

Ба 131 713

ЭК

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.И.ЛЕНИНА

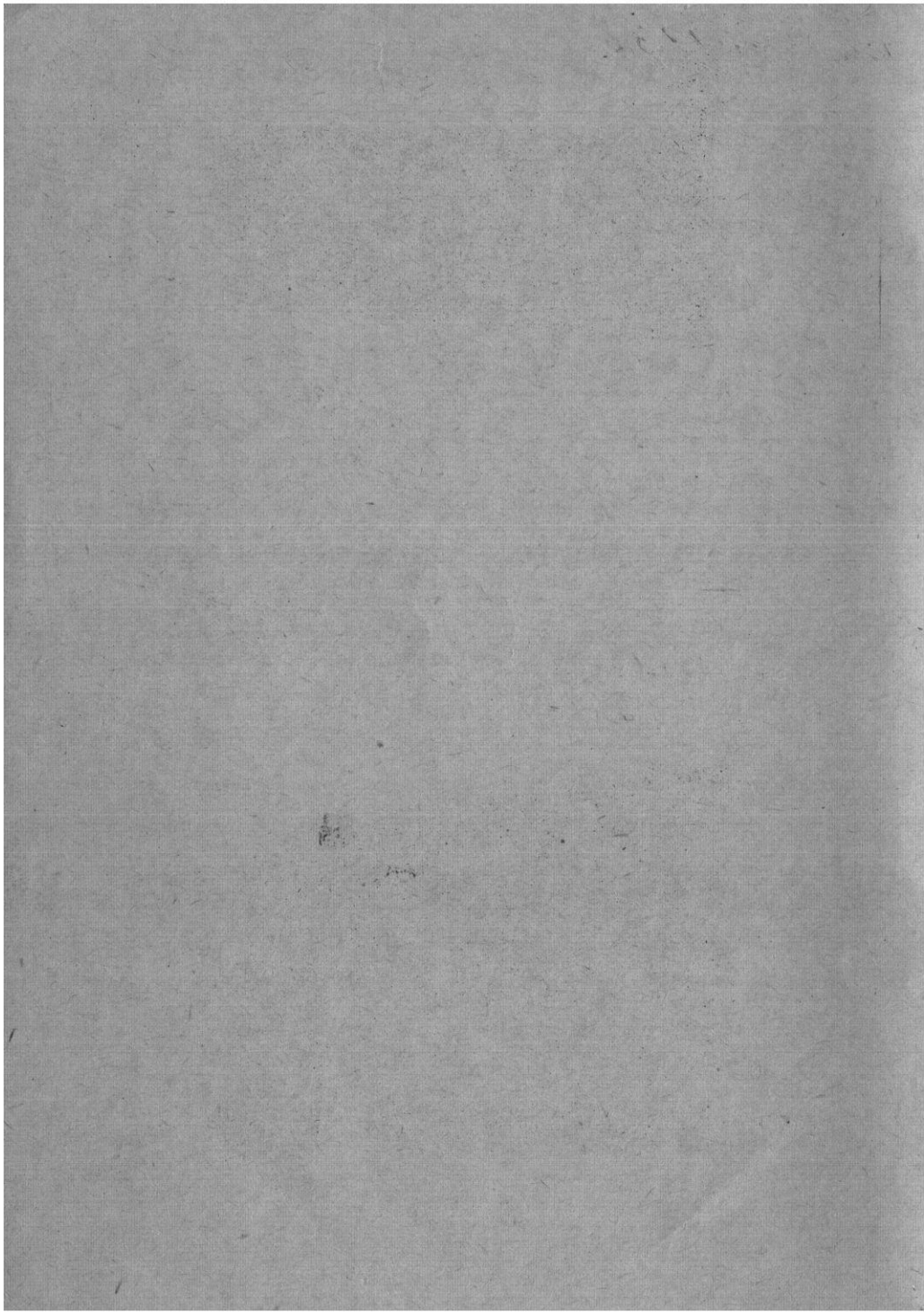
Юрий Федорович Симахин

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ ( $n, \alpha$ ) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
КОНЦЕНТРАЦИИ БОРА И ЛИТИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

(О1.04.16 - физика атомного ядра и космических лучей)

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Минск - 1973 г.



Ба 131713бр.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.И.ЛЕНИНА

Юрий Федорович Симяхин

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ ( $n, \alpha$ ) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
КОНЦЕНТРАЦИИ БОРА И ЛИТИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

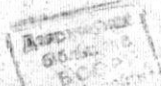
(01.04.16 - физика атомного ядра и космических лучей)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Бел. 2005

Минск - 1973 г.



0005

Работа выполнена в лаборатории активационного анализа чистых и сверхчистых материалов Института ядерной физики АН УзССР

Научные руководители: член-корреспондент АН БССР, доктор физико-математических наук, профессор Е.М.ЛОБАНОВ,  
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Б.П.ЗВЕРЕВ

Официальные оппоненты:

1. Доктор физико-математических наук, профессор Н.А.ВЛАСОВ (Ордена Ленина Институт атомной энергии им. И.В.Курчатова)
2. Кандидат физико-математических наук ЛЮЦКО А.М. (Белгосуниверситет)

Ведущее научно-исследовательское учреждение - Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (ГИРЕДМЕТ)

Автореферат разослан "13" декабря 1973г.  
Защита состоится "22" января 1974г.

в 10 часов на заседании Совета по присуждению ученых степеней по физико-математическим наукам (физика) Белорусского Ордена Трудового Красного Знамени Государственного университета им. В.И.Ленина (г.Минск, Главный корпус, комната 206).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Ваши отзывы и замечания на автореферат просим высылать по адресу: г.Минск, 220080, Университетский городок, Белгос-университет.

Ученый секретарь Совета

М.П.Халиманович

## ВВЕДЕНИЕ

Поведение и свойства материалов, используемых в самых различных областях науки и техники, во многом определяются составом находящихся в них примесей. Важное место среди них принадлежит примесям лития и бора. Они являются одними из основных примесных элементов в полупроводниковой технике. Литий, например, используется для компенсации электрически активных примесей в германии и кремнии при производстве полупроводниковых детекторов; бор — для легирования и создания  $p-n$  переходов в полупроводниковых приборах. Бор является основным примесным элементом при изготовлении электролюми-несцентных индикаторов на основе карбида кремния.

Незначительные примеси этих элементов оказывают существенное влияние на оптические, электрические, механические и другие свойства диэлектриков и металлов. Изменение, например, концентрации лития приводит к изменению оптических и упругих свойств монокристаллического кварца, особенно природного. В последнее время возрос интерес к этим элементам в связи с их использованием в ядерной и термоядерной технике, при промышленном изготовлении топлива ракетных двигателей, особотвердых и жаропрочных сплавов, качественных сталей, борсодержащих бензинов, термостойких продуктов полимеризации. Как сами эти элементы, так и их изотопный состав интересуют специалистов в области биохимии, геологии, сельского хозяйства.

Повышение чувствительности и точности определения содержания лития и бора дает возможность глубже проникнуть в суть происходящих явлений, объяснить до сих пор непонятные свойства,

создать новые, обладающие ценными качествами материалы. Арсенал аналитических средств в последнее время значительно расширился, однако анализ лития и бора остается трудной задачей, поэтому поиски более чувствительных, более удобных методов анализа лития и бора в различных материалах продолжают.

## I. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Существующие методы анализа веществ можно разделить на несколько групп: химико-аналитические; спектральные; нейтронно-активационные; методы, основанные на активации элементов заряженными частицами; гамма-активационные; анализ с использованием непосредственно продуктов ядерных реакций.

Для анализа лития и бора в настоящее время используются в основном химико-аналитические и спектральные методы, имеющие чувствительность  $10^{-3} + 10^{-4}\%$ . Основным недостатком является их многообразие - каждый пригоден для анализа бора или лития в одной или нескольких основах. Масс-спектральные и химико-спектральные методы имеют более высокую чувствительность, но разработаны лишь для небольшого числа чистых материалов и требуют применения сложного и громоздкого оборудования.

Применение таких методов, как нейтронно- и гамма-активационный, весьма затруднено из-за отсутствия у лития и бора изотопов с удобными для анализа ядерными характеристиками. Методы, основанные на активации элементов заряженными частицами и имеющие чувствительность  $10^{-5}\%$  бора, разработаны пока только для чистого кремния. Разработанные до настоящего времени методы анализа с использованием непосредственно продуктов ядерных реакций с тепловыми нейтронами малочувствительны и требуют хорошо отфильтрованного пучка тепловых нейтронов.

Перечисленные выше методы требуют применения эталона из того же самого материала, как и основа. Кроме того, в результате анализа образец оказывается разрушенным.

Для решения многих конкретных задач необходим такой метод, который позволил бы определять содержание лития и бора

в образцах с любой основой, с хорошей чувствительностью, чисто инструментальным методом с сохранением образцов для последующих анализов или других исследований. Во многих случаях оказывается трудным подобрать соответствующий эталон, особенно в случае многокомпонентных веществ (например, минералы, горные породы), поэтому необходимо использовать удобную схему эталонирования. При контроле различных технологических процессов, при поиске полезных ископаемых требуется проведение массовых анализов с высокой чувствительностью, точностью и в короткие сроки.

Всеми этим требованиям может удовлетворить ядерно-физический метод, основанный на использовании ядерных реакций  $(n, \alpha)$  на тепловых нейтронах. Такой метод может получить широкое распространение ещё и потому, что источники тепловых нейтронов не являются проблемой в связи с постройкой в последние годы большого числа многоцелевых ядерных реакторов.

Настоящая работа была предпринята с целью разработки метода, удовлетворяющего указанным выше требованиям. Разработанный метод основан на регистрации продуктов ядерных реакций  $Li^6(n, \alpha)H^3$  и  $B^{10}(n, \alpha)Li^7$  с использованием горизонтального канала любого серийного реактора и имеет чувствительность при анализе твердых материалов до  $10^{-5}$  вес. %.

## II. АППАРАТУРА ДЛЯ СПЕКТРОМЕТРИИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

В результате реакций  $Li^6(n, \alpha)H^3$  и  $B^{10}(n, \alpha)Li^7$  на тепловых нейтронах образуются заряженные частицы сравнительно низкой энергии. Регистрировать их необходимо в процессе облучения образца в сильном поле сопутствующих излучений из канала реактора и заряженных частиц от реакций на быстрых нейтронах. В этих условиях к детектору должны предъявляться требования, которые кратко можно сформулировать следующим образом:

спектрометричность, необходимая при обработке результатов измерений;

высокая эффективность счета для увеличения чувствительности анализа;

способность работать в сильном поле сопутствующих излучений;

удобство при работе с большим количеством образцов.

Для регистрации заряженных частиц можно использовать неорганические сцинтилляторы, ионизационные камеры и полупроводниковые детекторы. Наиболее удобными, с учетом предъявляемых требований, является кристалл  $CsI(Tl)$  и ионизационная камера. Применение полупроводниковых детекторов большой площади (несколько  $см^2$ ) с тонкой чувствительной областью ( $\sim 50$  мкм) вызывает большие трудности при изготовлении, настройке и обслуживании, но не приводит к увеличению чувствительности.

Измерительная установка со сцинтилляционным кристаллом, предназначенная для регистрации тритонов, представляет собой вакуумную камеру, устанавливаемую в пучке нейтронов из горизонтального канала реактора. Геометрия расположения образца и кристалла такова, что в пучке находится только образец под углом в  $30^\circ$  к оси пучка, а кристалл расположен параллельно пучку на расстоянии 38 мм от его оси. Для исключения сильного  $\beta$ - $\gamma$ -фона кристалл  $CsI(Tl)$  вырезан в виде диска толщиной  $20 + 30$  мкм и диаметром 30 мм. Для уменьшения числа фоновых импульсов, обусловленных заряженными частицами, возникающими в реакциях нейтронов с веществом стенок камеры, сцинтиллятор защищен экранами из парафина, кадмия и олова. Такая геометрия расположения образца, детектора и защитных экранов позволила получить большую эффективность регистрации ( $\sim 10\%$ ) при низком фоне ( $\sim 5$  имп/сек.).

Сцинтилляционный детектор мало эффективен при регистрации  $\alpha$ -частиц от реакции  $B^{10}(n, \alpha)Li^7$ , так как в диапазоне энергий 1 - 1,5 Мэв наблюдается повышенный фон. В связи с этим была разработана импульсная ионизационная камера для работы непосредственно в пучке из канала реактора. Работа камеры непосредственно в пучке увеличивает эффективность регистрации  $\alpha$ -частиц, вылетающих из образца, но увеличивает и фон, обусловленный ядрами отдачи и продуктами реак-



ций  $(n, p)$ ,  $(n, t)$  и  $(n, \alpha)$  на быстрых нейтронах. Поэтому при разработке камеры большое внимание уделялось выбору материала электродов, размеров рабочего объема и наполняющего газа. Материалами для электродов выбраны вольфрам и олово, на которых не идут реакции с испусканием заряженных частиц. Кроме того, олово в твердом состоянии не окисляется. Рабочим газом служит смесь 99%  $Ar$  + 1%  $N_2$ .

Была изготовлена плоско-параллельная камера с сеткой, корпус которой выполнен из нержавеющей стали и имеет два соосных окна для пропускания пучка нейтронов, закрытых безборным стеклом. Сетка изготовлена из вольфрамовой проволоки диаметром 0,1 мм, а электроды из латуни, оклеенной оловянной фольгой. Конструкция обеспечивает ограничение рабочего объема камеры с помощью охранного электрода и изменения расстояния между электродами. Конструкция высоковольтного электрода позволяет производить последовательное измерение пяти образцов, что при массовых анализах значительно сокращает время, затрачиваемое на откачку и наполнение камеры рабочим газом.

Для передачи сигнала с собирающего электрода камеры к анализирующей аппаратуре был разработан предусилитель на полупроводниковых триодах со входным каскадом на отечественном полевом транзисторе с  $n$ -каналом. Входная емкость предусилителя вместе с камерой 12 пф, шум 20 экв, коэффициент усиления 1700. Такой предусилитель значительно упрощает настройку и обслуживание всей измерительной установки.

При малых содержаниях лития и бора скорость счета фоновых импульсов может значительно превышать скорость счета  $\alpha$ -частиц и тритонов, и выделить спектр последних можно лишь вычитанием фона из смешанного спектра. Методика вычитания фона основывается на том, что реакции  $Li^6(n, \alpha)H^3$  и  $B^{10}(n, \alpha)Li^7$  идут на тепловых нейтронах, а фон вызван реакциями на быстрых нейтронах. Снимая последовательно два спектра - смешанный спектр при полностью открытом пучке и спектр фона, когда в пучке отсутствуют только тепловые нейтроны, можно последующим вычитанием выделить спектр полезного сигнала.

Однако вычитание фона в таком простейшем варианте не пригодно, так как небольшие колебания мощности реактора во времени и при загрузках различных образцов в активную зону вызовут ощутимую ошибку в определении числа полезных частиц, особенно при малых содержаниях лития и бора. Для исключения этой ошибки применен метод модуляции пучка тепловых нейтронов. Последний с помощью прерывателя разрезается на импульсы равной длительности, остальная часть излучения из канала реактора остается неизменной. Механизм прерывателя через электронную схему связан с анализатором АИ-100-1, память которого разделена на две части по 50 каналов. При пропускании тепловых нейтронов в первые 50 каналов записывается смешанный спектр, при отсутствии в пучке тепловых нейтронов записывается спектр фона во вторые 50 каналов.

Прерыватель пучка представляет собой алюминиевый диск, укрепленный на оси синхронного двигателя и разделенный на 4 сектора, два из которых перекрыты кадмием толщиной 0,35 мм, два других - свинцовой фольгой для компенсации рассеяния кадмием быстрых нейтронов. В диске имеются щелевые отверстия для фотодатчиков, управляющих работой специально сконструированной схемы коммутации памяти анализатора, импульсы от которой поступают на основной вход АИ и схему деления памяти. Конструкция прерывателя и схемы коммутации исключает ошибку, связанную с конечным временем пересечения пучка нейтронов границей кадмия.

В случае, когда вид спектра не интересует измерителя, предусматривается применение пересчетных приборов вместо анализатора, что облегчает считывание и обработку результатов.

### III. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА И ЛИТИЯ

Ядра трития и  $\alpha$ -частицы в веществе образца имеют определенные пробеги, и в направлении детектора вылетают лишь те из них, которые образованы в тонком приповерхностном слое. Энергетический спектр зарегистрированных детектором частиц непрерывен и в нем нельзя выделить отдельных линий, принад-

лежащих разным частицам. Однако можно подсчитать число частиц одного вида, вылетающих за пределы образца и регистрируемых детектором. Расчет показал, что скорость счета таких частиц равна

$$n = \frac{N_i}{4} f \cdot \sigma \cdot \Phi_T (R - R_d) \cdot \eta, \quad (1)$$

где  $N_i$  - концентрация искомой примеси,  $\text{см}^{-3}$ ;  $f$  - распространенность изотопа;  $\sigma$  - сечение ядерной реакции,  $\text{см}^2$ ;  $\Phi_T$  - поток тепловых нейтронов,  $\text{н}/\text{см}^2\text{сек}$ ;  $R$  - пробег частиц в веществе образца с  $E = E_{\text{max}}$ ,  $\text{см}$ ;  $R_d$  - пробег с энергией, равной порогу дискриминации,  $E = E_d$ ;  $\eta$  - эффективность регистрации.

О п р е д е л е н и е л и т и я удобно производить путем регистрации тритонов сцинтилляционным кристаллом, а уровень дискриминации устанавливать равным  $E_d = 1,5$  Мэв, что соответствует  $E_\alpha = 2$  Мэв (из-за различий в конверсионной эффективности кристалла для тритонов и  $\alpha$ -частиц). В этом случае анализ проводится с большего объема образца, что увеличивает чувствительность. Применение для анализа лития ионизационной камеры приводит к потере чувствительности примерно на порядок.

Коэффициент  $\eta$  в (I) учитывает геометрию расположения образца и детектора, площадь образца и топографию пучка нейтронов. Математически всё это учесть трудно, поэтому определение лития проводилось относительным методом с помощью эталона. Для этого случая расчетная формула имеет вид:

$$N_{Li} = \frac{n_t}{n_{t_0}} \frac{(R_0 - R_{d_0})}{(R - R_d)} N_{Li_0} \cdot K, \quad (2)$$

где  $N_{Li}$  и  $N_{Li_0}$  - концентрации лития в образце и эталоне, соответственно,  $n_t$  и  $n_{t_0}$  - скорости счета тритонов от образца и эталона. Коэффициент  $K$  учитывает топографию нейтронного пучка.

Были сняты экспериментальные зависимости скорости счета от площади эталонов различной формы, но с одинаковой  $N_{Li_0}$ . Используя такие зависимости и имея всего один эталон, можно

определять  $N_{Li}$  в образцах любой площади и формы, учитывая, что  $K = \alpha(S_0)/\alpha(S)$ , где  $\alpha(S_0)$  - относительная скорость счета эталона с имеющейся площадью,  $\alpha(S)$  - то же для эталона с площадью, равной площади образца.

Эталоны в виде пластин любой формы и площади изготовлялись из эпоксидной смолы с добавлением известного количества раствора  $LiCl$  в глицерине.

О п р е д е л е н и е б о р а проводилось в ионизационной камере путем регистрации  $\alpha$ -частиц, так как энергия ядер лития-7 мала ( $E = 0,84$  Мэв) и приходится на энергетический интервал, где наблюдается повышенный фон. Дискриминация производится на уровне 1 Мэв. Для снижения уровня фона расстояние между сеткой и высоковольтным электродом устанавливается таким, чтобы в рабочем объеме полностью уложился только пробег  $\alpha$ -частиц с энергией 1,47 Мэв. При давлении 400 мм.рт.ст. это расстояние равно 14 мм, при этом толщина образца может быть до 3 мм.

В ионизационной камере измерения могут проводиться как относительным методом, так и абсолютным. В последнем случае расчетная формула имеет вид

$$N_B = \frac{4n_{\alpha} \cdot K'}{f \phi_T (R - R_d)}, \quad (3)$$

где  $n_{\alpha}$  - скорость счета  $\alpha$ -частиц. Для учета топографии нейтронного пучка снималась зависимость относительной скорости счета от площади эталонов и определялся коэффициент  $K'$  также, как и для лития.

Абсолютный метод определения бора приводит к необходимости знания потока тепловых нейтронов с учетом зависимости сечения реакции  $B^{10}(n, \alpha)Li^7$  от энергии нейтронов. Измерения потока проводились методом активации тонких фольг из  $Mn^{55}$ , ход сечения активации которого до энергий  $\sim 1$  эв подчиняется закону  $1/v$ . Область же энергий нейтронов выше  $\sim 0,4$  эв при применении кадмиевого модулятора не участвует в измерениях.

Показано, что обратное рассеяние частиц на веществе образца приводит к увеличению скорости их счета на доли процента, что несущественно, а эффект самоэкранирования нейтронов не окажет влияния на результаты при концентрациях бора  $\leq 6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

В расчетные формулы (1-3) входят величины пробегов  $\alpha$ -частиц и тритонов. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный и теоретический материал по пробегам заряженных частиц в различных веществах. Однако в интересующей нас области энергий  $\alpha$ -частиц 1 + 2 Мэв таких данных имеется очень мало. Поэтому были построены графики зависимостей пробегов  $\alpha$ -частиц и тритонов, вычисленных по экспериментальным значениям пробегов низкоэнергетических протонов, от атомного веса вещества для энергий 2,0 Мэв, 1,5 Мэв и 1,0 Мэв (для  $\alpha$ -частиц) и 2,73 Мэв и 1,5 Мэв (для тритонов). По этим графикам легко определить  $(R-R_d)$  для различных веществ с отклонениями, не превышающими 10% от имеющихся экспериментальных данных. В многокомпонентных веществах определение пробегов производится по значению среднего атомного веса, вычисляемого в использовании правила аддитивности Брегга.

На тепловых нейтронах протекает целый ряд реакций  $(n, p)$  и  $(n, \alpha)$ , однако мешающими являются лишь две из них. При определении лития в сцинтилляционной камере такой реакцией является  $K^{40}(n, p)_{Li}^{40}$ . Показано, что при концентрациях калия  $N_K \geq 1,2 \cdot 10^{21} N_{Li}$  необходимо вводить поправку, которая не превышает 10% от предельно малой концентрации лития.

При определении бора в ионизационной камере мешающей является реакция  $O^{17}(n, \alpha)C^{14}$ , в процессе которой вылетает  $\alpha$ -частица с энергией 1,42 Мэв. Поправка должна вводится при  $N_{O_2} \geq 5 \cdot 10^6 N_B$ .

В ряде образцов литий и бор присутствует одновременно. В этом случае предварительно определяется литий в сцинтилляционной камере, где бор не является мешающим элементом. Затем определяется общая скорость счета в ионизационной камере, а концентрация бора рассчитывается по формуле

$$N_B = \frac{4 n \sigma_{Li}}{\sigma_B \Phi_T (R-R_d)_B} - \frac{\sigma_{Li} (R-R_d)_{Li}}{\sigma_B (R-R_d)_B} \cdot N_{Li} \quad (4)$$

В некоторых образцах, например, в горных породах, может присутствовать уран. Вводить поправку на содержание урана трудно, из-за отсутствия данных по пробегаем осколков деления в различных веществах в области энергий  $1 \div 3$  Мэв. Однако оценка показала, что уран можно не учитывать при его содержаниях в породе  $< 0,1\%$ . Такая порода является уже урановой рудой со средним содержанием урана.

Чувствительность определения лития и бора (при подсчете числа полезных частиц методом вычитания фона) ограничивается статистическими флуктуациями числа импульсов в смешанном спектре и в спектре фона. Исходя из этого выведено соотношение для минимально определяемой концентрации примеси

$$N_{i_{\min}} = K \frac{\sqrt{\varphi_B}}{\varphi_T} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}, \quad (5)$$

где  $\varphi_T$  и  $\varphi_B$  - потоки тепловых и быстрых нейтронов,  $t$  - время измерения,  $K$  - зависит от эффективности регистрации, сечения реакции, пробегов частиц в веществе образца.

Основными путями увеличения чувствительности являются увеличение потока тепловых нейтронов и времени измерения. Увеличения чувствительности можно добиться также уменьшением доли быстрых нейтронов в пучке из канала реактора с помощью фильтров тепловых нейтронов. Было проведено сравнение эффективностей различных фильтров. Лучшие результаты показал кварцевый монокристаллический фильтр. Чувствительность при этом возрастает слабо (на 20%), однако значительно уменьшается нагрузка анализирующей аппаратуры и анализ можно проводить более длительное время, что также увеличивает чувствительность.

- При определении лития основная ошибка при измерениях вносится статистическими флуктуациями числа частиц и составляет при средних содержаниях  $\sim 10\%$ . При определении бора ошибка больше, из-за неточности знания пробегов  $\alpha$ -частиц и составляет  $\sim 15\%$ .

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
БОРА И ЛИТИЯ

Определение лития в кварце. Литий определялся по описанной выше методике в кварцевых пластинках квадратной и круглой формы. Для кварца  $A = 20$ ,  $(R-R_d) = 1,96 \cdot 10^{-3}$  см и соотношение (2) примет простой вид

$$N_{Li} = \frac{n_t}{n_s} K \cdot 4,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \quad (6)$$

В таблице I приведены результаты определения лития в некоторых кварцевых пластинках.

Таблица I  
Результаты определения лития в кварце.

№	Площадь образца см <sup>2</sup>	Время измерения мин.	Концентрация лития см <sup>-3</sup> · 10 <sup>18</sup>	Содержание, вес.% · 10 <sup>-5</sup>	Ошибка измерений, %
1	3,54	12	4,37	1,90 ± 0,26	± 14
2	3,59	12	6,50	2,84 ± 0,28	± 10
3	2,10	24	3,05	1,33 ± 0,27	± 20
4	1,43	12	6,47	2,82 ± 0,53	± 19
5	3,35	12	6,90	3,01 ± 0,30	± 10
6	3,39	12	5,70	2,48 ± 0,27	± 11
7	7,36	12	1,37	0,61 ± 0,15	± 25
8	1,43	48	1,15	0,50 ± 0,21	± 43
9	2,90	12	2,20	0,94 ± 0,19	± 20
10	1,43	24	3,24	1,41 ± 0,32	± 23

Приведенные в таблице ошибки являются возможными ошибками единичных измерений, при многократных же измерениях ошибка уменьшается. Например, для пластины № 6 при пяти параллельных измерениях она составляет 4,1%. Измеренные значения содержания лития соответствуют значениям, полученным методом пламенной фотометрии для природного кварца (0,000X до 0,0X).

Определение лития по разработанной методике не приводит к разрушению образца. Во время измерений он почти не активизируется, в него вносится весьма малое количество радиационных дефектов, поэтому образец может быть использован для дальнейших исследований. В частности, проводились работы по изучению влияния концентрации лития на упругие постоянные кварца. Путем электродиффузии в пластины вводилось контролируемое количество лития и по изменению частоты колебаний определялось изменение упругой постоянной  $C_{66}'$ . Например, в одной из пластин при увеличении содержания лития от  $4,7 \cdot 10^{-3}\%$  до  $1,1 \cdot 10^{-2}\%$  постоянная упругости возросла на 0,2%. Увеличение упругой постоянной объясняется специфической особенностью вхождения лития в структуру кварца и соответствует теоретическим предположкам, имеющимся в литературе.

Определение бора в кремнии и карбиде кремния. Бор в кремнии и карбиде кремния определялся в ионизационной камере. Пластины кремния толщиной  $0,2 \pm 3$  мм и максимальным диаметром 30 мм устанавливались по 5 штук на высоковольтном электроде. Время измерения составляло от 2 до 12 минут. Для кремния  $A = 28$ ,  $(R - R_d) = 1,8 \cdot 10^{-4}$  см. При измерении абсолютным методом ( $\Phi_T = 3,5 \cdot 10^7$  н/см<sup>2</sup>сек) формула (3) примет вид

$$N_B = 2,4 \cdot 10^{17} n_B \cdot K' \text{ см}^{-3} \quad (7)$$

Для карбида кремния  $\bar{A} = 20$ ,  $R - R_d = 0,97 \cdot 10^{-4}$  см и

$$N_B = 1,56 \cdot 10^{18} n_B \text{ см}^{-3} \quad (8)$$

В (7) и (8)  $n_B$  - скорость счета на единицу площади. В (8) опущен коэффициент  $K'$ , так как кристаллы карбида кремния не могут быть пока выращены с линейными размерами больше 1 см, поэтому топографию нейтронного пучка можно не учитывать.

Измерения можно проводить и относительным методом. Эталоны служат пластины из эпоксидной смолы, в которую было введено известное количество раствора  $H_3BO_3$  в глицерине. Для эталонов  $\bar{A} = 7$ ,  $R - R_d = 1,88 \cdot 10^{-4}$  см, тогда расчетные соотношения принимают вид

$$N_B = 4,65 \cdot 10^{19} \frac{n_B}{n_{B_0}} K' \quad \text{для кремния и}$$

$$N_B = 2,65 \cdot 10^{18} \frac{n_B}{n_{B_0}} \quad \text{для карбида кремния.}$$



В таблице 2 приведены результаты определения бора в ряде образцов кремния и карбида кремния. Там же дается сравнение полученных результатов с результатами других методов.

Таблица 2  
Результаты определения бора в кремнии и карбиде кремния.

№ образца	см <sup>2</sup>	сек.	Концентрация бора, см <sup>-3</sup>			Относительная разница значений, %
			полученные результаты	данные электрических измерений	данные из-мерений трековыми детекторами	
<b>Кремний</b>						
1	1,5	720	$3,55 \cdot 10^{18}$	$3,00 \cdot 10^{18}$		+ 18,0
2	6,6	720	$0,90 \cdot 10^{18}$	$0,83 \cdot 10^{18}$		+ 8,5
<b>Карбид кремния</b>						
1	0,45	720	$6,07 \cdot 10^{19}$	-	$6,5 \cdot 10^{19}$	- 6,6
2	0,49	720	$5,93 \cdot 10^{19}$	-	$5,4 \cdot 10^{19}$	+ 10,0
3	0,45	720	$4,27 \cdot 10^{19}$	-	$4,7 \cdot 10^{19}$	- 9,0
7	0,57	360	$2,79 \cdot 10^{19}$	-	$3,3 \cdot 10^{19}$	- 15,0
8	0,61	360	$1,74 \cdot 10^{19}$	-	$2,3 \cdot 10^{19}$	- 24,0
9	0,29	120	$1,48 \cdot 10^{20}$	-	$1,1 \cdot 10^{20}$	+ 35,0
10	0,17	120	$2,19 \cdot 10^{20}$	$2,3 \cdot 10^{20}$		- 4,8
11	0,22	360	$5,2 \cdot 10^{19}$	-	$5,9 \cdot 10^{19}$	- 12,0
12	0,30	120	$1,8 \cdot 10^{20}$	-	$2,4 \cdot 10^{20}$	- 25,0
13	0,29	120	$2,39 \cdot 10^{20}$	$2,3 \cdot 10^{20}$		+ 4,0
Ошибка измерений:			± 15%	± 20%	± 30%	

Изучение диффузионного распределения и растворимости бора в карбиде кремния. В настоящее время по диффузии бора в карбиде кремния имеется весьма ограниченное число работ, причем измерения проводятся косвенными методами по глубине залегания  $p-n$  перехода. Получение одной диффузионной кривой требует привлечения целого ряда образцов с различным содержанием доноров. На результаты могут оказывать влияние другие

примеси. Прямые методы снятия диффузионных кривых наиболее удобны, особенно, при изучении многокомпонентной диффузии.

В данной работе диффузия бора изучалась послойным методом на кристаллах карбида кремния, в которые была проведена диффузия из газовой фазы при различных температурах, времени диффузии и наличии различных примесей ( $N_1$ ,  $N_2$ ).

У образцов, в которых диффузия проводилась на небольшую глубину, снятие слоев осуществлялось травлением в смеси  $0,9KOH + 0,1Na_2O_2$  при  $600^\circ C$ . При большой глубине диффузии снятие слоев проводилось шлифованием. После каждого снятия слоя определялась концентрация бора с усреднением по глубине  $0,97$  мкм.

Ход диффузионных кривых указывает на существование двух компонент диффузии бора в  $SiC$  - быстрой и медленной, что согласуется с известными представлениями о характере диффузионного распределения бора в карбиде кремния.

Результаты измерения температурной зависимости растворимости в интервале температур  $1700 - 2500^\circ C$  могут быть представлены в аналитическом виде выражением

$$N_B = 10^{23} \exp\left(-\frac{1,8 \text{ эВ}}{kT}\right)$$

Замечено различие в растворимости бора при диффузии по различным кристаллографическим направлениям.

Определение лития и бора в минералах. Примером применения разработанных методик к многокомпонентным веществам является определение лития и бора в минералах. Анализ проводился в образцах, вырезанных в виде пластин неправильной геометрической формы, и в шлифах, поэтому при определении площади вносится дополнительная ошибка, оцениваемая в  $5 + 10\%$ . Предварительно определялась концентрация лития в сцинтилляционной камере, а затем измерялась общая скорость счета в ионизационной камере. Расчет концентрации бора для данных минералов проводился по формуле

$$N_B = 1,3 \cdot 10^{18} \cdot n_{\text{обл}} - 0,22 N_L \quad (9)$$

Результаты измерений и сравнение с данными химического анализа на литий приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты определения лития и бора в срезах минералов.

№	Площадь образца см <sup>2</sup>	Содержание лития		Содержание бора, вес. %
		измеренный значе- ния, вес. %	данные хим. анализа, вес. %	
171Ш	3,00	0,0094	0,006	0,011
171	5,60	0,0093	0,006	0,011
279	5,50	0,018	0,015	0,009
279Ш	4,30	0,014	0,015	0,004
180Ш	1,75	0,079	0,140	0,025
113	0,80	0,060	0,065	-
182	4,75	0,053	0,028	0,013
190	5,10	0,078	0,060	0,008
193	4,00	0,057	0,045	0,010

Некоторое расхождение объясняется тем, что химический анализ проводится с усреднением по большому объему, а наши измерения проводятся в тонких слоях, что дает картину распределения лития по срезам минералов.

Определение лития в сухих остатках подземных вод. Для анализа достаточно слоя толщиной ~ 30 мкм, поэтому приготовление образцов можно проводить либо выпариванием воды нанесенной на подложку, либо запрессовкой сухого остатка в плоские чашки высотой 0,5 - 1 мм и диаметром до 30 мм. Измерения проводились в сцинтилляционной камере.

Химический состав сухих остатков вод из различных месторождений УзССР значительно отличается друг от друга, а следовательно, имеются различия и в среднем атомном весе. Вычислять его для каждого образца слишком трудоемко, поэтому для большого числа проб проведен расчет среднего атомного веса. Оказалось, что он колеблется в пределах от 23 до 36, а значения

( $R - R_d$ ) имеют разброс около среднего значения  $5,6 \text{ мг/см}^2$ , не превышающий 10%. Это позволяет во всех образцах содержание лития рассчитывать по одной и той же формуле

$$L = 0,175 \cdot Q \frac{n_L}{n_{Li}} \cdot K \text{ мг/л}, \quad (10)$$

где  $L$  - содержание лития в пробе, мг/л;  $Q$  - выход сухого остатка, г/л.

Литий определялся в ряде проб термальных вод Юрский отложений Бухаро-Каршинской водонапорной системы. Выход сухого остатка для разных проб колебался в пределах от 9 до 400 г/л, а содержание лития от 2 до 90 мг/л. Чувствительность определения лития в пробах может быть оценена выражением

$$L_{\min} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot Q \text{ мг/л.}$$

## В В В О Д Ы

1. Разработана импульсная ионизационная камера для работы на горизонтальном канале реактора в условиях сильного поля  $\beta - \gamma$  - излучения и быстрых нейтронов и схема предусилителя для ионизационной камеры на полупроводниковых триодах со входным каскадом на полевом транзисторе. Входные шумы 20 кэв, коэффициент усиления 1700, скорость счета до 10000 нип/сек.

2. Для выделения спектра сигнала из спектра фона и для исключения влияния колебаний мощности реактора на результаты применен метод модуляции пучка тепловых нейтронов. Сконструированы прерыватель нейтронного пучка и схема коммутации разделенной памяти анализатора АИ-100-1.

3. Разработана методика определения лития в твердых материалах по регистрации ядер трития тонким ( $d = 20 + 30 \text{ мкм}$ ) монокристаллом  $\text{Si}(\text{Te})$ , помещенным в вакуумную камеру. Чувствительность  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  вес.% при потоке тепловых нейтронов  $3,5 \cdot 10^7 \text{ н/см}^2 \text{сек}$ . Ошибка при средних содержаниях лития  $\sim 10\%$ .

4. Разработана методика определения бора в твердых материалах по регистрации  $\alpha$ -частиц импульсной ионизационной

камерой. Чувствительность  $\sim 10^{-5}$  вес.%, ошибка при средних содержаниях  $\sim 15\%$ .

Разработанные методики анализа лития и бора просты и удобны при массовых анализах. Образец не разрушается, весьма слабо активируется, пригоден для последующих анализов или других исследований.

5. Разработанные методики позволяют производить послойный анализ без потери чувствительности.

Проведено изучение диффузионного распределения и растворимости бора в ряде образцов карбида кремния. Ход диффузионных кривых согласуется с известными представлениями о сложном характере диффузионного распределения бора в карбиде кремния.

6. Методики использованы для определения бора в кремнии, карбиде кремния, минералах и лития в кварцевых пластинках, минералах и сухих остатках подземных вод по запросам заинтересованных организаций (ГИРЕДМЕТ, ФТИ АН СССР, институт геологии и геохимии АН УзССР, научно-производственное объединение "Туран").

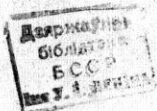
Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Б.П.Зверев, Ю.Ф.Симахин, А.Г.Дутов. Определение лития в твердых материалах по реакции  $Li^6(n, \alpha)H^3$ . Атомная энергия, т. 32, вып. I, 1972г.

2. Ю.Ф.Симахин, Б.П.Зверев, Л.Б.Чубаров, Л.С.Меньшиков. Ядернофизический метод исследования миграции примесного лития в кварце. РИФ, 4A794 ДЕП, 1972, № 3455-71. Деп.

3. Б.П.Зверев, Ю.Ф.Симахин. Использование реакции  $Li^6(n, \alpha)H^3$  на тепловых нейтронах для определения содержания лития. Изв. АН УзССР, сер. физ.-мат., № 3, 1972г.

4. Б.П.Зверев, Ю.Ф.Симахин. Определение лития по регистрации тритонов из реакции  $Li^6(n, \alpha)H^3$  тонким кристаллом  $CaI(Te)$ . Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по активационному анализу, май 1972г.



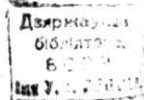
5. Б.П.Зверев, Ю.Ф.Симахин, М.М.Усманова. Применение ионизационной камеры для определения бора в твердых материалах. Там же.

6. Ю.Ф.Симахин, Ю.А.Водаков, Б.П.Зверев, Е.М.Мохов, М.М.Усманова, Г.Ф.Юлдашев. Нейтронный метод изучения диффузионного распределения бора в карбиде кремния. Там же.

7. Б.П.Зверев, Ю.Ф.Симахин, М.М.Усманова. Определение бора в твердых материалах по регистрации  $\alpha$ -частиц из реакции  $B^{10}(n, \alpha) Li^7$  ионизационной камерой. Атомная энергия, т. 33, вып. 2, 1972г.

8. Б.П.Зверев, Ю.Ф.Симахин, М.У.Умаров, А.С.Хасанов. О нейтронном методе определения лития в термальных водах, в сб. "Вопросы гидрохимии природных вод аридной зоны СССР". Труды института гидрогеологии и инженерной геологии, Ташкент, Гидроингео, 1971г.

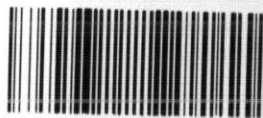
Основные результаты настоящей работы докладывались и обсуждались на III Всесоюзном совещании по активационному анализу (Ташкент, май, 1972г.), XXXV научно-технической конференции института инженеров железнодорожного транспорта (Ташкент, май, 1971г.), IV республиканской научной конференции молодых ученых Узбекистана (Ташкент, 1971г.), II конференции по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов (Москва, октябрь, 1972г.) и были одобрены рядом заинтересованных организаций и специалистами.



Р05900 Подписано к печати 3/УП-73 г. Объем 1,25 п.л.  
Тираж 150 экз. Заказ № 424

---

Офсетная лаборатория Госкомитета цен СМ Узбекской ССР  
г. Ташкент, ул. А.Тукаева, 5



800000024826 17

Бел. 2005