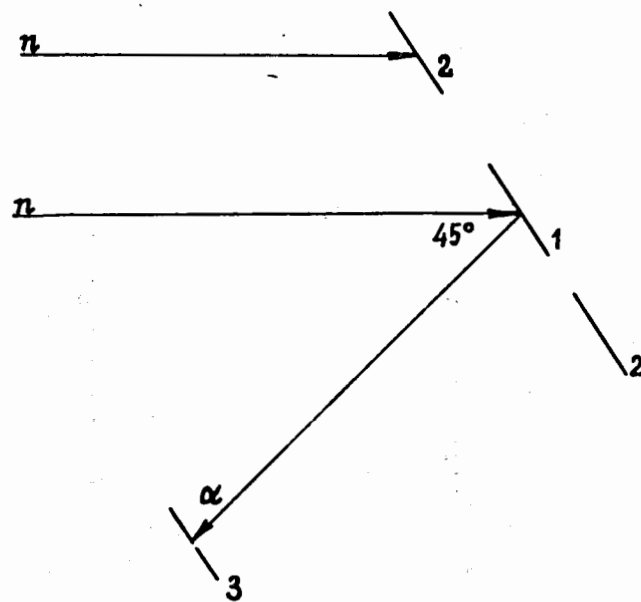


Рис. 2. Схема измерения толщины покрытия по величине ионизационных потерь α -частиц. 1 - исследуемый образец; 2 - образец ${}^6\text{LiF}$; 3 - кремниевый детектор.

Обработка спектров и вычисление потерь кинетической энергии α -частиц проводились на ЭВМ БЭСМ-4 по стандартной математической программе. Программа определяла положение пика, соответствующего α -частицам с энергией E_0 из реакции ${}^{10}\text{B}(n,\alpha){}^7\text{Li}$, и положения пиков, соответствующих α -частицам с энергией E_1 из реакции ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ и тритонам с энергией E_2 из той же самой реакции. Потери энергии α -частиц в исследуемом слое $\Delta E_\alpha = (E_0 - E_i)$ вычислялись из соотношения

$$\frac{(E_2 - E_1)}{(k_2 - k_1)} = \frac{(E_0 - E_i)}{(k_0 - k_i)},$$

откуда

$$\Delta E_\alpha = \frac{(E_2 - E_1)}{(k_2 - k_1)} \cdot (k_0 - k_i),$$

где $E_0 = 1471$ кэВ, $E_1 = 2050$ кэВ, $E_2 = 2730$ кэВ,

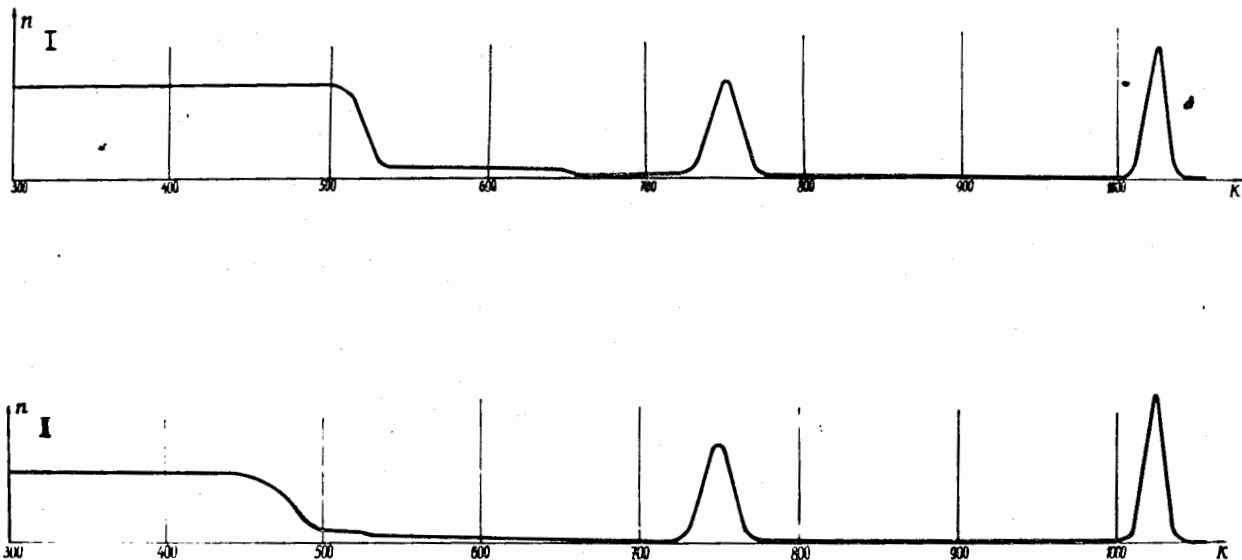


Рис. 3. I. Аппаратурный спектр α -излучения от чистого борного стекла + ${}^6\text{LiF}$. II. Аппаратурный спектр α -излучения от стекла, покрытого слоем $\text{BeO} + {}^6\text{LiF}$.

E_i - энергия α -частиц на выходе из стекла, покрытого пленкой BeO ; k_0, k_1, k_2 - номера каналов, соответствующих энергиям E_0, E_1, E_2 . Толщина пленки x вычислялась по формуле /10/

$$x = \int_{E_0}^{E_0 - \Delta E_\alpha} \left(\frac{dE}{d(\rho x)} \right)_\alpha^{-1} dE = - \frac{1}{\kappa \rho} \Delta E_\alpha, \quad /1/$$

где

$$\kappa = \left(\frac{dE}{dx} \right)_\alpha^{\text{BeO}} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{dE}{dx} \right)_\alpha^{\text{Be}} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_\alpha^{\text{O}} \right], \quad /2/$$

ρ - плотность, $\left(\frac{dE}{dx} \right)_\alpha^{\text{A}}$ - удельные ионизационные потери энергии для α -частиц в веществе А.

Значения $\left(\frac{dE}{dx} \right)_\alpha^{\text{Be}}$ и $\left(\frac{dE}{dx} \right)_\alpha^{\text{O}}$, согласно /11,12/, и значения $\left(\frac{dE}{dx} \right)_\alpha^{\text{BeO}}$, вычисленные по формуле /2/, приведены в табл. 1.

Для вычисления толщины пленок была использована условная величина плотности BeO $\rho = 2,7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Найденные толщины пленок находились в диапазоне , 150-5000 Å. Более толстые слои изготавливались только в некоторых случаях. Было измерено изменение толщины пленки по мере удаления от источника исходного распыляемого препарата при равномерном распределении температуры вдоль печки. При температуре сублимации соли 240°C и температуре разложения 380°C уменьшение толщины слоя вдоль длины печки описывается уравнениями:

$$a/ y = 2,1 \cdot 10^3 \cdot e^{-0,02x} \text{ /для бериллия муравьинокисло-лого/,}$$

$b/ y = 4,8 \cdot 10^3 \cdot e^{-0,05x} \text{ /для бериллия уксуснокисло-го/,}$
 где x - расстояние до источника препарата в см, y - толщина получаемого слоя в Å.

Таблица 1

Зависимость потерь энергии α -частиц от величины этой энергии (E_α) для Be,
O и BeO^{10,11/}

E_α	$(\frac{dE}{dx})_\alpha^{Be}$	$(\frac{dE}{dx})_\alpha^O$	$(\frac{dE}{dx})_\alpha^{BeO}$	$(\frac{dE}{dx})_\alpha^{Be}$	$(\frac{dE}{dx})_\alpha^O$	$(\frac{dE}{dx})_\alpha^{BeO}$
[keV]	Williamson [MeV · cm ² · g ⁻¹]			Northcliffe [MeV · cm ² · g ⁻¹]		
1471	1,760	1,500	1,6300	1,650	1,716	1,683
1400	1,810	1,532	1,671	1,686	1,810	1,748
1250	1,916	1,600	1,758	1,760	1,7600	1,7600

Градиент толщины окисного слоя можно регулировать распределением температуры в объеме печи. Соответствующий температурный режим был найден экспериментально и составлял $0,6^{\circ}\text{C}\cdot\text{см}^{-1}$ для бериллия муравьинокислого и $0,9^{\circ}\text{C}\cdot\text{см}^{-1}$ для бериллия уксуснокислого при температуре сублимации 170°C и максимальной температуре печи 400°C .

Характер структуры поверхности полученных пленок в зависимости от состояния подложки и условий нанесения был исследован электронным микроскопом. В большинстве случаев использовалось увеличение $3100-8000\times$. Гладкая на вид поверхность стекла подложки оказывается при наблюдении в электронный микроскоп в высшей степени дефектной: сплошные однородные области искажены царапинами, кратерами, большими и мелкими выступами. Дефекты, наблюдаемые в структуре поверхности пленки окиси бериллия, можно объяснить именно этими макронесовершенствами поверхности стекла и нерегулярностью его структуры /присутствие рекристаллизационных центров/. В картине состояния поверхности отражаются и рабочие условия эксперимента: практическая невозможность избежать загрязнения внутренней поверхности трубы частичками пыли, а также относительно невысокий вакуум, который не исключает наличия адсорбированных газов.

Пленки травилась 40% фосфорной кислотой в течение 2,5 мин при комнатной температуре. Снимки травленных поверхностей показывают вероятность перпендикулярной ориентировки кристаллической оси C по отношению к плоскости подложки. Зернистость пленок определяется температурой подложки, скоростью напыления и толщиной пленки.

Влияние возникающих внутренних напряжений на структуру пленок наблюдалось только у толстых покрытий и проявлялось в образовании тонких трещин вдоль границ зерен.

Для качественной оценки слоев BeO были использованы спектры пропускания инфракрасного излучения с длиной волны 5-14 мкм. Инфракрасные спектры полученных слоев имели характерный для BeO максимум поглощения в области 12-13 мкм.

Результаты экспериментальной проверки показали возможность применения пиролиза муравьинокислого и уксусного бериллия как технологически нетребовательной методики для изготовления сплошных покрытий из окиси бериллия на стекле. Варьированием основных условий напыления и конденсации /скорость возгонки солей, давление в системе, характер и температура подложки/ можно менять в широком диапазоне характеристики структуры, а тем самым и свойства пленок, выбирая комплекс физико-технологических параметров в соответствии с предъявленными требованиями.

Благодарим В.И.Лущикова за ценные советы и за постоянную помощь при выполнении всех экспериментальных работ.

Литература

1. P.D.Alfredson, C.Cairns. J.Nucl.Materials, v. 14, p. 459-463 (1964).
2. H.Nagai. Japan J.Appl.Phys., vol. 8, 10, p. 1221-1228 (1969).
3. D.Meyerhofer, S.A.Ochs. J.Appl.Phys., vol. 34, 9, p. 2535 (1963).
4. S.Gruner et al. Thin Solid Films, v. 14,1, p. 43-47 (1972).
5. G.Berthold, H.Mittendore. Z.Physik, B179, 3 Heft, s. 468-473 (1964).
6. G.Berthold. Z.Physik, B181, 3 Heft, s. 333-343 (1964).
7. D.R.Goosman. Nucl. Instr. and Meth., 116, 3, p. 445-449 (1974).
8. Komplexony v chemické analyse, s. 107, NCSAV, Praha (1967).

9. Я.Боганч и др. Препринт ОИЯИ, P14-8295, Дубна, 1974.
10. G.Bethe, Yu.Ashnin. Exp.Nucl.Phys., ed. E.Segre, v.1, New York, 1953.
11. L.C.Northcliffe, R.F.Schilling. Nuclear Data Tables, 235-259 (1970).
12. C.Williamson. Report CEA - R 3042 (1966).

Рукопись поступила в издательский отдел
14 июля 1976 года