

С 44Г

А-523

20/xii-66

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P13 - 3019



Б. Амов, В.П. Пермяков, Н.И. Тарантин

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ПРОДУКТОВ
ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ В МЕТАЛЛАХ И ОКИСЛАХ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

1966

P13 - 3019

Б. Амов, В.П. Пермяков, Н.И. Тарантин

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ПРОДУКТОВ
ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ В МЕТАЛЛАХ И ОКИСЛАХ

4674/1 мр.

Учен. зап. Казан. ун-та
Серия Физ.-математ. науки
Библиотека

В последнее время для идентификации и изучения короткоживущих радиоактивных ядер разрабатываются и начинают применяться быстродействующие электромагнитные сепараторы, связанные непосредственно с ускорителями или реакторами (сепараторы "on line") (см., напр.,^{/1/}). В таких сепараторах анализируемые изотопы-продукты ядерных реакций, образующиеся при облучении различных веществ заряженными частицами или нейтронами, быстро и непрерывно выделяются из мишени, так что регистрация и измерение характеристик распада разделенных радиоактивных ядер осуществляется по прошествии очень короткого времени с момента их образования.

В некоторых вариантах таких электромагнитных сепараторов быстрое извлечение исследуемых ядер из мишени или из сборника продуктов ядерных реакций достигается в результате диффузии и последующего испарения при высоких температурах. Высокие температуры при этом обеспечивают в некоторых случаях эффективную термоионизацию эмиттируемых атомов и, таким образом, исключается необходимость в специальном ионном источнике. Такая методика, например, использовалась в опытах^{/2,3/} при масс-спектрометрическом исследовании некоторых короткоживущих продуктов ядерных реакций, образующихся под действием протонов с энергией 150 Мэв. В качестве эмиттера и термоионизатора в опытах^{/2,3/} использовался графит, покрытый рением, имеющим более высокую работу выхода. В этих опытах достаточная эффективность ионизации была получена только для элементов щелочной группы (Li, Na, Rb, Cs), имеющих наиболее низкие потенциалы ионизации ($I = 2,8 - 5,4$ в). Для эффективной ионизации элементов других групп требовались ионизаторы с более высокой работой выхода, чем у графита и металлов.

Повышенной работой выхода обладают, например, окислы некоторых элементов, используемые в обычной практике масс-спектрометрии для ионизации самого широкого круга элементов (цинка, серебра, кадмия, свинца, редких земель

и других; см, например, /4/). Поэтому представлялась интересной попытка применения окисных слоев в качестве эмиттера и ионизатора также и в быстродействующих электромагнитных сепараторах " on line ". Возможность такого применения не совсем очевидна, поскольку не известны временные характеристики окисных эмиттеров, не известно поведение окисных соединений в условиях сильных радиационных повреждений, которым подвержен ионный источник сепаратора " on line ". Одной из задач настоящих экспериментов было изучение эмиссионной и ионизационной способности окислов с точки зрения их возможного использования в сепараторах " on line ". Наряду с этим в настоящих опытах были проведены исследования эмиссионных свойств и некоторых металлов с целью сопоставления их характеристик с данными для окислов и как продолжение работы /5/.

2. В описываемых экспериментах использовалось то же оборудование, что и в работе /5/. Некоторое отличие состояло лишь в том, что в отдельных опытах на вращающемся диске был дополнительно установлен отрицательно заряженный электрод для собирания продуктов ядерных реакций, эмиттируемых из нагретого сборника в виде положительных ионов. Методика исследований заключалась в следующем: продукты ядерных реакций, образующиеся под действием энергичных ионов углерода ($E_{C^{12}} = 75-80$ Мэв), выбивались из тонкой мишени и, проходя через отверстие во вращающемся диске, внедрялись в нагреваемый электрическим током сборник на глубину $\sim 10^{-4}$ см. Вбитые атомы диффундировали к поверхности, испарялись и оседали на поверхности вращающегося диска. По α -активности осевших на диске атомов определялись основные характеристики эмиссии продуктов ядерных реакций.

В первой серии опытов исследовался полный выход атомов и ионов диспрозия и полония в результате эмиссии из сборников, приготовленных из различных материалов. Эксперименты проводились с использованием радиоактивных изотопов Dy^{150} ($T_{1/2} = 7$ мин) и Po^{201} ($T_{1/2} = 18$ мин), распадающихся в некоторой доле случаев с испусканием α -частиц. Эти изотопы получались по реакциям $Nd^{142} (C^{12}, 4n) Dy^{150}$ и $Pt^{194} (C^{12}, 5n) Po^{201}$.

Некоторые результаты этих опытов показаны на рисунках. На рис. 1 приводится зависимость полной эмиссии диспрозия и полония от температуры сборников, приготовленных из различных материалов. Температура сборника

в этих опытах определялась оптическим пирометром до и после окончания облучения, продолжительность которого в каждом опыте составляла 15 минут. Число атомов диспрозия или полония, выбитых из мишени и внедренных в сборник за время облучения, определялось после окончания облучения по интенсивности счета α -частиц на контрольной фольге, укрепленной на вращающемся диске со стороны, обращенной к мишени. Число эмиттированных атомов и ионов диспрозия или полония находилось путем измерения α -активности осевших на диске атомов на стороне, обращенной к сборнику. При этом учитывались потери эмиттируемых атомов в результате вылета через отверстие диска. Эти потери определялись по α -активности Dy^{150} или Po^{204} , осевшего сверху и снизу от отверстия, и по известному из этих же опытов угловому распределению эмиттируемых атомов.

Из рисунка видно, что кривые эмиссии диспрозия существенно различны для сборников из разных материалов. Наибольший выход при одной и той же температуре наблюдается для молибдена (1). Кривая эмиссии для молибдена достаточно хорошо совпадает с кривой выхода диспрозия, полученной в работе^{15/} для сборника из тантала с небольшой (<1%) примесью ниобия. Аналогичная кривая, здесь не представленная, имеет место и для сборника из вольфрама. Эмиссия диспрозия из окисных соединений $V_2O_5 + Y_2O_3$ и $V_2O_5 + ZrO_2$ на молибденовой и танталовой основах заметно ниже (3), (4). Кривая (2) для сборника из тантала с повышенным содержанием ниобия (Ta-95%, Nb-5%) занимает промежуточное положение.

Эмиссия из окисных соединений более летучего элемента полония при тех же температурах происходит более интенсивно. Ход кривой эмиссии полония из слоя $V_2O_5 + Y_2O_3$ на молибденовой основе в зависимости от температуры приблизительно такой же, как и для диспрозия из молибдена. Из металлических сборников интенсивная эмиссия полония происходит при более низких температурах.

Оставляя более детальное обсуждение этих данных на конец статьи, здесь только отметим, что основным фактором, определяющим величину эмиссии, является наличие или отсутствие на поверхности сборника связанного кислорода. На молибдене, вольфраме и чистом тантале окисные пленки при температурах выше $1500^\circ C$ разрушаются, испаряясь или растворяясь в металле. Смеси окислов бора, иттрия и циркония устойчивы вплоть до температуры $\approx 2000^\circ C$. Чер-

ные окисные пленки, образующиеся на тантале с повышенным содержанием ниобия ($\approx 5\%$) в результате взаимодействия с атомами остаточного кислорода в объеме установки ($v = 5 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ мм Нг) раздуваются, как нами замечено, лишь при температуре около 1800°C . Изменение хода кривой (2), по-видимому, связано с этим фактом.

Отметим также, что характер диффузии внедренных в сборник продуктов ядерных реакций различен в случае металлов без окисных пленок и окисных соединений. В сборниках из молибдена, тантала, вольфрама атомы диспрозия, внедренные на глубину $\approx 10^{-4}$ см, в основном перемещаются к ближайшей поверхности и испаряются с нее. В сборниках с окисным слоем внедренные атомы интенсивно диффундируют в глубину и там задерживаются. Это особенно проявляется для оксидов, имеющих аморфное строение (например, $\overline{\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}$), которые, в отличие от кристаллических, сильно размягчаются с повышением температуры, тем самым, по-видимому, обуславливая увеличение подвижности внедренных в них атомов. Такое заключение подтверждается измерениями α -активности радиоактивных продуктов, остающихся в сборнике. Результаты этих измерений представлены в таблице 1, где A - величина α -активности сборника, полученная по данным рисунка 1 (в процентах от внедренной) в предположении, что все оставшиеся в сборнике атомы сосредоточены в тонком поверхностном слое, не задерживающем α -частицы, $A_{\text{эксп}}$ - измеренная α -активность сборника.

Т а б л и ц а 1

№	Материал сборника	$t^\circ\text{C}$	A	$A_{\text{эксп}}$
1	Молибден	1700	32	33
		1900	20	18
2	$\text{Ta}(95\%) + \text{Nb}(5\%)$	1600	97	72
		1700	90	24-40
		1900	37	30
3	$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ на молибдене	1800	100	70
		1900	86	63-80
		2000	80	60-80
		2100	70	70

1	2	3	4	5
4	$\text{V}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ на молибдене	2000 2050	80 76	57 47
5	$\text{V}_2\text{O}_3 + \text{Zr}_2\text{O}_7$ на тантале	1500 1700 1800 1900 2000	100 100 100 95 93	70 52 26 12-20 13-28

Меньшие значения $A_{\text{эксп}}$ по сравнению с A , наблюдаемые для окислов, служат указанием на диффузию внедренных атомов диспрозия в глубину слоя, обуславливающую уменьшение интенсивности счета α -частиц.

Дополнительные доказательства диффузии в глубину окисных соединений были получены в опытах с радиоактивным Pb^{212} , распад которого и его дочерних продуктов (Bi^{212} , Po^{212} , Tl^{208} , Pb^{208}) сопровождается испусканием не только α -частиц, но и менее поглощаемых β -частиц. Радиоактивный свинец наносился на поверхность окисла и после этого окисел нагревался в вакууме. По интенсивности β -излучения приблизительно определялось полное количество радиоактивных атомов во всем образце, по счету же α -частиц - их количество в поверхностном слое. Опыты показали, что при температуре 1100-1800°C атомы Pb^{212} и его продукты распада диффундируют, например, за 15-20 минут на всю глубину образца (20-40 мг/см²) в смеси окислов $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, нанесенных на молибден.

Временные характеристики металлических и окисных эмиттеров даются на рис. 2. По осям абсцисс отложены: снизу - порядковый номер сектора вращающегося диска, сверху - время, прошедшее с момента внедрения до момента эмиссии; по оси ординат - количество эмиттированных атомов и ионов диспрозия (за 100% принято полное число эмиттированных атомов). Кривые 1, 2, 3 относятся соответственно к сборникам из молибдена при $t = 1900^\circ\text{C}$ (1), из сплава Ta (95%) + Nb (5%) при $t = 1900^\circ\text{C}$ (2) и из $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ на молибдене при $t = 2000^\circ\text{C}$ (3).

Как видно из рисунка, время обратной эмиссии внедренных атомов существенно различно для сборников из металлов и окислов. Для молибдена и сплава Ta (95%) + Nb (5%) наблюдается быстрая эмиссия. Поправки на рецикличность в этих случаях незначительны (см. ^{15/}), и ход эмиссии во времени достаточно хорошо дается верхней шкалой. Снижение ординаты в начале кривой (сектор с отверстием) отражает не более медленную скорость эмиссии в начальный момент, а лишь факт незаконченного накопления диспрозия в это время. Как видно из рисунка, 50% внедренных атомов диспрозия эмиттируют приблизительно за 0,3 сек.

Эмиссия диспрозия из окислов заметно более медленная и в пределах времени одного оборота диска ($T = 1,1$ сек) существенно не меняется. Из-за рецикличности ход эмиссии во времени в этом случае верхней шкалой не дается. Аналогичные кривые без спада наблюдаются для окислов и при более медленном вращении диска. Из этих кривых следует, что время эмиссии половины количества диспрозия из окисных слоев при $t \approx 2000^\circ\text{C}$ заметно больше десяти секунд.

3. Для измерения эффективности ионизации при эмиссии из нагретого сборника применялся диск с кольцевым электродом, на который подавалось напряжение - 4 кв. На этот электрод собирались все положительные ионы, испускаемые сборником, а также некоторая часть нейтральных атомов, определяемая геометрией расположения потенциального электрода по отношению к эмиттирующему сборнику. Доля нейтральных атомов, попадающих на потенциальный электрод, определялась в опытах без напряжения на собирающем электроде. Некоторые результаты измерения степени ионизации диспрозия и полония при эмиссии из окисных слоев даются в таблице II, где $\frac{N^+}{N^0}$ - отношение числа положительных ионов к числу нейтральных атомов, эмиттированных из сборника. Термоионизацию диспрозия и полония, ионизационные потенциалы которых равны соответственно $I = 6,8$ и $\approx 8,5$ в, при эмиссии из молибдена, термоэлектронная работа выхода для которого $\phi = 4,4$ эв, в условиях проводимых экспериментов заметить не представлялось возможным. Согласно оценкам по закону Саха-Ленгмюра, в этом случае отношение $\frac{N^+}{N^0}$ должно составлять $\approx 10^{-3}$ и $\approx 10^{-8}$ ($\frac{N^+}{N^0} \approx \exp[(\phi - \epsilon I)/kT]$, где ϵ - заряд электрона, k - константа Больцмана, а T - абсолютная температура).

Т а б л и ц а П

Эмиттируемое вещество Сборник	$t^{\circ}\text{C}$	$\frac{N^+}{N^0}$
Диспрозий из $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Y}_2\text{O}_3$ на молибдене	1800	0,43
	1900	0,10
	2000	0,07
Полоний из $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$ на молибдене	1300	0,28
	1400	0,32
	1500	0,67
	1800	0,28

Результаты настоящих экспериментов показывают, что окисные слои и в условиях радиационных повреждений, вызываемых интенсивным потоком ионизирующих ионов углерода ($i_{\text{C}} = 10^{11}$ частиц/сек), обеспечивают высокую эффективность термоионизации. Степень термоионизации диспрозия и полония в этих условиях даже выше, чем при термоионизации этих элементов в обычных условиях. Этому, по-видимому, способствует то обстоятельство, что продукты ядерных реакций внедряются в сборник в виде ионов, а нейтрализация вбитых ионов затруднена из-за низкой электронной проводимости в окислах-диэлектриках.

4. Полученные в настоящих опытах результаты показывают, что эмиссия и термоионизация продуктов ядерных реакций происходит по-разному на металлических сборниках без окисного слоя и на окисных соединениях. Наличие окисного слоя приводит к повышению электронной работы выхода, что, с одной стороны, повышает вероятность ионизации атома при его эмиссии из сборника, с другой стороны, замедляет термоэмиссию нейтральных атомов. Образование задерживающего барьера на поверхности окислов приводит к тому, что из двух возможных направлений перемещений атомов начинает преобладать перемещение в глубину сборника.

Более детальное рассмотрение механизма этого явления, следуя /6/ ,

можно свести к следующему. Исследованные в экспериментах окисные слои являются полупроводниками с "прочной", преимущественно донорной, связью адатома на поверхности. Удаление такого адатома с поверхности в нейтральном состоянии связано с затратой дополнительной энергии, необходимой для заброса на донорный уровень электрона. Величина этой дополнительной энергии равна $\phi - \epsilon I'$, где ϕ - работа выхода электрона для полупроводника, I' - потенциал ионизации адатома. Эта дополнительная энергия в сумме со "слабой" связью q_0 и определяет скорость термоэмиссии атомов с поверхности полупроводника.

Для удаления адатома с поверхности полупроводника в виде положительного иона необходима энергия $q_0 + (I - I')\epsilon$, где I - потенциал ионизации атома.

Поскольку для окисных соединений термоэлектронная работа выхода ϕ больше, чем для металлов, то вероятность и скорость испарения нейтральных атомов из окислов оказывается более низкой, чем из металлов. С другой стороны, увеличение работы выхода существенно повышает долю ионов в полном потоке эмиттируемых окислом нейтральных и заряженных атомов. Это различие в термоэлектронных работах выхода для окислов и металлов и объясняет полученные выше результаты.

Следует отметить, что уменьшение степени ионизации с увеличением температуры выше определенной величины (вопреки закону Саха-Ленгмюра $\frac{N^+}{N^0} = \exp[(\phi - \epsilon I) / kT]$), по-видимому, связано с частичным разрушением окислов при высокой температуре.

Наличие дополнительного барьера на поверхности, препятствующего испарению атомов из окисла, приводит, как наблюдалось в экспериментах, к изменению потоков диффундирующих атомов. Распределение концентрации и потоков диффундирующих атомов, а также среднее время пребывания атома в сборнике в этом случае существенно зависит от вероятности испарения атома с поверхности. Для иллюстрации этого решим уравнение диффузии с граничными условиями, учитывающими наличие барьера на поверхности. Ограничимся рассмотрением установившегося распределения концентрации $\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = 0$ (в наших экспериментах изменение потока эмиттируемых из окисла атомов в промежутках между моментами внедрения незначительно):

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \lambda c + \nu = 0. \quad (1)$$

Здесь D - коэффициент диффузии, λ - константа радиоактивного распада, ν - плотность источников образования диффундирующих атомов, причем $\nu = \frac{J_0}{R}$ для $0 \leq x \leq R$ и $\nu = 0$ для $R < x < \infty$, где J_0 - плотность потока продуктов ядерных реакций, поступающих в сборник, а R - максимальная глубина внедрения в окисел.

Граничное условие сводится к равенству

$$-D \frac{\partial c(0, t)}{\partial x} = Wc(0, t),$$

где W - вероятность испарения атома с поверхности, отнесенная к единице времени и к единице площади, при концентрации вблизи поверхности 1 атом·см⁻³.

В этом случае распределение концентрации в области $0 \leq x \leq R$

$$c(x, t) = \frac{J_0}{2\lambda R} \left\{ 2 - \exp\left[\sqrt{\frac{\lambda}{D}}(x - R)\right] + \left[\frac{2W}{\sqrt{\lambda D} - W} - \frac{(\sqrt{\lambda D} + W)}{\sqrt{\lambda D} - W} \exp(-\sqrt{\frac{\lambda}{D}}R) \right] \exp(-\sqrt{\frac{\lambda}{D}}x) \right\} \quad (2)$$

отношение плотностей потоков эмиттируемых из сборника атомов и падающих

$$\frac{J(0, t)}{J_0} = \frac{W \left[1 - \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda}{D}}R\right) \right]}{\lambda R \left(1 - \frac{W}{\sqrt{\lambda D}} \right)}, \quad (3)$$

а среднее время пребывания вбитого атома в сборнике до его испарения

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{J_0}{J(0, t)} = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{\lambda R \left(1 - \frac{W}{\sqrt{\lambda D}} \right)}{W \left[1 - \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda}{D}}R\right) \right]}. \quad (4)$$

Из соотношения (3) видно, что с уменьшением W заметно снижается доля эмиттируемых обратно атомов, особенно короткоживущих.

В реальном случае, когда используется сборник из разнородных материалов (окисное соединение на поверхности металла), решение уравнения (1) более сложно. При этом, например, для эффективности эмиссии, определяемой отношением числа испущенных сборником атомов к числу внедренных, имеем:

$$\frac{J(0, t)}{J_0} = \frac{1}{2R} \sqrt{D_1/\lambda} \frac{\frac{K - \sqrt{D_2/D_1}}{K + \sqrt{D_2/D_1}} \exp\{\sqrt{\lambda/D_1}(R-2L)\} - \frac{\sqrt{\lambda D_1} - W}{\sqrt{\lambda D_1} + W} \exp\{\sqrt{\lambda/D_1}(R-2L)\} - \frac{2W \exp(-2\sqrt{\lambda/D_1}L)}{\sqrt{\lambda D_1} + W} + \frac{2W}{\sqrt{\lambda D_1} + W} [1 - \exp(-\sqrt{\lambda/D_1}R)]}{\frac{\sqrt{\lambda D_1} - W}{\sqrt{\lambda D_1} + W} - \frac{K - \sqrt{D_2/D_1}}{K + \sqrt{D_2/D_1}} \exp(-2\sqrt{\lambda/D_1}L)}$$

где L - толщина окисного слоя, нанесенного на металлическую основу, $D_1; D_2$ - коэффициенты диффузии в окисле и в металлической основе, K - коэффициент, определяющий скачок концентраций на границе окисла и металла

$$c(L, t) = Kc(L, t).$$

$x \rightarrow L; x \leq L \quad x \rightarrow L; x \geq L$

Результаты проведенных экспериментов показывают, что использование окисных соединений в качестве термоионизаторов в ионных источниках электромагнитных сепараторов "on line" с целью повышения эффективности ионизации и расширения, таким образом, возможностей для изучения различных элементов встречает определенные трудности. Эти трудности обуславливаются тем, что с увеличением термоэлектронной работы выхода ионизатора, необходимым для повышения эффективности ионизации, возрастает время, нужное для эмиссии из сборника внедренных в него продуктов ядерных реакций.

В заключение выражаем благодарность профессору Г.Н. Флерову и профессору Р. Бернасу за обсуждение результатов.

Л и т е р а т у р а

1. Proceedings of the International Conference on Electromagnetic Isotope Separators and Related Ion Accelerators and their Application to Physics, Aarhus, Denmark, 14-18 June, 1965. Nucl. Instr. and Methods. 38 (1965).
2. R. Klapisch, R. Bernas Nucl. Inst. and Methods. 38 (1965) 291.
3. I. Amarel, R. Bernas, J. Chaumont, R. Foucher, J. Jastrzebski, A. Johnson, R. Klapisch, J. Tellac. On line Mass Spectrometric Method for the Study of Short Lived Rb, Cs and Na Isotopes. The manuscript was presented at the International Symposium on "Why and How Should We Investigate Nuclides Far Off the Stability Line" Lysekil, Sweden, August 21-27, 1966.
4. Б. Амов. Препринт ОИЯИ, Р13-3020, Дубна 1966.
5. Н.И. Тарантин, В.В. Гордеев, А.В. Демьянов. Препринт ОИЯИ Р-2804, Дубна 1966.
6. Ф.Ф. Волькенштейн. "Электронная теория катализа на полупроводниках", Физматгиз, М. 1960 г.

Рукопись поступила в издательский отдел
14 ноября 1966 г.

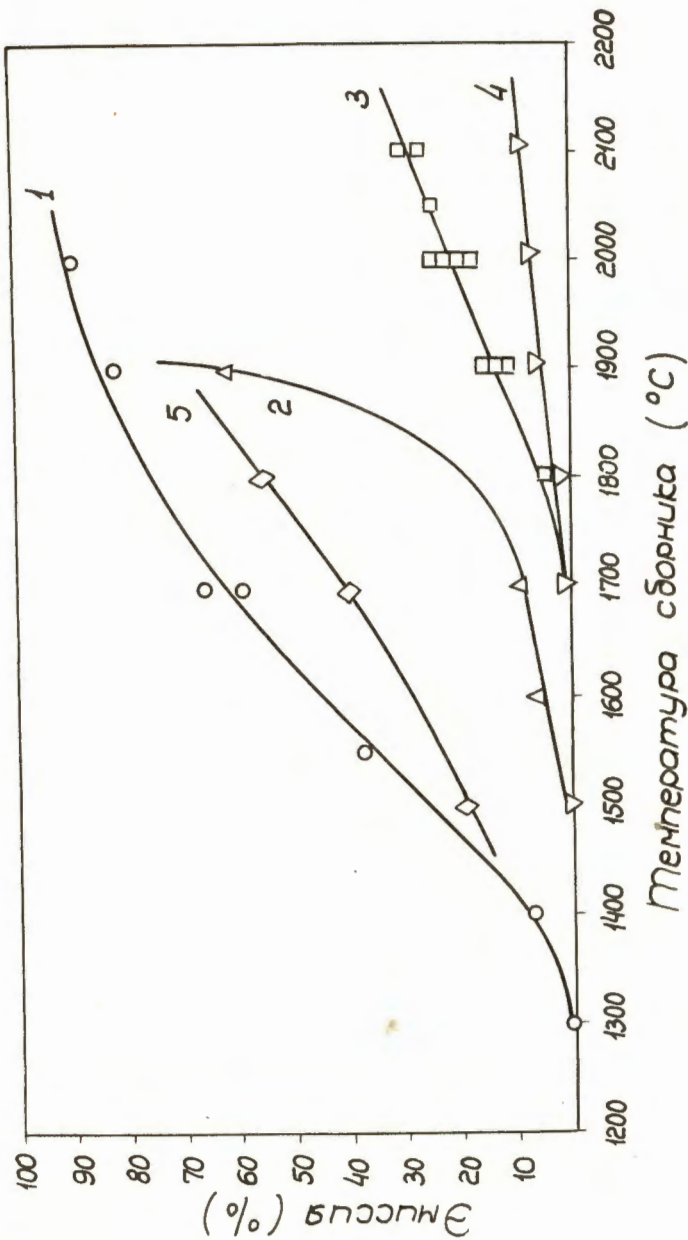


Рис. 1. Эмиссия диспрозия (кривые 1-4) и полония (кривая 5) из сборников, изготовленных из следующих материалов: 1 - Mo, 2 - Ta (95%) + Nb (5%), 3 - $V_2O_5 + Y_2O_3$ и $V_2O_5 + ZrO_2$ на основе из Mo, 4 - $V_2O_5 + ZrO_2$ на основе из Ta (95%) + Nb (5%), 5 - $V_2O_5 + Y_2O_3$ на основе из Mo.

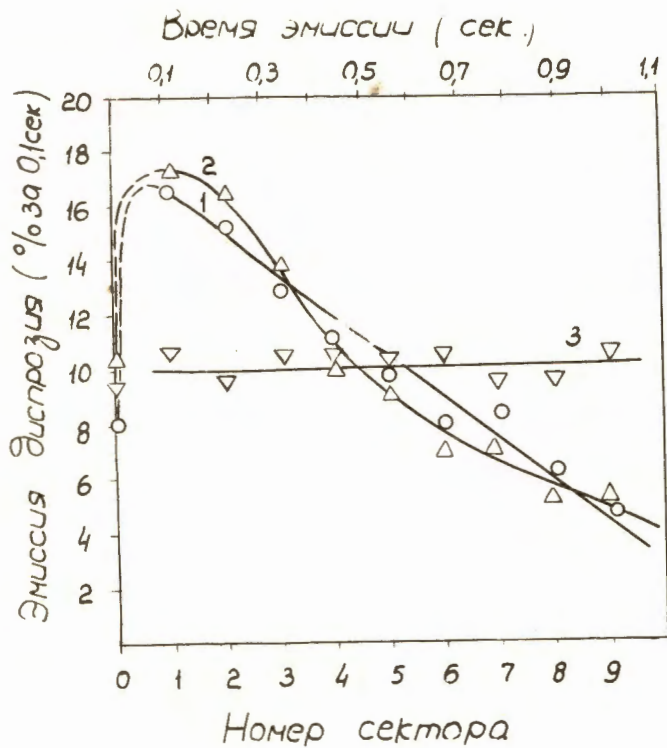


Рис. 2. Эмиссия диспрозия в зависимости от времени из сборников, изготовленных из следующих материалов: 1. Mo ($t=1900^{\circ}\text{C}$), 2. Ta(95%) + Nb(5%) ($t=1900^{\circ}\text{C}$), 3. $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ на основе из Mo ($t=2000^{\circ}\text{C}$).