

РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА НА РЕАКТОРЕ ВВР–М

Р.Ф. Коноплёва



Коноплёва Раиса Фёдоровна – заведующая группой радиационной физики твердого тела, доктор физико-математических наук, профессор

Развитие ядерной и термоядерной энергетики, атомной и космической техники стимулировало исследования влияния ядерного излучения на свойства твердых тел.

В связи с этим, в начале 50-х годов за рубежом и в нашей стране начались интенсивные исследования радиационных нарушений в твердых телах. Такие исследования позволяют получать с помощью весьма чувствительных и тонких количественных методов большую информацию о характере и природе структурных нарушений в кристалле, связанных с образованием различного рода дефектов или примесей.

Модификация свойств твердых тел с помощью ядерного излучения явилась мощным инструментом направленного изменения свойств твердых тел для создания новых материалов и приборов с заданными характеристиками. В этом отношении наибольший интерес представляли полупроводники, которые являются наиболее чувствительным материалом к наличию весьма малого количества дефектов или примесей по сравнению с другими типами твердых тел. Различного рода дефекты или примеси полностью определяют их электрофизические, механические и оптические свойства, поскольку любое искажение периодичности потенциала кристаллической решетки, вызываемое дефектами или примесями, приводит к появлению локальных энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника и изменению основных его параметров.

Широкое использование полупроводниковых приборов и материалов вблизи ядерных установок в полях повышенной радиации привело к необходимости детального исследования природы радиационных повреждений в полупроводниках под действием проникающего излучения. Было ясно, что для направленного управления параметрами полупроводниковых приборов в условиях повышенной радиации необходимы фундаментальные исследования механизмов образования и природы радиационных дефектов.



Группа РФТТ (2001 г.).

1 ряд (слева направо): И.П. Жарова, Г.В. Колобанов, Р.Ф. Коноплева;
2 ряд: В.А. Чеканов, В.А. Соловей, С.П. Беляев, И.В. Назаркин

1. Радиационные дефекты в полупроводниках

Первоначально предполагалось, что наблюдаемые изменения свойств полупроводников при облучении связаны с образованием малоподвижных вакансий и междоузельных атомов, а процесс облучения аналогичен легированию химическими примесями, атомы замещения которых создают спектр глубоких уровней в запрещенной зоне. Широкий фронт исследований радиационных дефектов, начавшийся в 60-х годах, привел к глубокому пониманию механизмов образования простых дефектов при облучении полупроводников γ -квантами и электронами низких энергий. Было показано, что в условиях облучения элементарные собственные дефекты, вакансии и междоузельные атомы обладают чрезвычайно высокими подвижностями и эффективно вступают в квазихимические реакции с атомами примесей и друг с другом даже при самых низких температурах. Наряду с этим, из общих соображений было ясно, что вторая стадия образования дефектов (стадия квазихимических реакций) должна по-разному протекать при облучении легкими и тяжелыми частицами. В случае облучения γ -квантами и электронами низких энергий образование изолированных пар Френкеля должно приводить к термодинамически устойчивым комплексам дефектов с примесями. При облучении тяжелыми частицами, когда в кристалле образуются целые микрообласти с высокой плотностью вакансий – разупорядоченных областей (РО) или междоузельных атомов, роль квазихимических реакций была не ясна. Оставался невыясненным вопрос, что является общим и в чем состоит различие в механизмах образования изолированных дефектов и РО, как влияют оба типа нарушений на изменения электрофизических свойств кристалла. Все это вызвало большой интерес к исследованиям сложных структурных нарушений – РО,

возникающих в полупроводниках при облучении частицами высоких энергий и, в частности, быстрыми нейтронами реактора. Такой интерес был обусловлен целым рядом причин. Это, прежде всего, использование полупроводниковой аппаратуры в потоках быстрых нейтронов в условиях ядерного взрыва, вблизи ядерных установок, на атомных электростанциях, ядерных реакторах, атомных кораблях, в термоядерных установках. В связи с этим лаборатория «Неравновесных электронных процессов в полупроводниках», руководимая профессором С.М. Рывкиным решением Научного совета ФТИ, была включена в состав филиала ФТИ в Гатчине, где в 1956 г. началось строительство реактора ВВР-М.

В 1958 г. в лаборатории С.М. Рывкина была создана группа в составе С.Р. Новикова и Р.Ф. Коноплевой, которая начала подготовку к работе на строящемся реакторе, одновременно проводя исследования на образцах, облученных на реакторе атомной станции в г. Обнинске, а также на московских реакторах в ИТЭФ и Курчатовском институте.

Первая научно-исследовательская работа, выполненная на реакторе ВВР-М в июле 1960 года при выходе реактора на мощность 5 КВт, была работа нашей группы, в которой были выполнены измерения относительного распределения потока быстрых нейтронов в каналах реактора полупроводниковыми датчиками [1].

С начала выхода реактора ВВР-М на номинальную мощность начались интенсивные исследования характера и природы радиационных нарушений в германии и кремнии, облученных нейтронами реактора.

Основное внимание в наших работах уделялось изучению энергетического спектра уровней дефектов, вводимых в германий и кремний быстрыми нейтронами, поскольку именно число, расположение и характер энергетических уровней определяют изменение всех свойств полупроводников.

Было показано, что при температуре 70°C обычного облучения в каналах реактора в германии образуются только акцепторные уровни, в кремнии – донорные. Отсутствие донорных уровней в запрещенной зоне германия при температуре облучения 70°C противоречило имеющимся в то время литературным данным. В работах американских ученых Клиланда и Крауфорда [2] было показано, что при облучении германия в реакторе образуются два донорных и два акцепторных уровня, в полном соответствии с модельными представлениями Джеймса и Ларк-Горовица [3] о существовании «предельного» положения уровня Ферми в облученных полупроводниках. Это расхождение в нашем случае нетрудно было бы объяснить монополярным отжигом доноров, если предположить, что при 70°C они легко отжигаются. Измерения, проведенные на образцах германия, облученных в реакторе в специально изготовленном термостате при 20°C, также показали отсутствие радиационных доноров. Это свидетельствовало о том, что либо монополярный отжиг доноров происходит в наших условиях в силу каких-то причин значительно легче, чем в опытах Клиланда и Крауфорда, либо доноры вообще в наших условиях опыта не образуются. Для выяснения вопроса об образовании и устойчивости дефектов и, в частности, об устойчивости радиационных доноров нами в 1964 году была разработана и создана низкотемпературная петля в вертикальном канале реактора ВВР-М [4] с

газообразным азотом, которая позволяла проводить облучение при температуре 100 К и измерять во время облучения электрические параметры в широких пределах изменения температуры (100÷300) К, регулируя скорость подачи холодного азота. С помощью переносного контейнера имелась возможность перегружать исследуемые образцы при температуре жидкого азота, что позволяло в лабораторных условиях проводить дальнейшие исследования фотоэлектрических, оптических и рекомбинационных свойств на стационарных лабораторных установках.

В результате этих исследований впервые были получены новые данные о процессах образования и характере радиационных дефектов при низкотемпературном облучении в реакторе [5]. Из измерения проводимости в процессе изохронного отжига в интервале температур (77÷600) К было обнаружено, что при температуре облучения 77 К происходит компенсация как n-, так и p-типа германия и кремния и уровень Ферми в них стремится к середине запрещенной зоны. Следовательно, в процессе низкотемпературного облучения одновременно вводятся как донорные, так и акцепторные уровни. Впервые было показано, что при последующем нагревании до температур 100 К и выше в результате некоторых процессов «созревания» в запрещенной зоне появляется максимальное число уровней. Анализ изменения проводимости и спектральных кривых фотопроводимости на каждой стадии отжига позволил определить характер обнаруженных уровней.

Полученная нами совокупность экспериментальных результатов исследования характера дефектообразования в германии и кремнии и их анализ позволили предложить качественную модель образования радиационных дефектов при облучении быстрыми нейтронами реактора. Согласно этой модели процесс образования устойчивых дефектов связан с некоторыми процессами «созревания», в результате которых в запрещенной зоне кристалла появляется энергетический спектр уровней дефектов. Процессы «созревания» дефектов и образования комплексов, очевидно, имеют место при всех видах облучения. Однако, в случае нейтронного облучения специфика процессов «созревания» состоит в том, что от РО отщепляются, в основном, сложные дефекты в виде двойных, тройных вакансий и междоузельных атомов и, следовательно, образования простых комплексов дефект-примесь, как в случае облучения γ -квантами или электронами, практически не будет наблюдаться.

Результаты исследований процессов дефектообразования в германии и кремнии при облучении быстрыми нейтронами были обобщены в монографии [6].

В настоящее время результаты наших фундаментальных исследований радиационных нарушений в германии и кремнии, возникающих при облучении быстрыми нейтронами реактора, полученные на реакторе ВВР-М, широко используются в инженерных расчетах для направленного и прецизионного управления свойствами полупроводников для целей микроэлектроники, а также для прогнозирования и повышения радиационной стойкости полупроводниковых приборов и микросхем, работающих в условиях космоса и в радиационных полях вблизи ядерных установок.



Р.Ф. Коноплева, И.В. Назаркин, С.П. Беляев, В.А. Чеканов

2. Электронные свойства неупорядоченных систем на основе германия, компенсированного облучением быстрыми нейтронами реактора

В 70-х годах в физике твердого тела начал проявляться большой интерес к сильно неупорядоченным системам, что было обусловлено их широким практическим применением в различных областях оптики и радиоэлектроники. К таким системам, наряду с аморфными, стеклообразными и жидкими полупроводниками, относятся также и неоднородные кристаллические полупроводники, сильно легированные и облученные частицами высоких энергий. К началу наших исследований (1975 г.) имелся обширный экспериментальный материал по изучению свойств аморфных полупроводников и их практическому использованию. Однако было неясно, за счет каких физических процессов происходят наблюдаемые характерные свойства аморфных полупроводников, связанные с прыжковым характером проводимости, с эффектами переключения и фотопамяти.

В теоретических работах Шкловского и Эфроса [7] было показано, что сильно компенсированные кристаллические полупроводники можно отнести к неупорядоченным системам, которые могут служить простейшей моделью аморфных, стеклообразных и других более сложных систем.

На основе обширного экспериментального материала, полученного при исследовании свойств германия и кремния с радиационными нарушениями, созданными нейтронами реактора, нами было показано, что новые возможности для создания управляемой модели аморфных полупроводников возникают при использовании в качестве компенсации облучения быстрыми нейтронами реактора, которые образуют РО, а следовательно, облучением можно направленно моделировать пространственный и энергетический масштаб потенциального рельефа и электронные свойства неупорядоченных систем.

В наших работах при исследовании сильно компенсированного облучением быстрыми нейтронами германия с РО было показано [8], что на основе

теоретических работ Эфроса и Шкловского можно получить не только данные об электронных свойствах и параметрах потенциального рельефа таких неупорядоченных систем, но и новые сведения о параметрах самих РО, что представляло большой интерес для радиационной физики твердого тела.

Выполнение этих работ проходило при поддержке лаборатории «Неравновесных электронных процессов в полупроводниках» ФТИ, руководимой профессором С.М. Рывкиным, который постоянно помогал и проявлял большой интерес к результатам наших исследований до самой своей кончины в 1981 году.

3. Исследование модификации электрофизических свойств ВТСП материалов

Новое продолжение наших фундаментальных исследований неупорядоченных систем с радиационными нарушениями было связано с открытием в 1986 году высокотемпературной сверхпроводимости в металлооксидных ВТСП. Это открытие было большим подарком для всех физиков, и мы не могли не начать исследования модификации свойств ВТСП с радиационными нарушениями для выяснения природы высокотемпературной сверхпроводимости. Многолетний опыт исследований неупорядоченных полупроводников с радиационными нарушениями позволил нам в 1987 году предложить проект, связанный с модификацией свойств ВТСП материалов, облученных нейтронами реактора.

Первые же исследования, выполненные на YBaCuO-керамике, облученной нейтронами, показали высокую чувствительность новых сверхпроводников к радиационным нарушениям и возможности широкой модификации их свойств при облучении.

Было показано, что в случае облучения ВТСП нейтронами реактора основным механизмом воздействия на их структуру и свойства является образование радиационных дефектов в результате упругого рассеяния на ядрах. При этом в оксидных ВТСП основная доля дефектов создается в кислородной подрешетке, именно в той решетке, которая оказывает наибольшее влияние на сверхпроводящие свойства. Оценка скорости введения кислородных вакансий показала, что эта скорость достаточно высока $\approx 20 \text{ см}^{-1}$. Результаты исследований электрофизических свойств ВТСП материалов, облученных нейтронами, показали, что наблюдаемые изменения этих свойств после облучения нельзя однозначно идентифицировать изменением кислородной подрешетки за счет радиационных нарушений или тепловых воздействий в условиях облучения (температура облучения в каналах реактора $\sim 100^\circ\text{C}$, а за счет γ -поглощения температура образцов в некоторых случаях может подниматься до $300\text{--}600^\circ\text{C}$). Все это привело к необходимости разделить два эффекта, в равной степени изменяющих свойства ВТСП в условиях облучения в реакторе, – тепловой и радиационный, связанный с образованием дефектов и структурной разупорядоченности.

Для выяснения механизмов образования радиационных повреждений необходимо было исследовать поведение основных параметров ВТСП материалов при температурах значительно ниже температур перехода, исключая тепловые эффекты. С этой целью на реакторе ВВР-М в 1991 году была разработана и создана

низкотемпературная гелиевая петля (НГП) [9] для исследования параметров материалов в широкой области изменения температуры ($20 \div 300$ К) и флюенсов нейтронов (до 10^{19} см⁻²). НГП являлась уникальной установкой, единственной тогда в России и СНГ, позволяющей изучать квазистационарные неупорядоченные состояния и различные переходные процессы в твердых телах, возникающих в процессе облучения в реакторе при гелиевой температуре.

При исследовании электрофизических свойств ВТСП материалов (YBaCuO-керамики и пленок) в процессе низкотемпературного (~ 20 К) нейтронного облучения в области флюенсов быстрых ($E > 0,1$ МэВ) нейтронов $\Phi = 10^{17} \div 10^{18}$ см⁻² был обнаружен «эффект малых доз», связанный с повышением критической температуры T_c (рис. 1). Предложена теоретическая модель, основанная на образовании дефектов двух типов – стабильных и метастабильных, позволившая объяснить немонотонный ход зависимости $T_c(\Phi)$ и получить значения ряда параметров, характеризующих радиационные дефекты [10].

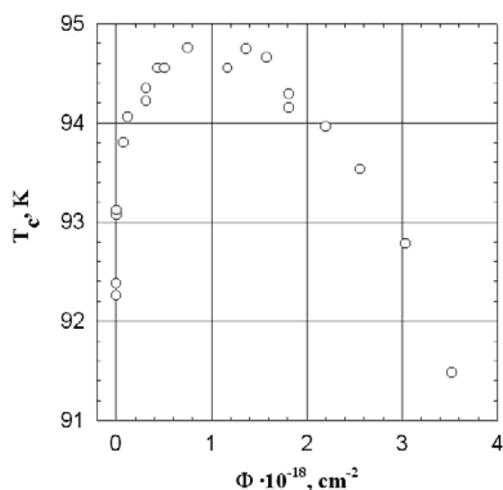


Рис. 1. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода (T_c) в YBaCuO-керамике от флюенса нейтронов (Φ); $T_{\text{обл.}} \approx 20$ К

При исследовании электрофизических свойств ВТСП материалов (YBaCuO-керамики и пленок) в процессе низкотемпературного (~ 20 К) нейтронного облучения в области флюенсов быстрых ($E > 0,1$ МэВ) нейтронов $\Phi = 10^{17} \div 10^{18}$ см⁻² был обнаружен «эффект малых доз», связанный с повышением критической температуры T_c (рис. 1). Предложена теоретическая модель, основанная на образовании дефектов двух типов – стабильных и метастабильных, позволившая объяснить немонотонный ход зависимости $T_c(\Phi)$ и получить значения ряда параметров, характеризующих радиационные дефекты [10].

Исследован критический ток (J_c) YBaCuO-пленок в процессе облучения нейтронами в НГП при температуре ~ 20 К и последующем отжиге. Получены

температурные и дозовые зависимости J_c (рис. 2, 3). Показано, что радиационное разупорядочение, созданное облучением нейтронами, приводит к более сильному изменению свойств межгранульных слабых связей по сравнению с объемом самих гранул [11, 12].

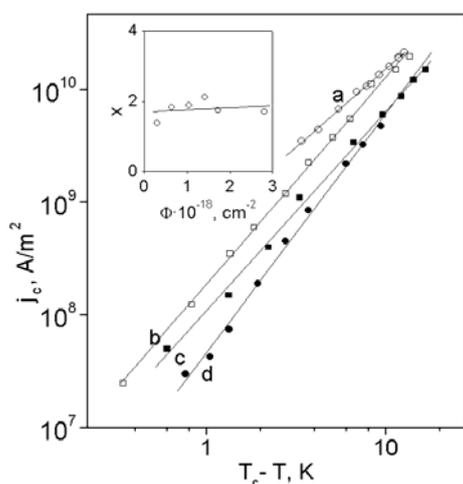


Рис. 2. Аппроксимация зависимостей $J_c(T) = J_c(T_c - T)^x$ пленки YBaCuO. Зависимость показателя x (на вставке) при различных флюенсах нейтронов ($\Phi \cdot 10^{18}, \text{cm}^{-2}$): a – 0,3; b – 0,64; c – 1,4; d – 1,7

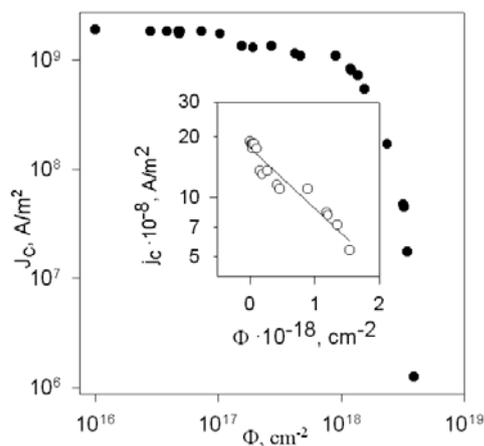


Рис. 3. Дозовая зависимость плотности критического тока пленки YBaCuO. На вставке – аппроксимация дозовых зависимостей выражением $J_c = J_0 \exp(-k\Phi)$, где $k \approx 7 \cdot 10^{-19} \text{cm}^2$

4. Исследование мартенситных превращений и эффекта памяти формы в сплавах в процессе облучения нейтронами реактора

В конце 90-х годов нами были начаты исследования электрофизических и механических свойств материалов (TiNi, MnCu, CuAlNi) с эффектом памяти формы в процессе облучения нейтронами реактора в модернизированной НПП на реакторе ВВР-М, позволяющей измерять деформацию магнитно-индуцированным методом и проводимость сплавов под нагрузкой в режиме термоциклирования при температурах (150÷450) К.

Сплавы с мартенситными фазовыми превращениями обладают уникальной способностью к возврату больших неупругих деформаций (эффект памяти формы) и генерации высоких напряжений при превращении. Возможность реализации таких явлений выдвигает сплавы с эффектом памяти формы в группу наиболее перспективных материалов для создания «умных» (smart) или «интеллектуальных» (intelligent) материалов будущего, сочетающих три функции: сенсора, процессора и исполнительного органа, подобно живым существам. Предполагается, что это

будут композиты, одним из составляющих которых являются сплавы с памятью формы. Необычные свойства с эффектом памяти формы связаны с возможностью многократно и обратимо изменять структурное состояние под действием различных внешних факторов (температуры, давления, магнитного и электрического полей, облучения и др.). Наши исследования последних лет показали, что материалы с эффектом памяти формы (TiNi, CuAlNi) весьма чувствительны к радиационному воздействию. Впервые показано, что способность к деформированию при мартенситном превращении сохраняется до флюенсов $\sim 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Обнаружено, что в результате низкотемпературного нейтронного облучения (15÷450) К в гелиевой петле реактора ВВР–М температуры фазовых переходов смещаются в область низких температур. Обнаруженные закономерности объясняются изменением степени дальнего порядка кристаллической решетки при нейтронном облучении [13].

Результаты исследований позволяют понять природу физических процессов, происходящих в сплавах с памятью формы в процессе облучения, и могут быть использованы при создании образцов новой техники в атомной энергетике, при создании энергонезависимых сенсоров и актуаторов, работающих в поле нейтронного и других видов излучения, в разработке устройств аварийной защиты атомных реакторов, герметизации и регулирования расхода в трубных системах реакторов и других образцах новой техники.

Литература

1. Р.Ф. Коноплёва, С.Р. Новиков. Атомная энергия **11(6)**. 1961. С. 545.
2. J. Cleland, J. Crawford. Phys. Rev. **83**. 1953. P. 312.
3. H. James, K. Lark-Horowitz. Z. Physik Chemist. **(10)**. 1951. P. 198.
4. С.Р. Новиков, Р.Ф. Коноплёва, А.Н. Кругликов, А.Н. Назаренко. Атомная энергия **20(3)**. 1966. С. 245.
5. Р.Ф. Коноплёва, С.Р. Новиков, Э.Э. Рубинова. ФТТ **8**. 1966. С. 332.
6. Р.Ф. Коноплёва, В.Л. Литвинов, Н.А. Ухин. Особенности облучения полупроводников частицами высоких энергий. Атомиздат. 1971.
7. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука. 1979. 416 с.
8. Р.Ф. Коноплёва. Препринт ФТИ–671. Л. 1980.
9. А.К. Пустовойт, Р.Ф. Коноплёва, Г.Д. Порсев. Препринт ПИЯФ–1749. Л. 1991.
10. Р.Ф. Коноплёва, Б.Л. Оксенгелдер, А.К. Пустовойт, Б.А. Борисов, В.А. Чеканов, М.В. Чудаков. СФХТ **6(6)**. 1993. С. 568.
11. Б.А. Борисов, Р.Ф. Коноплёва, А.К. Пустовойт, В.А. Чеканов. Препринт ПИЯФ–1919. Гатчина. 1993.
12. Р.Ф. Коноплёва, Б.А. Борисов, И.В. Назаркин, В.А. Чеканов. ФТТ **40(11)**. 1998. С. 1961.
13. С.П. Беляев, А.Е. Волков, Р.Ф. Коноплёва, И.В. Назаркин, Ф.И. Разов, В.Л. Соловей, В.А. Чеканов. ФТТ **40(9)**. 1998. С. 1705.