



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

P3-94-453

В.Н.Клочков, В.М.Назаров,
В.Ф.Переседов, В.П.Чинаева

АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ АЛЮМИНИЯ
ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

1994

Активационный анализ алюминия особой чистоты

Методом нейтронного активационного анализа на реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ определялось содержание микропримесей в образцах алюминия особой чистоты, полученного методом зонной плавки. В образцах АОЧ обнаружено около 25 элементов, их концентрации лежат в интервале 10^{-4} — 10^{-9} весовых %. Также получены оценки степени очистки для примесных элементов, которые лежат в интервале от 1 до 10^4 .

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1994

Перевод автора

Klochkov V.N. et al.

P3-94-453

Activation Analysis of High Purity Aluminium

The content of microimpurities in superclean aluminium obtained by the melting zone method was determined by activation analysis at the IBR-2 reactor at the FLNP. Nearly of 25 elements were determined with their concentrations as lying within the 10^{-4} — 10^{-9} weight %. Estimates of cleaning degree for impurity elements within the 1 up to 10^4 have been obtained.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Введение

Алюминий особой чистоты (АОЧ) широко используется в производстве полупроводниковой техники. Требования на содержание микропримесей в используемом для этих целей АОЧ высоки. Например, для АОЧ марки А999 их суммарное содержание не должно превышать 0.001 %. Надежный контроль качества АОЧ важен как на стадии отладки технологии производства, так и в процессе производства. Косвенные методы определения суммарного количества примесей в настоящее время не удовлетворяют потребителей. Им важно знать элементный состав микропримесей (20-35 элементов) и их концентрации на уровне 10^{-4} - 10^{-7} весовых процентов.

Используя нейтронно-активационный анализ (НАА), можно определять количественный состав микропримесей некоторых элементов в этом интервале концентраций, а для ряда элементов и при более низких концентрациях. При использовании НАА концентрации примесей определяются для всего объема образца, чем ослабляется влияние на конечный результат возможных поверхностных загрязнений образцов.

Методика НАА

Анализ АОЧ на реакторе ИБР-2 осложняется тем, что кроме тепловых и резонансных нейтронов в спектре присутствует значительная компонента быстрых нейтронов. Образующийся в $Al^{27}(n,\alpha)$ -реакции Na^{24} с периодом полураспада равным 15 часам создаёт существенный комптоновский фон, что не позволяет вести анализ по короткоживущим изотопам и снижает чувствительность анализа по изотопам, активирующимся на тепловых и резонансных нейтронах и имеющим периоды полураспада от 3 до 7 суток. С другой стороны, наличие в спектре быстрых нейтронов позволяет довольно часто успешно идентифицировать и определять концентрации элементов, радионуклиды которых имеют большие периоды полураспада и активируются за счёт реакций на быстрых нейтронах: (n,p) , (n,α) , (n,p') . В частности, в этой работе по реакции $Ni^{58}(n,p)Co^{58}$ определялся важный элемент Ni. Таким образом, наличие в спектре реактора быстрых нейтронов приводит как к негативным, так и к позитивным последствиям. С этим приходится мириться.

После распада Na^{24} фон, снижающий чувствительность анализа по долгоживущим нуклидам, определяется в основном Sc^{46} , который с избытком активируется тепловыми нейтронами и имеет большой период полураспада - 84 дня. Улучшить условия для анализа других элементов при наличии такого источника избыточного фона можно, если исключить из спектра нейтронов тепловые нейтроны и использовать для активации образцов АОЧ резонансные и быстрые нейтроны. В этом случае фон от Sc^{46} можно подавить в N раз, где $N=1+(\sigma_{0,Sc}\phi_{th}/I_{0,Sc}\phi_{epi})\approx 20$.

СОСЛАВЕНСКИЙ ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
БИБЛИОТЕКА

Здесь σ_0 и I_0 - сечение активации на тепловых нейтронах и резонансный интеграл, ϕ_{th} и ϕ_{epi} - величины потоков тепловых и резонансных нейтронов.

Поэтому образцы алюминия облучались в облучательном канале ИБР-2, экранированном гадолинием от тепловых нейтронов. Использование гадолиниевого экрана позволяет дополнительно по сравнению с кадмиевым экраном снизить пределы обнаружения по некоторым элементам. Это связано с тем, что Gd в отличие от Cd эффективно поглощает резонансные нейтроны с энергиями, большими 0.55 эВ. Энергетическая зависимость для спектра резонансных нейтронов при экранировании облучательного канала Gd отличается от обычного вида $1/E^{1+\alpha}$ и имеет вид $(1/E^{1+\alpha})\exp(-2.37/\sqrt{E})$. Это позволяет значительно снизить активацию элементов с малыми отношениями I_0/σ_0 без существенного снижения активации многих элементов с большими отношениями I_0/σ_0 и эффективными энергиями резонансов, лежащими выше 10 эВ, где поглощение резонансных нейтронов гадолинием значительно меньше.

Чтобы обеспечить высокую чувствительность анализа, образцы облучались долго, около 10 суток, гамма-спектрометрия каждого образца длилась от 2 до 10 часов. В качестве относительного стандарта (эталоны) использовался стандарт МАГАТЭ - SDM весом 0.2 грамма, содержащий набор из 35 элементов с известными концентрациями.

Веса алюминиевых образцов (18 штук), изготовленных в виде цилиндров диаметром 17 и толщиной 3 мм, были равны 3 граммам. Для контроля за содержанием примесей в чистой зоне алюминиевого слитка длиной 700 мм, полученного методом зонной плавки, 17 образцов были вырезаны из различных участков чистой зоны слитка (готовая продукция) с шагом 50 и 100 мм. Один образец (AL9) был вырезан из заведомо грязной зоны слитка (из заготовки для плавки) и использовался для получения оценок степени очистки алюминия по разным химическим элементам в процессе зонной плавки.

Перед облучением образцы протравливались 40 минут в "царской водке", составленной из кислот особой чистоты, и заворачивались в алюминиевую фольгу. При этом стравливался поверхностный слой около 50 микрон. Для очистки от возникающих при облучении поверхностных загрязнений после облучения образцы протравливались в "царской водке" повторно.

Измерения проводились на Ge(Li)-детекторе с рабочим объемом 50 см³, с энергетическим разрешением около 3кэВ по линии 1332.4 кэВ Co^{60} . При измерении эффективности детектора использовались стандартные гамма-источники - ОСГИ и приготовленные в РХЛ ЛЯП изотопы Ba^{133} и Eu^{152} . Гамма-спектры обрабатывались на IBM-PC по программам ACTIV и CUL

Таблица 1. Концентрации элементов в АОЧ (ppm)

	AL1	AL2	AL3	AL4	AL5	AL6	AL7	AL8	AL9
Sc	9.9E-2 7.4	8.7E-2 7.4	8.3E-2 6.9	7.2E-2 7.3	9.0E-2 7.1	8.8E-2 7.4	9.1E-2 7.4	9.4E-2 7.4	7.6E-2 7.4
Cr	2.0E-1 13.7	1.8E-1 12.6	1.7E-1 13.0	1.6E-1 12.7	1.5E-1 17.0	1.6E-1 12.6	1.6E-1 12.7	1.5E-1 14.2	<1.0-1 <1.0-1
Fe	1.8E-0 18.0	<1.7-1 18.0	6.8E-1 20.0	6.5E-1 16.0	2.5E-0 18.0	1.7E-0 18.1	1.1E-0 18.0	2.5E-0 17.6	1.1E+1 17.0
Co	5.7E-3 14.8	2.5E-3 18.0	2.0E-3 16.6	2.1E-3 16.6	1.4E-3 15.8	2.9E-3 15.3	5.1E-3 15.5	6.3E-3 15.5	8.7E-3 17.3
Ni	<1.6-3 40.3	<2.4-3 40.3	2.2E-3 40.3	<1.4-3 40.3	<2.1-3 40.3	<2.8-3 40.3	<3.0-3 40.3	7.5E-3 14.0	6.6E-2 8.1
Zn	6.4E-2 26.0	<6.4-3 26.0	<4.0-3 26.0	3.8E-2 9.4	3.4E-3 95.0	4.2E-2 31.4	3.9E-2 30.2	5.4E-3 70.0	8.3E-1 7.2
Rb	<1.4-3 40.3	<1.0-3 40.3	<1.5-3 40.3	<1.3-3 40.3	<2.3-3 40.3	<1.9-3 40.3	<1.6-3 40.3	<2.4-3 40.3	<6.1-3 40.3
Mo	2.4E-2 18.0	2.7E-2 18.6	1.9E-2 19.0	2.3E-2 18.0	2.1E-2 19.6	2.1E-2 21.0	1.5E-2 22.8	1.9E-2 22.5	5.8E-2 18.6
Ag	3.0E-3 47.7	5.3E-4 75.0	<4.0-4 40.8	1.0E-3 40.8	<3.0-4 22.4	4.6E-3 22.4	<2.8-4 47.0	3.2E-3 20.0	1.4E-2 20.0
Sn	<6.0-3 48.4	9.0E-3 48.4	7.1E-3 33.0	1.1E-2 37.5	<5.3-3 37.5	1.9E-2 40.0	<5.0-3 40.0	<4.5-3 42.7	6.5E-2 42.7
Sb	4.0E-4 17.0	3.0E-4 18.0	2.2E-4 18.6	2.5E-4 20.5	2.0E-4 18.0	2.6E-4 17.4	3.2E-4 18.0	4.4E-4 41.5	1.7E-3 16.8
Cs	<6.0-5 22.7	<8.0-5 22.7	<1.3-4 22.7	<1.5-4 22.7	<9.0-5 22.7	<1.1-4 22.7	<1.2-4 22.7	<1.4-4 22.7	1.2E-1 22.7
La	<1.6-2 25.0	<1.1-2 25.0	<1.0-2 25.0	<1.3-2 25.0	<1.2-2 25.0	<1.3-2 25.0	<1.5-2 25.0	<1.7-2 25.0	2.5E-1 25.0
Ce	<2.4-3 8.5	<2.1-3 8.5	<3.1-3 8.5	<3.8-3 8.5	5.9E-3 20.9	5.8E-3 24.1	<2.0-3 8.5	<2.5-3 8.5	1.30E-0 8.5
Nd	<2.8-2 17.0	<2.2-2 17.0	<1.6-2 17.0	<2.3-2 17.0	<1.5-2 17.0	<2.4-2 17.0	<2.6-2 17.0	<3.0-2 17.0	3.7E-1 17.0
Sm	<2.3-4 15.8	<2.1-4 15.8	<1.9-4 15.8	<2.5-4 15.8	1.6E-4 36.8	<2.0-4 36.8	<2.2-4 36.8	9.7E-5 70.6	3.4E-2 15.8
Eu	<4.5-4 45.4	<3.6-4 45.4	<2.3-4 45.4	1.5E-4 45.4	<3.0-4 45.4	<3.6-4 45.4	<4.8-4 45.4	1.2E-4 53.7	<7.1-4 45.4
Gd	<1.2-3 46.5	<2.1-3 46.5	<1.9-3 46.5	<2.5-3 46.5	<1.6-3 46.5	<1.3-3 46.5	<1.8-3 46.5	1.7E-3 46.5	<6.6-2 46.5
Tb	5.3E-5 15.1	<4.0-5 15.1	9.7E-5 19.7	3.0E-4 11.0	9.5E-5 21.0	4.8E-5 22.2	9.2E-5 15.8	1.6E-4 18.0	5.4E-3 15.8
Lu	6.6E-5 61.8	3.1E-5 54.0	4.2E-5 40.0	1.2E-4 21.8	6.7E-5 26.0	6.0E-5 31.1	8.7E-5 44.2	1.1E-4 24.0	4.2E-1 16.0
Hf	9.7E-4 10.6	1.1E-3 18.2	1.3E-3 17.5	1.1E-3 18.2	8.5E-4 20.0	7.6E-4 18.0	1.1E-3 20.0	8.7E-4 21.0	1.1E-2 20.2
Ta	<4.4-5 28.0	5.4E-4 28.0	3.3E-4 31.0	4.6E-4 25.8	<2.6-5 25.8	<3.3-5 25.8	<4.0-5 25.8	<5.0-5 25.8	<2.7-4 25.8
W	<2.0-2 22.0	6.1E-2 22.0	1.7E-2 51.0	<3.0-2 51.0	<2.5-2 51.0	<3.6-2 51.0	<2.7-2 51.0	<3.0-2 51.0	<8.1-2 51.0
Au	<2.8-5 40.5	<3.2-5 40.5	1.4E-5 40.5	<2.1-5 40.5	<2.5-5 40.5	<3.0-5 40.5	<1.9-5 40.5	<2.8-5 40.5	<1.7-4 40.5
Th	<5.8-5 15.8	<4.0-5 15.8	<6.3-5 15.8	<7.5-5 15.8	7.9E-4 19.4	2.1E-4 19.4	<6.7-5 19.4	<6.0-5 19.4	1.5E-1 12.4
U	<5.6-4 16.1	<7.2-4 16.1	<8.9-4 16.1	<1.1-3 16.1	<6.8-4 16.1	<5.4-4 16.1	<8.1-4 16.1	<8.6-4 16.1	1.1E-2 16.1

Таблица 1 (продолжение)

	AL10	AL11	AL12	AL13	AL14	AL15	AL16	AL17	AL18
Sc	8.0E-2 7.6	8.2E-2 7.3	8.3E-2 7.8	7.7E-2 7.5	7.8E-2 7.3	7.9E-2 7.4	8.0E-2 7.4	8.5E-2 7.1	7.6E-2 7.0
Cr	3.8E-2 19.4	4.7E-2 17.0	4.4E-2 17.2	3.0E-2 19.7	4.2E-2 21.0	1.4E-1 16.4	1.6E-1 16.4	1.6E-1 16.6	1.2E-1 16.4
Fe	<2.0-1 44.0	6.5E-1 44.0	5.8E-1 23.4	<2.6-1 17.6	1.3E-0 17.6	<1.4-1	<1.0-1	<1.3-1	<2.3-1
Co	8.0E-4 30.0	1.7E-3 16.0	1.3E-3 15.5	4.3E-3 15.8	2.7E-3 16.3	3.3E-4 34.4	1.6E-3 16.8	8.6E-4 30.0	8.8E-3 15.8
NI	<2.7-3	<2.3-3	5.0E-3 31.8	<1.9-3	<2.9-3	<1.8-3	<1.6-3	<1.5-3	<2.5-3
Zn	2.6E-1 21.6	<6.0-3 15.0	1.7E-1 31.8	1.2E-2 31.8	<7.2-3	<8.1-3	3.8E-1 20.0	1.0E-0 16.1	1.0E-1 20.0
Rb	3.7E-3 40.0	<1.3-3	<1.0-3	<1.6-3	<2.1-3	<1.5-3	<9.0-4	<1.1-3	<1.8-3
Mo	<3.4-3	<3.5-3	<2.8-3	<3.0-3	<4.2-3	2.0E-2 19.5	1.9E-2 21.0	1.5E-2 18.0	9.2E-3 36.0
Ag	<2.8-4	3.0E-3 56.0	<4.3-4	2.6E-4 48.4	<3.5-4	<4.0-4	9.0E-3 20.5	<2.0-4	<2.5-4
Sn	<8.0-3 40.0	8.6E-3 40.0	<6.0-3	<4.2-3	<5.0-3	<7.0-3	<5.8-3	<6.7-3	<8.3-3
Sb	<4.0-5 23.4	1.4E-4 21.0	2.1E-4 19.2	2.2E-4 74.0	1.6E-4	<5.5-5	1.6E-4 21.2	8.0E-5 65.0	3.1E-4 20.5
Cs	<1.6-4	<1.3-4	<9.0-5	<1.0-4	<1.7-4	<1.5-4	<1.1-4	<7.0-5	<1.2-4
La	<8.0-3	<1.0-2	<1.4-2	<1.5-2	<1.3-2	<9.0-3	<1.0-2	<7.0-3	<1.5-2
Ce	<3.0-3	<2.7-3	<2.0-3	<2.6-3	<3.1-3	<1.8-3	<1.9-3	<2.4-3	<2.7-3
Nd	<2.0-2	<1.0-2	<1.4-2	<1.6-2	<1.1-2	<2.2-2	<1.5-2	<1.4-2	<2.6-2
Sm	<1.6-4	<2.0-4	<2.5-4	<1.9-4	2.4E-4 20.5	<2.0-4	<1.4-4	<2.1-4	1.6E-4 22.6
Eu	<3.0-4	<1.9-4	<2.4-4	<3.1-4	<2.2-4	<3.0-4	<1.8-4	<1.4-4	<3.0-4
Gd	<1.6-3	<2.0-3	<1.7-3	<1.2-3	<2.1-3	<2.4-3	3.1E-3 25.0	<1.9-3	<1.4-3
Tb	3.0E-4 20.5	<3.5-5 30.8	5.7E-5 22.0	5.0E-5 17.5	1.9E-4	<3.0-5	1.1E-4 19.4	4.8E-5 28.0	1.1E-4 17.7
Lu	<3.0-5 89.0	1.9E-5 56.0	2.5E-5 34.0	3.9E-5 20.0	9.9E-5 21.5	1.3E-4 34.0	6.7E-5 30.0	5.6E-5 30.0	1.4E-4 28.0
Hf	1.6E-3 19.0	1.4E-3 17.1	1.3E-3 17.5	1.0E-3 20.0	8.5E-4 20.5	1.1E-3 18.0	1.0E-3 17.5	8.6E-4 18.0	6.0E-4 24.0
Ta	1.1E-4 42.0	<2.1-5 30.1	4.7E-5	<3.1-5	<2.5-5	<3.0-5	<2.8-5	<2.0-5	<3.8-5
W	<2.5-2	<1.8-2	<3.2-2	2.1E-1 30.3	<1.5-2	1.1E-1 57.5	<2.6-2	7.0E-2 43.6	<4.0-2
Au	9.7E-6 57.5	8.0E-6 60.7	<2.8-5	<1.9-5	<2.0-5	<1.0-5	<1.5-5	<3.0-5	<2.2-5
Th	<5.0-5	<4.1-5	<6.3-5	<4.8-5	<5.9-5	<4.0-5	<7.2-5	<5.5-5	<7.7-5
U	<8.0-4	<5.6-4	<7.4-4	<1.0-3	<1.3-3	<7.3-4	<6.8-4	<9.0-4	<8.1-4

Таблица 2. Интервалы концентраций и соответствующие им группы элементов в образцах АОЧ

Интервал концентраций(в ppb)	Группа элементов
10 ⁻² -10 ⁻¹	Au Lu
10 ⁻¹ -1	Cs Tb Eu Sm Sb Ta Th U
1.0 - 10	Hf Gd Co Ag Rb Ni Ce
10 - 100	Sn La Mo Nd W Sc
> 100	Cr Zn Fe

Таблица 3. Интервалы значений степени очистки АОЧ и соответствующие им группы элементов

Степень очистки	Группа элементов
10 ³ -10 ⁴	Cs Lu
10 ² -10 ³	Ce Sm Th
10 ¹ -10 ²	Hf Ni U Au Nd La Gd Tb
1 - 10	Sc Cr Ta W Rb Co Mo Ag Zn Eu Sn Sb Fe

Таблица 4. Усреднённые концентрации элементов (ppb), интервалы концентраций (ppb) и значения степени очистки АОЧ по элементам

Нуклид	Средняя концентр.	Интервал концентр.	Интервал концентр.	Степень очистки	I_o/σ_o	$E_{рез, эфф.}$
Sc46	84	72-100	55-70	≈1	0.55	5130
Cr51	120	30-200	55-190	≈1	0.53	7530
Fe59	1300	580-2500	1500-4000	8.4	1.3	637
Co60	3.0	0.33-6.3	4-12	3	2.02	136
Ni	4.9	2.2-7.5	-	13.5	(n,p)	
Zn65	180	3.4-1000	<(90-450)	4.6	1.96	2560
Rb86	3.7	3.7	-	1.7	14.8	839
Mo99	19	9.2-27	1-15	3	53.1	241
Ag110m	3.1	0.26-9	1-2	4.4	17.7	6.08
Sn117m	11	7-19	-	6	49.0	128
Sb124	0.25	0.08-0.5	1-16	7	28.8	74.2
Cs134	<0.1	<0.1	-	1030	18.5	9.27
La140	<12	<12	3-45	20.5	1.32	76
Ce141	5.9	5.9	2-10	214	0.84	7200
Nd147	<20	<20	10-70	19	2.0	874
Sm153	0.14	0.06-0.2	0.1-0.2	238	14.4	8.53
Eu152	0.14	0.1-0.15	<(0.5-1)	5.1	0.6	5.8
Gd153	2.4	1.7-3.1	0.1-0.8	27.5	2.73	48.2
Tb160	0.12	0.05-0.3	0.3-0.2	45	17.9	18.1
Lu177	0.07	0.02-0.1	-	5830	0.57	16.1
Hf181	1.0	0.76-1.6	1-7	10.7	2.52	115
Ta182	0.3	0.05-0.5	7-11	≈1	33.0	10.4
W187	73	17-110	-	≈1	13.7	20.5
Au198	0.01	0.01-0.02	0.006-0.03	15.5	15.7	5.65
Th232→	0.5	0.2-0.8	0.1-1	306	12.0	54.4
Pa233						
U238→	<0.75	<0.75	0.1-0.5	14.9	102	16.9
Np239						

Пояснения к таблице. В первом столбце приведены изотопы, по которым осуществлялся анализ. Во втором столбце даны усреднённые концентрации или пределы обнаружения элементов (не нуклидов). В третьем и четвертом столбцах даны интервалы концентраций элементов для этой работы и для сравнения результаты работы./1/. В шестом и седьмом столбцах приведены отношения резонансных интегралов к сечениям активации на тепловых нейтронах и эффективные энергии резонансов (в эВ) для указанных изотопов.

В таблице 1 представлены результаты анализа - концентрации элементов в 18 образцах. Концентрации даны в десятичном представлении в единицах ppm. В таблице приведены значения как реальных измеренных концентраций, так и пределов обнаружения для элементов, обнаруженных в грязной зоне слитка (образец AL9) и не обнаруженных в чистой зоне слитка. Пределы обнаружения получены на основе критерия $3\sqrt{N_{\phi}}$ и даны в таблице также в десятичном представлении, но без буквы E. Под значениями концентраций в таблице приведены их относительные погрешности в процентах.

В таблице 2 эти данные представлены в обобщённом виде: элементы в группах расположены в порядке роста их концентраций (концентрации усреднялись по всем образцам из чистой зоны слитка) в пределах указанного интервала концентраций. Для реальных концентраций символы даны обычным шрифтом, для пределов обнаружения - курсивом. Как видно из таблицы 2, качество исследовавшегося алюминия хорошее (концентрации примесей малы).

Степень очистки АОЧ определяется как отношение концентрации элемента в грязной зоне слитка к его концентрации в чистой зоне слитка. В таблице 3 представлены интервалы значений для степени очистки и соответствующие им группы элементов, расположенных в порядке роста степени очистки. Как видно из таблицы, по ряду элементов степень очистки высока (10-100, 100-1000 и выше). Но для некоторых элементов она невелика (1-10), поэтому примеси этих элементов могут быть основными загрязнителями готовой продукции, если по каким-либо причинам их концентрации в исходном сырье окажутся выше допустимых.

В заключение отметим, что реактор ИБР-2 предоставляет хорошие возможности для использования облучательных каналов с целью изучения материалов высокой чистоты, поскольку высокие плотности всех компонент спектра нейтронов позволяют проводить анализ таких образцов с высокой чувствительностью, о чём можно судить по результатам, приведённым в таблице 4. В ней представлены усреднённые для каждого элемента по всем образцам из чистой зоны слитка концентрации, пределы обнаружения, интервалы концентраций для элементов и значения величины степени очистки по элементам.

Литература

1. Ю.И.Беляков, В.М.Назаров и др. "Использование резонансных нейтронов для анализа алюминия особой чистоты", препринт ОИЯИ 18-88-204, Дубна, 1988.

Рукопись поступила в издательский отдел
24 ноября 1994 года.