

МАТЕРИАЛЫ И УСТРОЙСТВА С ГИГАНТСКИМ РАДИАЦИОННЫМ РЕСУРСОМ

В.М. Кошкин, И.Н. Воловичев, Ю.Г. Гуревич,
Л.П. Гальчинецкий, И.М. Раренко

Содержание

1. Введение
2. Эффект гигантской радиационной стойкости полупроводниковых соединений типа $A_2^{III}B_3^{VI}$
3. Физические принципы отбора радиационностойких материалов
 - 3.1. Накопление дефектов и критерий радиационной стойкости
 - 3.2. Кристаллографическая классификация материалов по радиационной стойкости
 - 3.3. О радиационной стойкости многокомпонентных полупроводников
 - 3.4. Ограничения применимости критерия радиационной стойкости
4. Рабочие элементы на основе радиационностойких полупроводников $A_2^{III}B_3^{VI}$
 - 4.1. Еще об одной особенности полупроводников $A_2^{III}B_3^{VI}$
 - 4.2. Терморезисторы. Фоторезисторы
 - 4.3. Измерители больших потоков гамма-излучения
 - 4.4. Измерители больших потоков электронов высоких энергий
5. Активные элементы электроники с большим радиационным ресурсом
 - 5.1. Электроника на собственных полупроводниках

- 5.2. Гетероконтакты на собственных полупроводниках. Диоды
 - 5.3. Транзисторы на собственных полупроводниках
 - 5.4. Фотовольтаические преобразователи
 - 6. Материалы и устройства для ядерных реакторов
 - 6.1. Возможности измерения локального энерговыделения в реакторе
 - 6.2. Радиационностойкие окна для излучений оптического диапазона
 - 6.3. Конструкционные материалы для реакторов. О новых возможностях
 - 7. Как подбирать материалы для работы в условиях действия ионизирующих излучений.
- Заключение

1. Введение

Проблема обеспечения радиационной стойкости материалов актуальна уже несколько десятилетий, еще со времен Манхэттенского проекта 1942 года, со времен Ферми и Вигнера. Нет никаких сомнений: она останется важной и впредь. Есть ряд областей техники, в которых такие материалы необходимы. Это нужно для дозиметрии больших доз и интенсивностей ионизирующих излучений, так же как для обеспечения долговременной эксплуатации измерительных устройств и конструкций.

Проблемы такого рода в медицинской технике или в мониторинге в таможенной службе, например, связаны с дозиметрией сравнительно небольших потоков ионизирующих излучений. Здесь технические решения основаны, главным образом, на применении сцинтилляторов, набираемые за время эксплуатации дозы не превышают обычно, например, 10^{14} гамма-квантов на квадратный сантиметр. В этом диапазоне технических требований к материалам проблемы радиационной стойкости удается решать на пути тех или иных усовершенствований в технологии изготовления уже зарекомендовавших себя классических материалов, таких как галогениды щелочных металлов, сульфиды и селениды цинка и кадмия, бораты [1, 2].

Но даже такие сравнительно небольшие дозы оказываются неприемлемыми для полупроводниковых рабочих элементов, которые эксплуатируются в условиях действия ионизирующих излучений.

Есть области дозиметрии, когда требуется измерять большие интенсивности ионизирующих излучений. Это, например, дефектоскопия металлов, измерения внутри ядерных реакторов и в захоронениях радиоактивных отходов, измерения интенсивностей потоков в промышленных ускорителях. Дозы, которые набирают материалы в таких условиях составляют более 10^{24} гамма-квантов/см² за кампанию, что приводит к деградации параметров, а сопутствующее облучение тяжелыми частицами, нейтронами, протонами или осколками ядер с флюенсами того же порядка, изменяет свойства материалов еще значительно сильнее. Не менее важная проблема — обеспечение устойчивости механических свойств конструкционных материалов в реакторах и захоронениях. В этой области достигнуты большие успехи [3], но и здесь остается поле для поиска новых материалов, которые сохраняют параметры в течение еще больших сроков эксплуатации.

Подобные проблемы возникают и при длительном пребывании аппаратов в космосе. В обзоре [4] приведены данные о дозах различных излучений, которые получают измерительные устройства космических аппаратов, находящихся на околоземных орбитах. Несколько большие дозы набирают космические аппараты, исследующие далекий космос. Происхождение — в основном, это потоки протонов и электронный солнечный ветер. По сравнению с облучением в реакторе эти дозы, конечно, малы (порядка 10^{10} – 10^{12} протонов/см² за год эксплуатации). Но стоимость аппаратов, отправляемых в космос, настолько велика, что выход из строя даже некоторых элементов их измерительных, управляющих или энергетических устройств приводит к огромным финансовым потерям. Заметим, что активные элементы электронной техники значительно менее устойчивы к действию излучений, в частности, вследствие эффектов радиационностимулированной диффузии в этих гетерогенных системах. Редакторы обзора [4], анализируя опыт NASA, констатируют, что «зачастую приходится сознательно

идти на ухудшение рабочих параметров системы, чтобы за счет этого обеспечить непрерывную работу в космических условиях с их жесткими ограничениями». Поэтому необходим поиск принципиально новых материалов и измерительных устройств с такой радиационной стойкостью, которая не являлась бы ограничением для применений в указанных областях.

Эта задача представлялась принципиально безнадежной, поскольку ионизирующие излучения создают нарушения в кристаллической решетке материалов, и это приводит к деградации их рабочих параметров. Более других материалов такой деградации подвержены полупроводниковые материалы и приборы на их основе.

В 1969 г. были обнаружены полупроводниковые материалы, радиационный ресурс которых на много порядков превышает ресурс стойкости классических полупроводников [5, 6]. Позднее на их основе предложены различные типы детекторов исключительно больших доз и интенсивностей, а также рабочие элементы приборов, которые сохраняют свои параметры после воздействия больших потоков ионизирующих излучений. Был сформулирован кристаллографический критерий, позволяющий отбирать материалы, наиболее перспективные с точки зрения радиационной стойкости. Многие из этих результатов изложены в монографии [7].

Предложена классификация соединений, позволяющая оценивать меру радиационной стойкости чистых материалов только по данным о расположении атомов в их кристаллической решетке. В последние годы были исследованы возможности создания активных рабочих элементов электроники (диодов, транзисторов, фотовольтаических преобразователей) на основе радиационностойких полупроводников. Предложен принцип поиска металлических сплавов с исключительно большим радиационным ресурсом.

В данном обзоре впервые обобщены имеющиеся сведения о кристаллических материалах с исключительно большим радиационным ресурсом и о приборах на их основе. Приводятся также результаты, которые публикуются впервые.

2. Эффект гигантской радиационной стойкости полупроводниковых соединений типа $A_2^{III}B_3^{VI}$

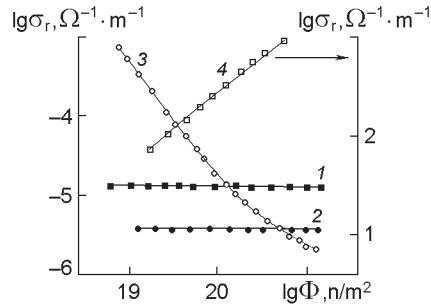
Начнем с описания явления, обнаружение которого позволило с несколько большим оптимизмом относиться к проблеме радиационной стойкости материалов. В работах [5, 6] было обнаружено, что полупроводники типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ (In_2Te_3 , Ga_2Te_3 , Ga_2Se_3) обладают радиационным ресурсом в сотни и тысячи раз большим, чем классические полупроводники, такие как германий, кремний, соединения $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$. Полупроводниковые соединения типа In_2Te_3 , как было показано, не изменяют свои физические характеристики после воздействия флюенсов порядка 10^{16} быстрых нейтронов на квадратный сантиметр. Позднее выяснилось, что радиационная стойкость физических параметров этих полупроводниковых соединений превышает стойкость традиционных полупроводников значительно больше, по крайней мере, до флюенса 10^{18} см^{-2} быстрых нейтронов реактора. Как мы увидим в дальнейшем, есть основания полагать, что радиационная стойкость целого семейства кристаллических соединений вообще неограниченна. Природа ставит перед человеком задачи, решения которых она уже знает заранее. Нужно только постараться понять, что она (Природа) имеет в виду.

Итак, об обнаруженном явлении. Экспериментально были исследованы многочисленные физические параметры полупроводниковых кристаллов типа In_2Te_3 : удельная электропроводность, ее температурная зависимость, коэффициент термоЭДС, константа Холла, оптическое пропускание в видимой и инфракрасной областях спектра, спектры фотопроводимости, времена жизни фотовозбужденных носителей заряда, термостимулированная проводимость, наконец, микротвердость, чтобы характеризовать не только электронные, но и механические параметры. После этого кристаллы были подвергнуты действию различных видов ионизирующего излучения: потоками гамма-квантов с энергией около 1 Мэв (доза — до 10^{18} см^{-2}), смешанным потоком реакторного излучения (с фильтрацией медленных нейтронов

с помощью фольги из кадмия) вплоть до доз по быстрым нейтронам 10^{19} см^{-2} , потоками электронов больших энергий (до 300 Мэв) и дозой до 10^{19} см^{-2} . Облучение проводилось при температурах в интервале от 80 К до 300 К. Образцы, облучавшиеся при 80 К, сохранялись в жидком азоте вплоть до проведения измерений последствий облучения. Эксперименты, связанные с облучением кристаллов, проводились в течение многих лет на исследовательском атомном реакторе Института физики Латвийской Академии наук в Саласпилсе; на гамма-установках Академии наук Украины в Киеве; на реакторе Физико-энергетического института в Обнинске; на мощном линейном ускорителе электронов в Харьковском физико-техническом институте.

Измерения перечисленных выше параметров *после воздействия* указанных доз различных излучений показали, что *параметры материалов остались практически неизменными*. Были зафиксированы только два изменения. Коэффициент термоЭДС в In_2Te_3 немного уменьшился, больше, чем в пределах погрешности измерений. Анализ показал, что это является следствием разупорядочения в катионной подрешетке In_2Te_3 . В Ga_2Te_3 , где такое упорядочение вообще отсутствует, коэффициент термоЭДС не изменяется, как и все другие физические параметры этих соединений. Второе зафиксированное изменение после облучения — появление пика термостимулированной проводимости при температуре в районе 180 К после облучения при температуре жидкого азота. Это свидетельство захвата электронов ловушками. Концентрация их по меньшей мере на шесть-семь порядков ниже, чем концентрация радиационных дефектов, которые могли бы сохраниться после воздействия столь больших доз, если оценивать ее по Кинчину-Пизу (см. [8]). Отогрев образцов до комнатной температуры приводит к исчезновению этих центров. Что же касается всех других параметров, как уже сказано выше, они остаются неизменными после облучения. Все эксперименты проводились так, что одновременно с нетра-

Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления в зависимости от набранной дозы быстрых нейтронов (измерения проводились непосредственно в канале реактора при температуре 180 К). 1 — In_2Te_3 ; 2 — Ga_2Te_3 ; 3 — ZnTe ; 4 — Ge



диционными полупроводниками типа In_2Te_3 облучению в тех же условиях подвергались классические полупроводники Ge , CdTe , ZnTe . Их параметры после облучения столь большими дозами изменились радикально — в полном соответствии с данными других исследователей.

Были проведены также измерения электропроводности материалов непосредственно в канале реактора в зависимости от набираемой в процессе облучения дозы быстрых нейтронов. Конечно, в таких измерениях фиксируется не равновесная проводимость кристаллов, а радиационная электронная проводимость, индуцированная облучением в реакторе, включающим поток нейтронов и поток гамма-квантов.

Рисунок 1 иллюстрирует эти зависимости. Видно, что характеристики полупроводниковых кристаллов In_2Te_3 и Ga_2Te_3 не изменяются с набором дозы, в то время как германий и теллурид кадмия, пребывающие в тех же условиях, существенно изменяют свои параметры при увеличении дозы облучения (см. [7]).

В этом состоит эффект аномально высокой радиационной стойкости полупроводников типа $A_2^{III}B_3^{VI}$.

В следующем разделе мы обсудим физические причины этого явления, сформулируем общий критерий радиационной стойкости кристаллов и дадим классификацию материалов по степени их радиационной стойкости.

3. Физические принципы отбора радиационностойких материалов

3.1 Накопление дефектов и критерий радиационной стойкости

Ионизирующие излучения приводят к появлению дефектов в кристаллической решетке, которые и обуславливают изменение параметров материалов. Генерация дефектов определяется либо ударными механизмами, когда переданная атому решетки энергия превышает порог Зейтца, либо подпороговыми механизмами, когда образованию точечных дефектов предшествует возбуждение электронной подсистемы (см. [8, 9]). Накопление же радиационных дефектов в чистых кристаллических соединениях при любых видах облучения в существенной степени определяется размерами зон спонтанной аннигиляции точечных дефектов, зонами неустойчивости (ЗН) вокруг вакансий, в пределах которых любой междоузельный атом безактивационно рекомбинирует с вакансией. Размеры ЗН определяются потенциалом взаимодействия дефектов и энергиями миграции междоузельников [7, 8]. Очертания границ ЗН, как показал еще Вайньярд в 1960 году в экспериментах по компьютерному моделированию, определяются кристаллографией, так что линейные размеры ЗН r_{hkl} (где h, k, l — индексы Миллера), вообще говоря, различны для разных кристаллографических направлений в кристалле. Ниже приведены выражения для размеров ЗН при кулоновском (1) и при упругом (2) взаимодействиях дефектов [7].

$$r_0^{es} = \alpha \left(z_k z_j e^2 a / \varepsilon U_m \right)^{1/2}, \quad (1)$$

$$r_0^{el} = \alpha \left(3Ga \cdot \Delta V_k \Delta V_j / U_m \right)^{1/4}, \quad (2)$$

где α — коэффициент порядка единицы, z_k, z_j — заряды взаимодействующих дефектов в единицах заряда электрона e , ε — диэлектрическая константа, G — модуль сдвига кристаллов, ΔV_k и

ΔV_j — изменение объема, связанное с введением взаимодействующих дефектов k и j , a — период решетки кристалла.

Характерные значения энергий миграции междоузельников составляют величины порядка $5 \div 10 \cdot 10^{-2}$ эВ, а энергии миграции вакансий — порядка одного эВ и больше. Поэтому вакансии можно считать неподвижными, и актуальны только зоны неустойчивости междоузельников в окрестности вакансий.

Различие размеров ЗН в разных кристаллографических направлениях определяется анизотропией энергий миграции междоузельников, анизотропией диэлектрической постоянной и упругих модулей. Характерные радиусы ЗН составляют величины до 20–30 ангстрем в кристаллических соединениях с определенной долей ионной компоненты в химической связи между атомами, и величины порядка 5–12 ангстрем в металлах, где взаимодействие вакансий и междоузельников только упругое. Это результаты оценок по (1) и (2). Они неплохо описывают реальные данные экспериментов. Но экспериментально обнаруживаются и заметно большие размеры ЗН, особенно в металлах. Происхождение этого явления будет обсуждено более подробно далее в этом разделе и в разделе 6.3.

Если междоузельный атом в момент рождения не покинул зону неустойчивости оставленной им вакансии, то он тут же возвращается обратно, так что радиационный дефект самозалечивается. Уже очень небольшая доля ионности связей приводит к тому, что родившаяся в элементарном радиационном акте пара вакансия — частица в междоузлии представляет собою пару именно заряженных частиц [7]. Поэтому размеры зон неустойчивости в кристаллических соединениях определяются кулоновским взаимодействием и значительно превышают радиусы зон неустойчивости в металлах, где актуальным является только упругое взаимодействие дефектов из-за экранировки кулоновского взаимодействия [7]. Это относится в первую очередь к тем междоузельникам, которые в момент рождения не покинули ЗН «своих» вакансий. Позднее мы показали, что большую роль в

самозалечивании и накоплении радиационных дефектов играет не только притяжение «разноименных» комплементарных дефектов и соответствующие ЗН, определяющие безактивационную рекомбинацию, но зоны неустойчивости, соответствующие безактивационному вытеснению междоузельников. Зоны абсолютного вытеснения определяются взаимным отталкиванием междоузельников, так что тем самым междоузельники «подталкивают» друг друга к вакансиям, которые их притягивают [10, 11]. Это увеличивает эффективное сечение захвата междоузельников вакансиями и соответственно увеличивает скорость процессов аннигиляции.

Строго говоря, размеры ЗН определяют судьбу образовавшихся дефектов и соответствующие концентрации насыщения при облучении частицами не очень больших энергий, когда возникают изолированные точечные дефекты. При облучении тяжелыми частицами (быстрыми нейтронами, протонами, сильно релятивистскими электронами) одна частица вызывает каскад смещений, так что возникает большая по размерам область с множеством дефектов в ней. Томпсон показал, однако, что доля сохраняющихся дефектов в этой области нарушений тоже определяется ЗН [8]. Из-за того, что при соударениях атомы рассеиваются на большие углы, расстояния между дефектами в каскаде оказываются небольшими, порядка нескольких ангстрем (в кристаллах с легкими атомами такие расстояния несколько больше). Размеры зон неустойчивости достаточно часто превосходят эти значения [7]. Поэтому большая часть междоузельников при рождении аннигилирует с вакансиями, и лишь сравнительно немногие выходят за пределы зон неустойчивости. Но именно они и определяют деградацию свойств материалов. Ниже мы проследим механизм образования междоузельников, удаленных от вакансий, с которыми они связаны только актом рождения, но их дальнейшая судьба тоже определяется ЗН. Действительно, когда ЗН всех вакансий покрывает весь объем кристалла, то каждый следующий междоузельник с вероятностью, равной единице, попадет

в ЗН одной из уже имеющихся вакансий, непременно аннигилирует с нею, так что вместо одной исчезнувшей вакансии возникнет одна новая, и общее их количество не изменится. Такая концентрация дефектов называется концентрацией насыщения.

Рассмотрим судьбу тех междоузельников, которые в момент рождения вышли за пределы ЗН своих вакансий, с которыми вместе родились.

Кинетическое уравнение, описывающее темп накопления концентрации c радиационных дефектов с учетом явлений, которые определяются зонами абсолютной рекомбинации вакансий и междоузельников, приведенное в [8] таково:

$$\frac{dc}{d\Phi} = \sigma [1 - w(\Phi)], \quad (3)$$

где Φ — набранная доза ионизирующего излучения, σ — эффективность образования дефектов, отнесенная к единичному акту образования дефекта, $w(\Phi)$ — вероятность последующей спонтанной реабилитации пары междоузельник–вакансия. Величина определяется долей объема кристалла, которая уже занята зонами спонтанной рекомбинации вакансий, образовавшихся ранее. Учитывая, что при радиационном воздействии вакансии и междоузельники образуются в равном количестве, решение уравнения (3), дающее зависимость концентрации сохраняющихся дефектов от величины набранной дозы облучения выглядит так:

$$c(\Phi) = \frac{1}{f_{iv}} [1 - \exp(-f_{iv}(\Phi))], \quad (4)$$

где f_{iv} — безразмерный объем ЗН относительно рекомбинации междоузельника и вакансии, $f_{iv} = 4\pi/3(r_0/a)$. a — в простых структурах межатомное расстояние. В более сложных решетках межатомное расстояние относится к данному кристаллографическому направлению $\langle hkl \rangle$.

Асимптотическое значение концентрации при больших дозах

$$C_{sat} = 1/f_{iv} \cdot \quad (5)$$

Ясно, что концентрация насыщения полностью определяется объемом зоны спонтанной рекомбинации междоузельников и вакансий.

Учет также и зон абсолютного вытеснения междоузельников в результате их взаимодействия друг с другом приводит к обобщению кинетического уравнения (3), полученному в [10]:

$$\frac{dc}{d\Phi} = \sigma \left(1 - \frac{f_{iv}c}{1 - f_{ii}c} \right), \quad (6)$$

где f_{ii} — безразмерная величина зоны неустойчивости междоузельника в силовом поле другого междоузельного атома.

Интегрирование этого уравнения не составляет затруднений, однако зависимость концентрации дефектов от набранной дозы удается получить только в неявном виде. Не станем приводить это громоздкое выражение, но уже из (6) легко видеть, что концентрация насыщения определяется выражением

$$C_{sat} = 1/(f_{iv} + f_{ii}), \quad (7)$$

которое показывает, что ЗН рекомбинации междоузельников с вакансиями и ЗН взаимного абсолютного вытеснения междоузельников эквивалентно влияют на концентрации насыщения: чем больше каждая из них, тем меньше концентрация насыщения и тем выше, следовательно, радиационная стойкость материала.

Необходимо упомянуть, что при облучении кристаллов тяжелыми частицами достаточно часто наблюдается образование аморфизованных областей [3, 8]. Это является следствием очень быстрого охлаждения каскада, температура в котором в момент образования намного превышает температуру плавления, что соответствует быстрой закалке «расплавленного» участка, который не успевает

закристаллизоваться и остается аморфным. Образование аморфизованных областей при облучении соединений даже с небольшой долей ионности связей должно быть менее вероятным вследствие упомянутого выше факта, что в момент образования пары вакансии–междоузельник компоненты пары заряжены (см. [7]). Поэтому два одноименно заряженных компонента не могут встретиться, пока не произошла их перезарядка с образованием нейтральных частиц. Это, вообще говоря, препятствует аморфизации и делает менее вероятной и сегрегацию фаз при облучении. Между тем, известны эффекты радиационной аморфизации даже столь ионного соединения, как кварц [12]. Как показано в [11], нейтрализация образовавшихся в момент рождения ионов может оказаться настолько быстрой, что образования с ковалентными связями между одинаковыми компонентами становятся достаточно вероятными. Мы ограничимся рассмотрением радиационной стойкости соединений без учета явлений аморфизации и исследуем судьбу той сравнительно небольшой доли междоузельников, которые покидают ЗН «своих» вакансий.

Силсби (см. [8]) показал, что уход междоузельника на большое расстояние от «своей» вакансии есть результат фокусировки атомных соударений вдоль плотноупакованных атомных цепочек. Физика простой фокусировки совпадает с классической механикой игры в бильярд Кардано-Зоммерфельда. Если ударить по выставленной заранее цепочке шаров точно вдоль линии, то первый атом переместится на место второго, второй на место третьего и т.д., так что на месте первого шар будет отсутствовать (в кристалле это вакансии), а «лишний» шар (междоузельник в кристалле) окажется достаточно далеко от образовавшейся вакансии. Как и в бильярде, для атомных цепочек есть определенные условия для столь далекого перемещения массы (кроудиона). Важнейшее условие — это жесткое ограничение угла атаки первично выбитого атома по отношению к оси цепочки. Углы простой фокусировки в кристаллах составляют величины порядка долей угловых минут, и поэтому такая фокусировка ма-

ловоятна. Силсби показал также, что при прочих равных условиях вероятность фокусировки быстро уменьшается с увеличением межатомного расстояния в цепочке. Позднее Томпсон и Нельсон [8] показали, что продвижение кроудионов вдоль цепочек становится значительно более вероятным, ограничение угла атаки смягчается, а длина пробега кроудиона до остановки (с образованием той или иной статической конфигурации с участием междоузельника, в том числе кроудионной или гантельной) значительно возрастает в результате действия «дополнительной фокусировки». Дополнительная фокусировка является следствием наличия т.н. «атомных линз», действие которых легко понять по рис. 2, на котором в качестве примера изображен участок кристаллической решетки типа сфалерита (CdTe , например). Участок решетки «вырезан» так, что видны все атомы, окружающие направление $\langle 111 \rangle$, соответствующее плотнейшей упаковке. Это уже не координационная сфера одного атома, а «координационный цилиндр» для данной атомной цепочки. На рисунке видно, что цепочка окружена симметричными треугольниками из атомов этого «цилиндра». Это и есть «атомные линзы». Если вектор импульса движущегося атома превышает критический угол простой фокусировки, и атом вышел бы из цепочки, то линза возвращает его к направлению фокусировки (см. схему на рис. 2). Это именно фокусирующие атомные линзы.

Но вот что происходит, если линзы в координационном цилиндре оказываются асимметричными [7, 10, 11]. На рис. 3 изображен координационный цилиндр для направления $\langle 111 \rangle$ в кристалле In_2Te_3 , имеющего структуру, близкую к решетке сфалерита, как и CdTe , фрагмент решетки которого изображен на рис. 2. В кристаллах In_2Te_3 подрешетка теллура строго такая же, как в теллуриде кадмия, а в подрешетке индия заняты атомами только две из каждых трех позиций. Такие пустые позиции называются стехиометрическими вакансиями (СВ). Их позиции отмечены треугольниками. СВ не являются дефектами решетки, их наличие определяется

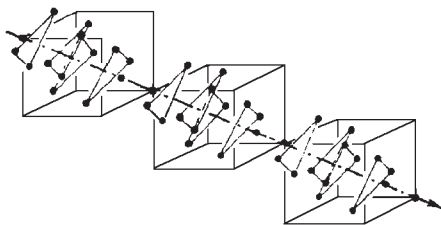


Рис. 2. Схема фокусировки атомных соударений в CdTe . «Координационный цилиндр» в на-правлении $\langle 111 \rangle$. Указаны фокусирующие линзы

валентными соотношениями, а их концентрация, разумеется, не зависит от температуры. Наличие этого необычного структурного элемента предопределяет важные следствия [7].

Как видно из рис. 3, в отличие от CdTe , в кристаллах In_2Te_3 фокусирующие линзы отсутствуют: вместо симметричных атомных треугольников на координационном цилиндре присутствуют два атома, а третьего — нет. Это создает асимметрию потенциала по отношению к атомной цепочке, где в случае простой фокусировки мог бы продвигаться кроудион. Асимметрия потенциала создает силу, которая отклоняет движущийся вдоль цепочки атом, т.е. разрушает кроудион. Нарушение симметрии линз в координационном цилиндре приводит дефокусировке атомных соударений. Асимметричные линзы являются дефокусирующими [7, 13, 14]. Если фокусирующие линзы увеличивают длину пробега кроудионов, то дефокусирующие линзы, наоборот, разрушают фокусировку.

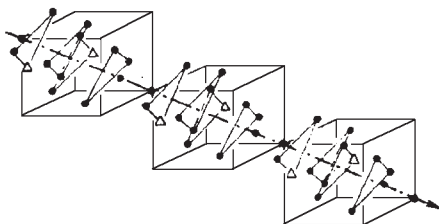


Рис. 3. Координационный цилиндр в направлении $\langle 111 \rangle$ для In_2Te_3 . Указаны дефокусирующие линзы. СВ (включающие «треугольники»)

Кроудион, добравшийся до дефокусирующей линзы, разрушается в этой точке, так что междуузельник локализуется именно вблизи нее. Разумеется, расстояния L_{hkl} между дефокусирующими линзами определяются исключительно кристаллической структурой данного соединения и кристаллографическим направлением в этой структуре. Критерий радиационной стойкости кристаллических соединений состоит в следующем. *Если в данном кристалле в любом кристаллографическом направлении длина пробега кроудиона меньше, чем размер зоны неустойчивости, то такой кристалл является радиационностойким.* Это отвечает неравенству [7, 13, 14]:

$$L_{hkl} < r_{hkl}. \quad (8)$$

Это неравенство наиболее часто осуществляется в кристаллах с «рыхлыми» решетками, с большим содержанием СВ. В таких структурах многие направления в решетке имеют асимметричные дефокусирующие линзы. Это наиболее сильное условие для радиационной стойкости. Но заметим, что «рыхлость» решетки предопределяет подавление продвижения кроудиона даже без участия «дополнительной дефокусировки» — только в результате того, что если вдоль данного направления в атомном ряду встречается СВ (пустая позиция), то вероятность уже простой фокусировки резко понижается за счет того, что на пути кроудиона встречается межатомное расстояние приблизительно в два раза большее, чем в плотноупакованном ряду [7, 15]. Заметим, что даже в плотных решетках кристаллических соединений (без СВ) фокусировка ослаблена по сравнению с одноатомными кристаллами. Дело в том, что если в цепочке присутствуют атомы с разной массой, то это приводит к уменьшению длины пробега кроудиона, хотя, как показали Торренс и Чаддертон [16] фокусировка в кристаллах сохраняется, даже когда в атомном ряду частицы с разной массой чередуются.

Приведенный критерий радиационной стойкости позволяет понять, в частности, причину эффекта аномально высокой ра-

диационной стойкости полупроводников типа In_2Te_3 , описанного в предыдущем разделе и предсказывать другие кристаллические вещества с повышенным радиационным ресурсом.

Последние обзоры по физике неустойчивых дефектов в твердых телах можно найти в работах [14, 17]. В этих работах суммированы теоретические и экспериментальные результаты о роли ЗН не только в радиационных свойствах, но рассмотрены также многочисленные эффекты в равновесных свойствах кристаллов. Неустойчивые короткоживущие пары вакансия – междоузельник представляют собою весьма распространенный равновесный тип дефектов, наряду с вакансиями Шоттки и парами Френкеля. Этот третий тип равновесных дефектов определяет ряд тепловых свойств металлов при высоких температурах, поведение дефектов при закалке, особый механизм диффузии, многие свойства суперионных проводников. Так что ЗН и их размеры определяют не только радиационные, но и многие равновесные характеристики твердых тел.

3.2. Кристаллографическая классификация материалов по радиационной стойкости

Как мы видели, при наличии зон неустойчивости вакансия–атом в междоузлии фокусировка и дефокусировка атомных соединений определяют меру радиационной стойкости кристаллических соединений. В работах Силсби, Нельсона и Томпсона [8] показано, что фокусировка реально может осуществляться только в направлениях, соответствующих низким индексам Миллера, поскольку во всех других направлениях расстояния между атомами в цепочках слишком велики, чтобы фокусировка была сколько-нибудь вероятной. Поэтому для выяснения возможности фокусировки в кристаллах с кубической решеткой достаточно исследовать только направления $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$. В одноатомных кристаллах с кубической решеткой фокусировка вдоль таких направлений осуществляется, поскольку имеются системы симметричных атомных линз.

Кристаллические соединения, в состав которых входит, по меньшей мере, два компонента, нужно исследовать специально.

Рассмотрим бинарные соединения с кубической решеткой. Их структуру можно представить с помощью кристаллохимической модели упаковки шаров-ионов. В плотнейшей упаковке ионов одного знака (представляющей собой гранецентрированный куб) имеются три системы пустот: две с тетраэдрическим окружением и одна с октаэдрическим. В сфалеритах (типа ZnS или $GaAs$) катионы занимают одну из двух систем тетраэдрических пустот, сформированных укладкой анионов. Конечно, полностью эквивалентную картину дает рассмотрение упаковки шаров-катионов, где в одной из двух систем тетраэдрических пустот размещены анионы, но обычно в таком подходе рассматривают плотную укладку шаров, имеющих больший радиус. В кристаллах флюорита (типа CaF_2) ионы фтора занимают обе системы тетраэдрических пустот в гранецентрированной упаковке ионов кальция. Октаэдрические пустоты остаются свободными. В кристаллах с решеткой каменной соли ($NaCl$ или PbS , например) катионы занимают октаэдрические пустоты в укладке анионов, а обе системы тетраэдрических позиций свободны. Есть несколько редко встречающихся структур (BiF_3 , Li_3N , например), в которых заполнены все три системы пустот. Это самая плотная укладка из всех возможных в кристаллических соединениях. Рассмотрение любого из названных выше трех направлений в решетке с низкими индексами Миллера показывает, что во всех структурах типа ZnS , CaF_2 , $NaCl$ и BiF_3 , в которых полностью заполнена одна или две или все три системы пустот в укладке, координационные цилиндры не содержат асимметричных атомных линз. Подробные данные об атомной структуре кристаллов можно найти, например, в [18, 19].

На рисунке 4 показана общая кристаллографическая схема плотной укладки ионов одного знака, обозначены позиции октаэдрических и тетраэдрических пустот в ней, обозначены треугольные и квадратные линзы, которые, будучи симметричными и, следовательно, фокусирующими при полном заполнении всех

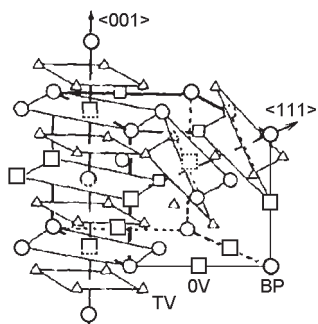


Рис. 4. Кристаллографическая схема структуры, построенной на основе укладки шаров-ионов одного знака. Обозначены позиции октаэдрических и тетраэдрических пустот и возможные фокусирующие линзы, которые осуществляются при заполнении O- и T-позиций

позиций в каждой данной из таких линз, приводят к увеличению длин пробега атомных кроудионов.

В кристаллах описанных выше структурных типов заполнение симметрично, и обязательно присутствуют симметричные линзы, так что на высокую радиационную стойкость надеяться не приходится.

Вот описание некоторых кристаллических структур, где присутствуют дефокусирующие линзы.

Кристаллическая структура типа In_2Te_3 в целом совпадает, как мы уже видели, с решеткой сфалерита: это тоже гранецентрированный куб по укладке анионов, катионы в которой размещаются только в одной из двух систем тетраэдрических пустот, но заполняют не все пустоты этой подсистемы, а только $2/3$ от их общего числа. Как мы видели, неполное заполнение данной системы пустот приводит к появлению асимметричных линз в координационном цилиндре вдоль направления $\langle 111 \rangle$, которые подавляют фокусировку.

Рассмотрение справедливо и для многих трехкомпонентных соединений, кристаллическая структура которых может быть представлена на основе модели упаковки шаров. Это, например, халькогенидные полупроводники типа $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$ (CdGa_2Se_4 , HgIn_2Te_4 и т.д.), строение которых такое же, как и у кристаллов типа In_2Te_3 с тем различием, что в катионной подрешетке в этих соединениях распределены два сорта ионов и содержится $1/4$ часть стехиометрических вакантных узлов, а e $1/3$, как в In_2Te_3 . Расстояние между дефокусирующими линзами

в таких структурах тоже небольшое, как и в кристаллах $A_2^{III}B_3^{VI}$, и их радиационная стойкость тоже очень высока.

Структуры типа Zn_3P_2 , которые кристаллизуются в решетке, похожей на CaF_2 (флюорит). Структурообразующая укладка — ионы фосфора. В подрешетке ионов цинка, распределенных в обеих подсистемах тетраэдрических пустот гранецентрированной укладки ионов фосфора, остается 1/4 часть незанятых позиций в каждой из двух подсистем. Появляются асимметричные атомные линзы, которые являются дефокусирующими.

Решетка типа Y_2O_3 , представляющая собою «антиструктуру» по отношению к структуре Zn_3P_2 , структурообразующим элементом удобно считать ионы иттрия. Здесь ионы кислорода тоже занимают 3/4 пустотных позиций в обеих тетраэдрических подсистемах пустот плотной укладки ионов иттрия. Также присутствуют дефокусирующие линзы.

Решетка типа Sc_2S_3 относится к классу структур типа каменной соли, но в отличие от $NaCl$, например, в катионной подрешетке Sc_2S_3 1/3 октаэдрических позиций остается незаполненной. Также есть асимметричные линзы. Также дефокусировка.

Тот факт, что позиции в данной подсистемах пустот в укладках ионов в соединениях, примеры которых приведены выше, оказываются не заполненными, есть следствие валентных соотношений в этих кристаллических соединениях.

Важный вывод: в кристаллах с рыхлой кристаллической структурой наличие дефокусирующих линз наиболее вероятно. Поэтому новые радиационностойкие материалы следует искать в первую очередь именно среди соединений с рыхлой кристаллической структурой.

Для оценки радиационной стойкости необходимо, используя оценки энергии миграции междоузельников, определить по (1) размеры зон неустойчивости, исследовать решетку на предмет обнаружения дефокусирующих линз и проверить соответствие критерию (8) [20].

Для быстрой оценки прогнозируемой меры радиационной стойкости кристаллов удобно воспользоваться «баллом радиационной

Таблица 1. Заполнение тетраэдрических и октаэдрических пустот, кристаллографические направления фокусировки и балл радиационной стойкости (РС)

Тип структуры	Доля занятых пустот в кубической укладке			Кристаллографическое направление возможной фокусировки			Балл РС
	Тетраэдрические пустоты		О-пустоты	⟨001⟩	⟨011⟩	⟨111⟩	
	I-под-система	II-под-система					
1	2	3	4	5	6	7	8
Структуры типа сфалерита и подобные им							
ZnS, GaAs	1	0	0	–	–	+	2
CuInTe ₂	1	0	0	–	–	+	2
Ag ₂ Hgl ₄	3/4	0	0	–	–	–	3
Hgl ₂ Te ₄	3/4	0	0	–	–	–	3
In ₂ Te ₃	2/3	0	0	–	–	–	3
Структуры типа флюорита и подобные им							
CaF ₂	1	1	0	+	+	+	0
Li ₃ AlN ₂	1	1	0	+	+	+	0
Li ₅ GeP ₃	1	1	0	+	+	+	0
Zn ₃ P ₂ , Y ₂ O ₃	3/4	3/4	0	–	–	–	3
Cu ₃ VS ₄	3/4	3/4	0	+	–	+	1
CuTe	1/2	1/2	0	+	–	–	2
Hgl ₂	1/4	1/4	0	–	–	–	3
SiS ₂	1/4	1/4	0	–	–	–	3

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Структуры типа каменной соли и подобные им							
NaCl	0	0	1	+	+	+	0
AgBiSe ₂	0	0	1	+	+	+	0
NaCrS ₂	0	0	1	+	+	+	0
PbSnS ₂	0	0	1	+	+	+	0
NaBiSe ₂	0	0	1	+	+	+	0
Sc ₂ S ₃	0	0	2/3	–	–	+	2
CdCl ₂	0	0	1/2	–	–	+	2
CrCl ₃	0	0	1/3	–	+	–	2
Структуры типа BiF ₃ и подобные им							
BiF ₃ , Li ₃ Bi	1	1	1	+	+	+	0
MgAl ₂ O ₄	1/8	1/8	1/2	–	–	+	2
Co ₉ S ₈	1/2	1/2	1/8	–	+	–	2

стойкости (PC)».

В таблице 1 представлены только соединения с кубической решеткой (или очень близкие к ней кристаллохимически), строение которых может быть рассмотрено на основе кристаллохимического подхода укладки шаров-ионов. Структура таблицы такова. В первых ее столбцах приведены числа заполнения каждой из двух подсистем тетраэдрических (Т) пустот и октаэдрических (О) пустот. Следующие три столбца характеризуют наличие (+) или отсутствие (–) фокусировки вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Речь идет о наличии или отсутствии фокусировки *только* в таком смысле: возможно ли удаление междуузельника на расстояния, превышающие размеры ЗН. Если расстояние между дефокусирующими линзами меньше периода

решетки в данном направлении, то направлению приписывается знак (–), т.е. фокусировка несомненно отсутствует; если больше — то знак (+). Размеры ЗН могут превышать период решетки. Тогда утверждение о наличии фокусировки вдоль данного направления по указанному определению может оказаться излишне сильным для вывода о том, что вылетевший в этом направлении из своего узла может образовать долгоживущую пару Френкеля. Если же размер ЗН меньше периода решетки, то утверждение о том, что фокусировка отсутствует, является слишком сильным для вывода о том, что пара вакансия–междоузельник обязательно является неустойчивой. Поэтому значки (+) и (–) в этом контексте достаточно условны. Тем не менее, они вполне применимы для предсказания особо радиационностойких материалов.

Если фокусировка (в указанном выше смысле) отсутствует во всех трех направлениях, то следует ожидать, что соответствующий кристалл обладает очень высокой радиационной стойкостью. Если фокусировка имеет место для одного из трех направлений, прогнозируется более низкая радиационная стойкость и так далее. Можно ввести *балл радиационной стойкости (РС балл)* как сумму трех значков (–). Он приведен в последнем столбце таблицы 1.

Ясно, что наиболее высокая радиационная стойкость прогнозируется у соединений типа In_2Te_3 , CdGa_2Se_4 , Y_2O_3 , Ag_2HgI_4 , HgI_2 . Все соединения с такой структурой имеют РС балл 3.

Наши эксперименты, а позднее и эксперименты других авторов показали, что полупроводники In_2Te_3 , Ga_2Te_3 , Ga_2Se_3 , HgIn_2Te_4 , диэлектрик Y_2O_3 действительно обладают рекордным радиационным ресурсом.

Заметим, что проведенное выше рассмотрение для структур на основе плотнейшей кубической упаковки легко распространяется и на структуры на основе гексагональной плотной упаковки шаров-ионов.

3.3. О радиационной стойкости многокомпонентных полупроводников

Из проведенного выше рассмотрения ясно, что нарушение симметрии атомных линз приводит к дефокусировке атомных столкновений к повышению радиационной стойкости.

В 3.2 мы рассмотрели очень сильные нарушения, когда один из трех атомов, составляющих фокусирующую линзу отсутствует, и линза из фокусирующей становится дефокусирующей.

Возможны и менее сильные нарушения симметрии координационных цилиндров, когда все три атома в линзе присутствуют, но линзы деформированы. Конечно, такие искажения симметрии линз не могут дать столь радикального увеличения радиационной стойкости, как полное разрушение атомных линз, тем не менее, их следует учитывать в обсуждаемых процессах.

Вообще решетки с более низкой симметрией должны быть (при прочих равных условиях) более устойчивыми к радиационным воздействиям, чем их более симметричные аналоги. Вот важный пример. Существуют трехкомпонентные аналоги соединений $A^{II}B^{VI}$ — это полупроводники типа $CuInTe_2$ или $CuGaSe_2$. Есть трехкомпонентные аналоги соединений $A^{III}B^V$, например, $ZnGeAs_2$, $CdSnP_2$. Все они имеют решетку халькопирита, расположение анионов в которой не отличается от решетки сфалерита в $CdTe$, $ZnSe$, $GaAs$ или GaP , например. Но упорядочение в катионной подрешетке двух разных атомов в трехкомпонентных соединениях приводит к удвоению периода решетки вдоль одного из кристаллографических направлений. Решетка становится тетрагональной. Одновременно возникает так называемое «халькопиритное сжатие», так что отношение параметров решетки c/a оказывается меньше 2 [21, 22]. Чем больше отличается это отношение от значения 2, тем больше искажение решетки по сравнению с ее кубическим прототипом. Следует ожидать, что понижение симметрии решетки этих трехкомпонентных кристаллов должно приводить к росту радиационной стойкости их параметров.

Если предстоит выбор наиболее радиационностойких кристаллов из числа трехкомпонентных полупроводников типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ или $A^{II} B^{IV} C_2^V$, то следует ориентироваться на следующее правило. Очень давно мы показали, что соединения, у которых степень ионности связей наиболее высокая, а у двух присутствующих в решетке катионов велико различие их кристаллохимических ионных радиусов, то «халькопиритное» сжатие наибольшее (т.е. отношение c/a больше, чем у других отличается от 2) [22]. Поэтому следует ожидать более высокой радиационной стойкости у соединений с серой, азотом, фосфором.

Есть и второй механизм нарушения фокусировки в трехкомпонентных полупроводниках с решеткой, близкой к сфалериту. Обратившись к рис. 2, легко видеть, что цепочка анионов в направлении $\langle 111 \rangle$ окружена линзами из катионов. В каждой такой треугольной линзе в случае $A^{II} B^{VI}$ все атомы одинаковы, а в соединениях $A^I B^{III} C_2^{VI}$ в каждой их этих линз непременно присутствуют катионы двух сортов. Это создает асимметрию потенциала, ослабляет фокусировку анионов, покидающих свой узел и должно увеличивать радиационную стойкость. Катионные же цепочки окружены симметричными линзами анионов. Тем не менее, фокусировка катионов в таких структурах тоже ослабляется, но по другой причине, связанной с ослаблением простой фокусировки по Силсби. Дело в том, что в цепочке катионов таких трехкомпонентных кристаллов чередуются катионы с двумя разными массами, поэтому передача импульса при столкновении оказывается не полной, что приводит к уменьшению длины свободного пробега крудионов.

Таким образом, использование трехкомпонентных полупроводников в условиях действия больших потоков ионизирующего излучения — при прочих равных условиях — предпочтительнее по сравнению с бинарными и одноатомными. В этой связи тенденция к применению трехкомпонентных халькогенидов в устройствах

для преобразования солнечной энергии дает не только перспективу улучшения технических характеристик преобразователей [23, 24], но и перспективу более длительного их применения, в частности, в условиях открытого космоса.

3.4. Ограничения применимости критерия радиационной стойкости

Важнейшее ограничение: *критерий относится к чистым кристаллическим материалам, примеси и другие дорадиационные дефекты решетки могут существенно влиять на радиационную стойкость* (см. [7, 14]).

Примеси в решетке могут конкурировать с компонентами неустойчивых пар и образовывать комплексы, в которых участвуют атом примеси и один их компонентов пары — вакансия или междоузельник. Конечно, при этом второй компонент не рекомбинирует, и оба становятся долгоживущими. Различные варианты стабилизации неустойчивых пар, приводящие к ухудшению радиационной стойкости, рассмотрены в [7], где можно найти ссылки и на более подробные расчеты.

Критерий (8) может быть применен к любым соединениям. Но столь простое исследование фокусировки, которое иллюстрировано выше, возможно только для решеток, которые могут быть представлены на основе модели плотнейшей упаковки. Разумеется, подобное рассмотрение для более сложных структур, в частности, структур с лигандами, невозможно. Такие решетки, именно каждая из них в отдельности, требуют специального рассмотрения: фокусировка в таких структурах не может быть проанализирована в модели упаковок шаров.

4. Рабочие элементы на основе радиационностойких полупроводников $A_2^{III}B_3^{VI}$

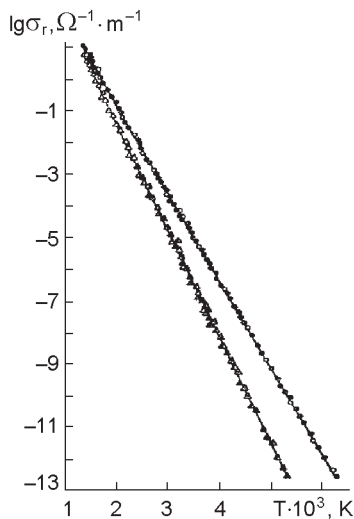
4.1. Еще об одной особенности полупроводников



В этом обзоре мы рассмотрим, главным образом, технические устройства на основе кристаллов типа $A_2^{III}B_3^{VI}$, обладающих наибольшим радиационным ресурсом из всех известных полупроводников. Свойства этих полупроводников обладают рядом особенностей, которые подробно описаны в [7] с изложением физических механизмов их появления. Здесь мы должны упомянуть лишь еще об одной, которая в существенной степени определяет возможности использования этих полупроводников в технике.

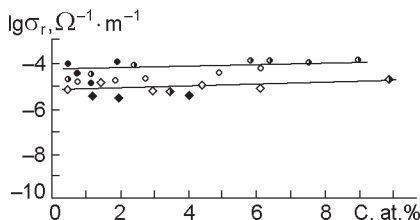
Главная особенность электрических свойств $A_2^{III}B_3^{VI}$ с решеткой типа сфалерита состоит в том, что введение примесей в эти полупроводники не приводит к появлению примесной проводимости. Природа этого явления тоже определяется наличием в решетке стехиометрических пустот. Было показано, что наиболее выгодной в таких структурах является локализация примесей в СВ в неионизированном, атомарном состоянии, так что атомы примесей (так же, как лишние, сверхстехиометрические атомы) не вступают в химическую связь с атомами решетки, что было теоретически и экспериментально показано на основе термодинамических данных о растворимости примесей, исследований ядерного гамма-резонанса и изучения проводимости, концентрации носителей заряда, термоэдс и т.д. [25]. Поэтому независимо от концентрации и химической индивидуальности примесей проводимость в этих кристаллах остается собственной. На рис. 5 представлена температурная зависимость проводимости In_2Te_3 и Ga_2Te_3 с химически различными примесями. Рис. 6 иллюстрирует независимость электропроводности этих полупроводников от концентрации химически различных примесей. Очевидно, что примеси не влияют на проводимость этих полупроводников. Заметим, что отклонения от стехиометрии, которые обнаружены и в In_2Te_3 , и в Ga_2Te_3 , являются односторонними: только в сторону избытка индия или галлия соответственно, причем

Рис. 5. Температурная зависимость проводимости полупроводников In_2Te_3 и Ga_2Te_3 с различными примесями. (сверхстехиометрические индий и галлий, примеси цинка и меди в разных концентрациях)



механизм растворения сверхстехиометрического избытка такой же, как механизм растворения инородных примесей — локализация атомов в СВ. Это проявляется, в частности, в полном топологическом сходстве диаграмм состояния In_2Te_3 — примесь и In_2Te_3 — сверхстехиометрический индий. Теория явления химической инертности примесей в полупроводниках с СВ (см. [7]) показывает, что внедренные в СВ нейтральные примесные атомы создают только упругие напряжения в решетке. Сечения рассеяния носителей заряда на них

Рис. 6. Независимость проводимости In_2Te_3 и Ga_2Te_3 от концентрации химически различных примесей



невелики, но все-таки влияют на подвижность последних. Заметим здесь, что СВ и катионы в In_2Te_3 могут упорядочиваться, чему соответствует фазовый переход. Подвижность электронов в упорядоченном In_2Te_3 превосходит подвижность дырок и составляет $50 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Подобное упорядочение в Ga_2Te_3 удается наблюдать очень редко. Подвижность дырок в Ga_2Te_3 , где катионы и СВ не упорядочены, выше, чем подвижность электронов и составляет $7\text{--}10 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Явление химической (и электрической, конечно) инертности примесей строго доказано экспериментально для полупроводников In_2Te_3 и Ga_2Te_3 . В кристаллах Ga_2Se_3 электрическая активность примесей тоже подавлена, но при температурах до 400 К достаточно часто наблюдается проводимость, несколько превышающая собственное значение. Наиболее вероятно, это связано с тем, что Ga_2Se_3 , в отличие от названных выше теллуридов, всегда содержит большое количество дефектов упаковки, которые и создают, по-видимому, локальные уровни в запрещенной зоне (см. [7]).

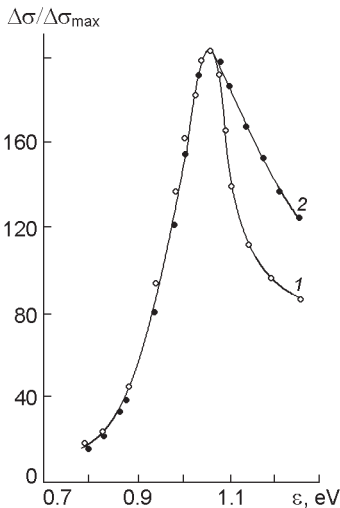
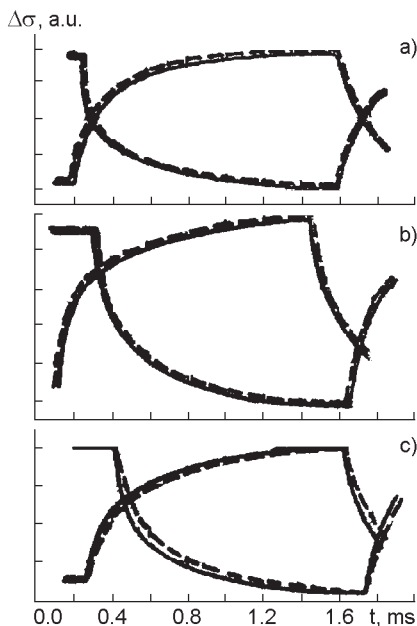


Рис. 7. Спектральная зависимость фотопроводимости In_2Te_3 до (1) и после (2) воздействия потоком быстрых нейтронов реактора $2 \cdot 10^{21}$ нейтрон/ м^2

Рис. 8. Кинетика нарастания и спада фототока в кристаллах In_2Te_3 , Ga_2Te_3 и Ga_2Se_3 до и после (пунктир) облучения потоком $3 \cdot 10^{21}$ электрон/ м^2 с энергией 10 МэВ



Подавление электрической активности примесей дает определенные преимущества для технологии изготовления таких материалов, поскольку получение воспроизводимых параметров не требует глубокой очистки от примесей. Следует заметить, что электрически нейтральные примеси имеют очень малые сечения захвата заряженных компонентов неустойчивых пар вакансия–ион в междоузлии, поэтому комплексы при облучении не образуются. Между прочим, это, конечно, одна из причин, почему эффект радиационной стойкости, описанный в предыдущем разделе, удалось обнаружить на материалах, не подвергавшихся специальной очистке от примесей. В противном случае эффект мог бы оказаться менее выраженным. Заметим также, что вследствие довольно малой подвижности носителей в полупроводниках с СВ, их электрические

и фотоэлектрические параметры практически не зависят от того, является исследуемый образец монокристаллом или поликристаллом, это проверялось специально. Этот факт тоже создает определенные технологические преимущества для использования таких материалов в соответствующих приборах.

В полупроводниках типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ с алмазоподобной решеткой наблюдается только собственная фотопроводимость со спектральным максимумом в области энергий квантов, близких к ширине запрещенной зоны. Рис. 7 показывает также, что облучение совершенно не влияет на положение спектрального максимума фотопроводимости, так же как на абсолютную чувствительность при низких энергиях квантов.

Релаксация фотовозбуждения подчиняется квадратичному закону, т.е. соответствует прямой рекомбинации электронов из зоны проводимости с дырками из валентной зоны. Рис. 8 иллюстрирует полное сохранение кинетических параметров фотосигнала после воздействия больших доз облучения. Заметим, что в классических полупроводниках времена жизни носителей заряда обычно очень быстро падают после таких воздействий.

Квадратичный закон рекомбинации носителей, так же, как отсутствие проявления примесных состояний в спектрах фотопроводимости, разумеется, есть следствия того, что нейтральные примеси, создающие только упругие напряжения в решетке, не образуют глубоких уровней в запрещенной зоне, которые могли бы служить центрами рекомбинации, не говоря уже о прямом фотовозбуждении нейтральных атомов.

4.2. Радиационнотойкие терморезисторы и фоторезисторы

Вследствие того, что электропроводность полупроводников $A_2^{III}B_3^{VI}$ является собственной, чувствительность терморезисторов на их основе весьма высока. В области температур, близких к комнатной, коэффициент температурной чувствительности составляет: 6 %/град у

In_2Te_3 (ширина запрещенной зоны $E_g = 1,18$ eV); 9%/град ($E_g = 1,27$ eV) у Ga_2Te_3 ; 14%/град у Ga_2Se_3 ($E_g = 1,95$ eV). Конечно, температурный коэффициент сопротивления этих материалов не является постоянным, уменьшаясь с ростом температуры. Это ограничивает сферу их применения в качестве терморезисторов. Ограничением являются и температуры плавления этих веществ. Еще более жестким ограничением по температуре является диспропорциональная потеря компонентов при высокой температуре и окисление при нагреве на воздухе. Реальный диапазон применения 200–450 К. При использовании защитных покрытий верхний предел применения может быть расширен до 650 К. Такие устройства позволяют осуществлять весьма точные измерения температуры *в условиях действия больших потоков ионизирующих излучений*, в частности, *непосредственно* в канале реактора, конечно только тогда, когда радиационная проводимость меньше, чем темновая (см. 5.1).

Отметим, что полупроводники In_2Te_3 и Ga_2Te_3 могут быть использованы и в качестве материалов для термоэлектрических датчиков: тоже вследствие того, что эти полупроводники являются собственными, их коэффициент термоэдс очень большой (порядка 1000 мкВ/град в In_2Te_3). Но в условиях облучения потоками ионизирующего излучения с большими интенсивностями использование In_2Te_3 и Ga_2Te_3 для измерений температуры более рационально в режиме терморезисторов, а не в режиме термопар. Что же касается сохранения термоэлектрических параметров *после* воздействия облучения, то они сохраняются — у Ga_2Te_3 полностью, у In_2Te_3 почти полностью (небольшое уменьшение коэффициента термоэдс у In_2Te_3 связано с радиационным разупорядочением в катионной подрешетке). Использование полупроводников этого типа для прямого преобразования энергии ядерных излучений в реакторе в электрическую в промышленных масштабах нецелесообразно, поскольку термоэлектрическая эффективность их мала из-за очень низкой теплопроводности, что тоже связано с наличием СВ (см. [7]). Между тем, как бы мала она ни была, она позволяет использовать

энергетические отходы производства без каких-либо дополнительных затрат. Вероятно, стоило бы исследовать такие возможности. Имеет смысл рассмотреть и возможность использования таких термоэлементов в качестве долгодействующих источников тока малой мощности с нагревом от радиоактивных источников, в частности, в захоронениях радиоактивных отходов.

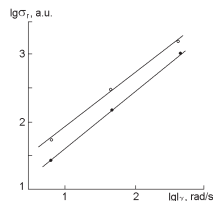
Фоточувствительность кристаллов типа In_2Te_3 значительно меньше, чем у классических полупроводников, применяющихся для целей измерения световых потоков. Тем не менее, использование подобных полупроводников может оказаться полезным тогда, когда необходимо сохранить работоспособность соответствующего рабочего элемента *после воздействия* больших потоков ионизирующих частиц. Применение же фоторезисторов *во время* их пребывания в области больших полей ионизирующих излучений исключено, поскольку последние возбуждают электронную подсистему кристаллов и приводят к радиационно-индуцированной электронной проводимости. Впрочем, если радиационный фон не очень высок, а интенсивность фотосигнала велика, возможность использования фоторезисторов на основе полупроводников типа $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ сохраняется. Они могут быть использованы в зонах реактора за первой стенкой и в камерах захоронения, так же как терморезисторы и термоэлементы на основе тех же полупроводников.

4.3. Измерители больших потоков гамма излучения

Радиационно-индуцированная проводимость при достаточно больших мощностях дозы гамма-излучения может превосходить равновесную (темновую) проводимость образцов на много порядков.

Радиационно-индуцированная проводимость определялась как приращение проводимости над равновесной под облучением потоком гамма-квантов, а относительная радиационная проводимость — как отношение указанного приращения к темновой проводимости. Использовалось излучение от источников ^{137}Cs , энергия гамма-квантов 0,66 Мэв. Мощности дозы 8 и 50 рад/с. Ис-

Рис. 9. Относительная радиационная проводимость Ga_2Se_3 в зависимости от мощности дозы гамма-излучения (два образца)



пользовался также источник ^{60}Co (энергия гамма-квантов 1,2 Мэв) с мощностью дозы 500 рад/с. Измерения проводились на аттестованных источниках Института тепловых и радио-измерений в Менделеево (Россия).

На рис. 9 показана зависимость относительной радиационной проводимости от мощности дозы облучения для кристалла Ga_2Se_3 (данные относятся к температуре облучения 295 ± 5 К). Видно, что в этом диапазоне доз зависимость является линейной. Использование гамма-квантов разных энергий для построения зависимости, изображенной на рис. может показаться не совсем корректным, поскольку сечение возбуждения электронов зависит от энергии атакующих частиц. По-видимому, в диапазоне энергий гамма-квантов 0,66–1,2 Мэв эта зависимость является достаточно слабой, так что изменение интенсивности облучения на порядок делает несущественным эти небольшие различия.

Линейная зависимость рис. 9 может быть использована в качестве репера для измерений больших мощностей дозы гамма излучения. Коэффициент пропорциональности (чувствительность устройства по отношению к мощности дозы), так же, как и абсолютные значения ответа, не изменяются, по крайней мере, после воздействия доз до 120 Мрад. Таким образом, устройства на основе полупроводников типа $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ могут быть использованы для дозиметрии больших доз и больших мощностей дозы гамма-излучения. Порог обнаружения для кристаллов Ga_2Se_3 составляет при комнатной температуре приблизительно 2–3 рад/с, для теллуридов он еще выше. Порог обнаружения может быть понижен при понижении

температуры рабочего элемента. При любых обстоятельствах полупроводники типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ даже отдаленно не могут конкурировать с чувствительностью любых других устройств для измерения небольших интенсивностей гамма-потокосов.

С той же определенностью можно утверждать, что $A_2^{III}B_3^{VI}$ являются уникальными материалами для компактных полупроводниковых измерителей больших доз гамма-излучения.

4.4. Измерители больших потоков быстрых электронов

Измерения проводились на импульсном линейном ускорителе электронов Харьковского физико-технического института. Использовались импульсы с длительностью 1,5 мкс с разной частотой следования: одиночные, 0,125 Гц, 0,25 Гц, 12,5 Гц, 25 Гц, 50 Гц. Энергия электронов изменялась в диапазоне 10–295 МэВ. Диапазон плотности потока электронов в импульсе составлял 10^{16} – 10^{18} электрон/см²·с. Апертура пучка была достаточной, чтобы образец с линейными размерами площадью 5×5 мм² полностью накрывался пучком. Под действием столь мощных пучков образцы нагревались. Для поддержания постоянной температуры 310 ± 10 К их обдували струей сжатого воздуха.

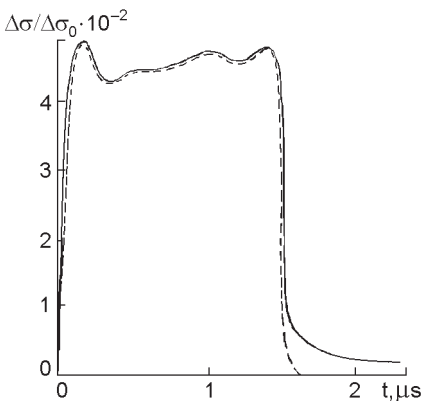
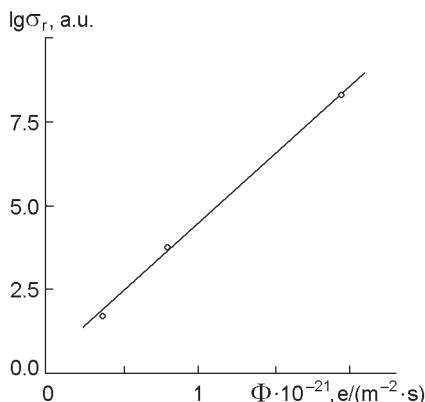


Рис. 10. Импульс тока в In_2Te_3 , наведенный потоком электронов с энергией 25 МэВ

Рис. 11. Зависимость радиационной проводимости в Ga_2Te_3 от плотности потоков электронов с энергией 275 МэВ



На рис. 10 показан импульс тока через образец In_2Te_3 , возбужденный импульсом потока электронов с энергией 25 МэВ. Пунктирная линия — форма импульса потока, рассчитанная по техническим параметрам ускорителя. Очевидно, что кривые совпадают. Присутствует лишь очень небольшой «хвост», как и полагается, на задней части импульса, который определяется замедлением темпа спадания концентрации неравновесных носителей заряда, когда последняя уже невелика. Следует заметить, что квадратичный закон рекомбинации возбужденных носителей заряда в образцах является выигрышным для целей детектирования таких гигантских плотностей ионизирующего излучения, поскольку возбужденные носители при столь большой интенсивности потока рекомбинируют быстро, не накапливаются, и именно поэтому столь точно воспроизводится импульс потока.

На рис. 11 приведена зависимость радиационной проводимости от плотности потока электронов для Ga_2Te_3 в максимуме сигнала при таком же импульсном возбуждении с энергией электронов 275 МэВ. Зависимость линейна по крайней мере в области очень больших плотностей потока. Это создает возможности для дозиметрии. Как и следовало ожидать, есть зависимость радиационной проводимос-

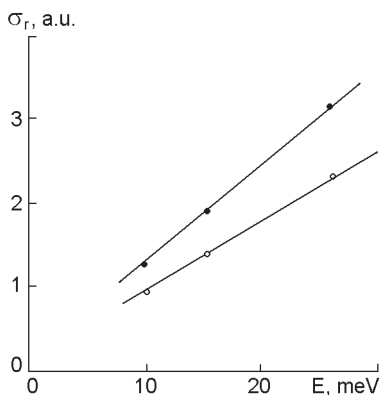


Рис. 12. Зависимость радиационной проводимости Ga_2Te_3 от энергии электронов в пучке при разных плотностях

ти от энергии электронов. Эти зависимости различны для разных плотностей тока (рис. 12).

В экспериментах на ускорителе были достигнуты флюэнсы до $4 \cdot 10^{17}$ электронов/см². Эксплуатационные параметры не изменились. Радиационная стойкость этих материалов подтверждается и при таких воздействиях.

Описанные результаты свидетельствуют о том, что рабочие элементы на основе полупроводников типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ могут быть с успехом использованы для измерения исключительно больших интенсивностей потоков электронов. Это может быть важным для управления потоками в любых устройствах, где необходимо поддерживать заданные значения потока. Поскольку такие полупроводниковые датчики могут быть сделаны миниатюрными (включая пленочное исполнение), радиационностойкие рабочие элементы могут быть использованы и для построения диаграмм распределения плотности потока по ширине пучка в мощных ускорителях.

5. Активные элементы электроники с большим радиационным ресурсом

5.1. Электроника на собственных полупроводниках

Все измерительные устройства, описанные в разделе 4, представляют собою «двухполюсники» — резисторы, изменяющие свое сопротивление под действием тех или иных внешних воздействий. До недавнего времени казалось, что создание каких бы то ни было активных элементов электроники на основе полупроводников типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ невозможно принципиально, поскольку в любых таких устройствах необходимы p - n -переходы. Действительно, создание p - n -переходов требует осуществления контакта между полупроводниками с разным типом проводимости, что достигается при легировании кристаллов донорными и акцепторными примесями. Между тем, как мы видели выше (см. 4.1), полупроводники типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ остаются собственными при легировании любыми примесями. Это исключает возможность создания p - n -переходов традиционными методами.

5.2. Диоды на собственных полупроводниках

Возможность их создания рассмотрена в работах [26–29].

На рис. 13 изображена схематическая диаграмма энергетических зон в структуре «металл–полупроводник 1–полупроводник 2–металл». Толщины слоев $l_{n,p}$ обоих собственных полупроводников в этом гетеропереходе (ГП) намного меньше радиуса Дебая r_D . На рисунке работы выхода выбраны так, работа выхода электронов из металла находится приблизительно посередине между работами выхода двух полупроводников. Встроенное поле определяется разностью работ выхода последних, а уровень Ферми жестко зафиксирован его положением в металле по обе стороны от ГП. При таком соотношении параметров объем обоих контактирующих полупроводников охвачен слоем объемного заряда, но распределение носителей неоднородно: в центральной части каждого из контактирующих полупроводников концентрация преобладающих носителей меньше, чем вблизи плоскости ГП, но в то же

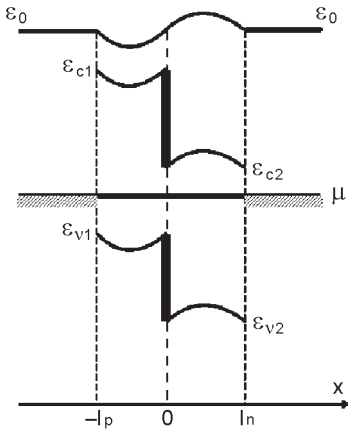


Рис. 13. Зонная диаграмма тонкопленочного гетероперехода двух собственных полупроводников в равновесии. ϵ_c — энергия дна зоны проводимости, ϵ_v — энергия потолка валентной зоны, ϵ_0 — энергия электрона при бесконечном удалении от системы, μ — уровень Ферми в металле

время намного больше соответствующего значения в однородном массивном полупроводнике.

Прохождение тока в рассматриваемой гетероструктуре обусловлено следующими факторами. Из-за малой толщины полупроводников объемная рекомбинация в них не является эффективной. При достаточно большом различии термодинамических работ выхода электронов (что практически всегда легко подобрать для конкретных материалов) оба тонкослойных полупроводника, находясь в области объемного заряда, и его изменение при протекании тока оказывается незначительным. Поэтому электронная и дырочная подсистемы, локализующиеся по разные стороны ГП, оказываются независимыми. Значительная величина потенциальных барьеров в плоскости ГП при отсутствии поверхностной рекомбинации обуславливает накопление зарядов именно на ГП. Под воздействием приложенного внешнего напряжения формируется такое распределение электронов и дырок, что дрейфовый ток, вызванный встроенным электрическим полем, практически компенсируется диффузией носителей. В результате протекание тока в каждой из подсистем (электронной и дырочной в левом и правом полупроводниках рис. 13) происходит в условиях, близких к диффузионно-дрейфовому

равновесию. Это приводит к асимметрии вольт-амперной характеристики. В отличие от традиционного p - n перехода, предельные значения тока (токи насыщения) есть в обоих направлениях протекания, и их величины сильно различаются:

$$\begin{aligned} j_{s+} &= 2\pi^2 kT \left[\frac{l_p^3}{r_{D1}^2 n_{01} u_{p1}} + \frac{l_n^3}{r_{D2}^2 n_{02} u_{n2}} \right]^{-1}, \\ j_{s-} &= kT \left[\frac{r_{D1}}{n_{01} u_{n1}} + \frac{r_{D2}}{n_{02} u_{p2}} \right]^{-1} \exp\left(-\frac{e\varphi_k}{4kT}\right), \end{aligned} \quad (9)$$

где u_n , u_p — подвижности электронов и дырок, n_0 — концентрация носителей в массивном однородном собственном полупроводнике.

Оценки для двух полупроводников с разными значениями ширины запрещенной зоны и следовательно, разными собственными концентрациями носителей заряда в равновесии при комнатной температуре, с разными подвижностями электронов и дырок (см. выше) показывают, что ток через структуру в пропускном направлении может достигать величины 10^{-3} А/см², тогда как в запиорном направлении ограничен значением порядка 10^{-8} А/см².

Изложенное выше позволяет увидеть некую аналогию с традиционными p - n переходами, хотя физические процессы в рассматриваемых структурах совершенно иные.

Это результат теоретического исследования. Он показывает, что создание выпрямителей на основе ГП двух собственных полупроводников вполне реально. Так что при соответствующей экспериментальной разработке радиационностойкие электронные выпрямители могут быть с успехом осуществлены на основе полупроводников типа $A_2^{III}B_3^{VI}$.

5.3. Транзисторы на собственных полупроводниках

В работе [29] мы предложили многослойную тонкопленочную структуру на основе собственных полупроводников, в которой может

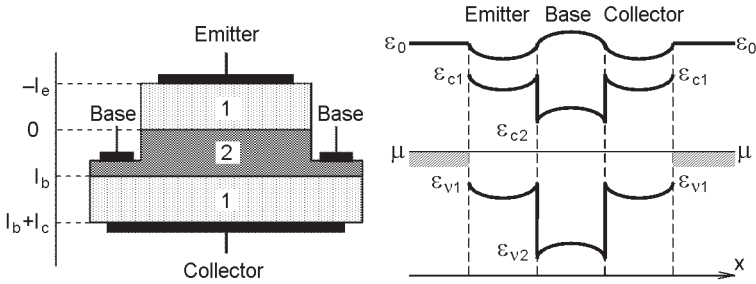


Рис. 14. Принцип конструкции и зонная диаграмма транзисторной гетероструктуры

быть получен не только эффект выпрямления, но и эффект усиления. Возможная конструкция такого элемента приведена на рис. 14.

Как и в рассмотренном выше примере ГП, в данной структуре согласованным выбором полупроводниковых пленок и металлических электродов может быть достигнуто такое равновесное распределение носителей, что в областях 1 (эмитерная и коллекторная области, см. рис. 14) преобладают дырки, а в 2 (базовой) — электроны. При приложении «открывающего напряжения» (напряжения того знака, ток насыщения при котором больше) к эмитерному ГП дырки из него переходят в базовый слой полупроводника. Однако, поскольку последний достаточно тонкий (толщины пленок l_e , l_b и l_c порядка радиуса Дебая и значительно меньше диффузионной длины) эти неравновесные носители достигают коллекторного перехода и оказывают влияние на его сопротивление. Описанный механизм близок к механизму инжекции носителей в традиционных транзисторных структурах, однако, что в рассматриваемом случае инжекция определяется встроенным электрическим полем, которое вызвано контактной разностью потенциалов. Важно, что встроенное поле обязательно должно превышать приложенное внешнее поле, поскольку именно оно создает необходимое для функционирования прибора распределение носителей.

В определенных условиях указанное взаимное влияние гетеропереходов приводит к тому, что очень небольшое изменение напряжения на эмитерном переходе может вызывать значительно большее изменение напряжения или тока на коллекторном переходе, т.е. получить эффект усиления входного сигнала. Последний удобно характеризовать с помощью коэффициента передачи тока:

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial j_c}{\partial V_e} / \frac{\partial j_b}{\partial V_e} \right]_{V_c \rightarrow 0, V_c + V_e = \text{const}}, \quad (10)$$

где j_b и j_c ток базы и коллектора, V_e и V_c — напряжения на эмитерном и коллекторном переходах соответственно.

В рассматриваемой структуре могут реализовываться два предельных случая токопереноса: либо он контролируется поверхностными механизмами рекомбинации электронов и дырок в плоскости ГП, или же определяется объемными процессами. В последнем случае имеет место теоретический предел достижимой величины коэффициента передачи тока:

$$\beta = \frac{u_{n1} n_{01} r_{D2}}{u_{p2} n_{02} r_{D1}} \approx \exp \left(\frac{3(\varepsilon_{g2} - \varepsilon_{g1})}{4kT} \right), \quad (11)$$

где ε_{g1} , ε_{g2} — значения ширины запрещенных зон собственных полупроводников, составляющих ГП.

Это ограничение очень мягкое: коэффициент передачи тока в реальной конструкции будет ограничен значительно меньшим значением за счет действия факторов, которые не учитывались в простейшей модели, цель которой была в том только, чтобы показать принципиальную возможность создания активных элементов на собственных полупроводниках. Заметим все-таки, что поскольку отношение подвижностей дырок и электронов в двух контактирующих полупроводниках, как бы велико оно ни было, влияет на предельный коэффициент усиления значительно меньше, чем отношение равновесных концентраций носителей в них, тем более, что зависимость r_D от концентрации носителей ($n^{-1/2}$) еще больше

усиливает зависимость коэффициента усиления от разности в значениях ширины запрещенной зоны контактирующих собственных полупроводников.

Другой идеей [30] создания аналога транзистора на собственных полупроводника является использование эффекта Зенера, согласно которому внешнее электрическое поле, налагаемое на кулоновское поле ядра атома в полупроводнике, понижает ионизационный потенциал и способствует ионизации атома. На языке зонной теории это эквивалентно увеличению вероятности перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости и к росту концентрации пар свободных носителей заряда — электронов и дырок. На первый взгляд, это не должно играть существенную роль по сравнению с электрическими полями вблизи атомных ядер, но из-за большого числа атомов в единице объема, общее возрастание концентрации носителей тока может быть существенным даже при умеренных значениях напряженности внешнего поля. Поэтому если поместить полупроводник между пластинами плоского конденсатора, то можно управлять концентрацией свободных носителей тока, изменяя разность потенциалов между его обкладками. Конечно, эффект возможен только в пленках, толщина которых не превышает радиуса экранирования Дебая.

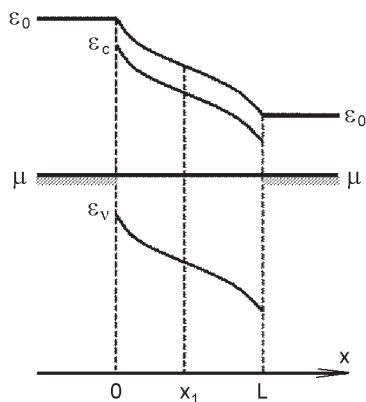
Рассмотренные в этом разделе теоретические возможности дают реальную перспективу технической разработки радиационноустойчивых транзисторов на основе собственных полупроводников.

5.4. Фотовольтаические преобразователи

Рассмотренный в п. 5.2 тонкопленочный гетеропереход может служить основой для радиационноустойчивого фотовольтаического преобразователя. Достаточно перспективным представляется и исследование рассмотренного выше транзистора как активного оптоэлектронного прибора.

Однако, фотовольтаический эффект может иметь место и в более простой тонкопленочной гетероструктуре [27, 28], зонная диаграмма

Рис. 15. Зонная диаграмма тонкопленочной структуры «металл-собственный полупроводник-металл» в равновесии. x_1 — координата области полупроводника, концентрация носителей в которой равна собственной, L — толщина полупроводниковой пленки



которой приведена на рис. 15. Гетероструктура представляет собой пластину собственного полупроводника толщиной порядка радиуса экранирования Дебая, помещенную между двумя металлическими электродами (МiМ структура). Выбор материалов определяется только тем, чтобы работа выхода электронов полупроводника была бы промежуточной между работами выхода металлов на противоположных контактах, а разности работ выхода превышали бы температуру. Последнее условие выполняется практически всегда. При таких соотношениях формируется неоднородное распределение носителей по толщине полупроводника: область вблизи левого контакта оказывается обедненной, а вблизи правого — обогащенной электронами. В центральной части полупроводника концентрация носителей почти не отличается от концентрации в собственном массивном полупроводнике. Но в этой области имеется значительное встроенное электрическое поле. Такое сочетание свойств является перспективным для использования этих гетероструктур в качестве фотопреобразователей, поскольку именно наличие области с высоким удельным сопротивлением служит предпосылкой для формирования фото-ЭДС.

Фото-ЭДС такой структуры сравнима с вентильной фото-ЭДС традиционного $p-n$ перехода. Эта аналогия объясняется тем, что с физической точки зрения данная структура представляет собой два (каждый для своего типа носителей) соединенных параллельно барьеров Шоттки. Поэтому формирующаяся в MiM структуре фото-ЭДС может достигать значений, близких к таковым в традиционных фотоэлементах на основе гетероконтактов примесных полупроводников.

Собственный полупроводник $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$, принадлежащий системе $\text{In}_2\text{Te}_3\text{-HgTe}$ стал основой эффективных фотовольтаических преобразователей излучения на диодах Шоттки в ближней инфракрасной области спектра [31]. Спектральная зависимость фоточувствительности охватывает диапазон длин волн от 0,6 до 1,8 мкм. Люкс-амперная чувствительность весьма высока, а темновые токи на уровне $3 \cdot 10^{-9}$ А, что на порядок ниже, чем в применяемых в настоящее время германиевых фотодиодах. Этот полупроводник может использоваться, в частности, для радиационностойких инфракрасных видеоканалов.

Направления развития техники фотовольтаических преобразователей [23, 24] стоит дополнить перспективами применения собственных полупроводников.

Конструкции и оценки параметров работы активных электронных устройств на основе радиационностойких полупроводников, приведенные в данном разделе, показывают, что электроника с исключительно высоким радиационным ресурсом может быть создана. Это дело ближайшего будущего, поскольку и ядерная энергетика (одновременно с проблемами захоронения радиоактивных отходов), и отправка экспедиций в космос остаются генеральным направлением развития человечества. Нужно обеспечить радиационный ресурс этому направлению.

Но безотносительно к радиационной стойкости приборов, мы считаем нужным обратить внимание на принципиально новую

возможность использования нелегированных, собственных полупроводников для целей электроники.

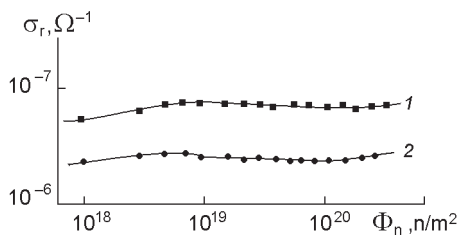
Заметим, что новые возможности в отношении как легирования, так и радиационной стойкости сулят нанотехнологии, поскольку растворимость примесей в наночастицах может увеличить не только их растворимость в по сравнению с массивными материалами [32], но также и изменить микроскопический механизм растворения. Радиационная стойкость наночастиц потребует новых подходов к ее прогнозированию с учетом того, что выбитые из своих узлов атомы могут покидать наночастицу. Это должно стать отдельным направлением радиационной физики кристаллов.

6. Материалы для ядерных реакторов

1.1. Рабочие элементы для измерений внутри реакторов и в захоронениях радиоактивных отходов

Измерения энергетических параметров ядерных реакторов не исчерпываются только определением мощности на выходе. Весьма важно иметь возможность измерять локальное энерговыделение в разных участках активной зоны. Это позволяет обеспечивать, в частности, локальное управление каждой кассетой с ядерным топливом. Есть несколько возможностей измерения локального

Рис. 16. Зависимость радиационной проводимости двух образцов Ga_2Te_3 , помещенных одновременно и рядом в канал ядерного реактора от набираемой дозы быстрых нейтронов



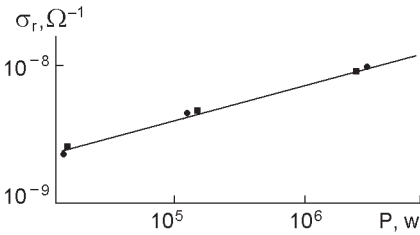


Рис. 17. Зависимость радиационной проводимости Ga_2Se_3 от мощности реактора для двух разных образцов

энерговыведения: по потоку нейтронов, по локальной температуре, по локальной мощности дозы гамма-излучения. Радиационнотойкие материалы типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ позволяют осуществлять такие измерения по второй и (или) третьей из упомянутых схем.

На рис. 1 были представлены зависимости радиационной проводимости In_2Te_3 и Ga_2Te_3 от флюенса быстрых нейтронов, полученные при измерениях непосредственно в горизонтальном (исследовательском) канале реактора ИРТ-2000. На рис. 16 показана такая же зависимость для Ga_2Se_3 при средней мощности дозы гамма излучения $1,2 \cdot 10^4$ рад/с. На этом рисунке специально представлены зависимости проводимости от набираемой дозы для двух разных образцов Ga_2Se_3 . Измерения на образцах проводились одновременно. Образцы располагались рядом в канале реактора. Видно, что имеют место медленные синхронные изменения проводимости в обоих рабочих элементах. Не вызывает сомнений, что эти измене-

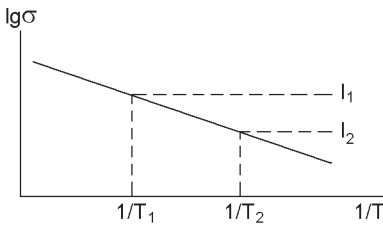


Рис. 18. Диаграмма соотношения радиационно индуцированной проводимости и темновой проводимости в зависимости от температуры

ния связаны с флуктуациями мощности дозы смешанного (гамма- и нейтронного) излучения в реакторе, что фиксируется в изменениях радиационной проводимости. Мы имели возможность определить радиационную проводимость в рабочих элементах на основе Ga_2Se_3 в зависимости от выходной мощности реактора. Эта зависимость, полученная при температуре образцов 330 ± 15 К, представлена на рис. 17. Видно, что радиационная проводимость линейно зависит от мощности реактора. Можно рекомендовать такие измерители локальной мощности в атомном реакторе, основанные на определении радиационной проводимости.

Такие измерители следует рекомендовать для вполне определенных диапазонов локальной температуры и уровней излучения в данной точке реактора. На рис. 18 показана схематическая диаграмма для определения диапазона рабочих температур в соответствии с уровнем радиационной проводимости при разных мощностях дозы в том месте реактора, где осуществляются измерения. Когда радиационная проводимость (пунктирные линии, отвечающие разным уровням мощности дозы излучения) превышает темновую (жирная линия), использование рабочих элементов в режиме прямого измерения потока ионизирующих частиц дает удовлетворительные результаты. Измерительное устройство с таким рабочим элементом работает в этом режиме при температурах, более низких, чем T_1 или T_2 в зависимости от уровня радиационной проводимости. При более высоких температурах преобладает темновая проводимость, и тот же самый рабочий элемент действует уже в режиме измерения локальной температуры, которая тоже характеризует локальное энерговыделение. Кристаллы типа $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ являются либо строго собственными полупроводниками, как In_2Te_3 и Ga_2Te_3 , или очень близки к собственным, как Ga_2Se_3 . Каждый из названных материалов обладает своей шириной запрещенной зоны. Поэтому режимы их применения, как и сами материалы рабочих элементов, должны подбираться в соответствии с локальными условиями в данной точке реактора. Ясно, что Ga_2Se_3 , обладающий большой

шириной запрещенной зоны, работает в режиме радиационной проводимости до более высокой температуры. Полупроводниковые рабочие элементы на основе In_2Te_3 и Ga_2Te_3 при температуре, превышающей 330 К, следует использовать в режиме измерения температуры. При измерениях потоков в пространстве между первой и второй стенками ядерного реактора, где за время одной кампании между перезагрузками топлива набираемая доза значительна, тоже необходимы радиационностойкие измерительные устройства. Здесь уместно использование детекторов только в режиме радиационной проводимости. В этой части реактора температура рабочего элемента может быть понижена, что сопровождается экспоненциально быстрым уменьшением темновой проводимости, и соответствующий рабочий элемент может работать в режиме измерения радиационной проводимости, что дает возможность измерять именно интенсивность и следовательно, осуществлять необходимый мониторинг. На рис. 19 представлена удельная электропроводность In_2Te_3 и Ga_2Te_3 в зависимости от температуры. Измерения

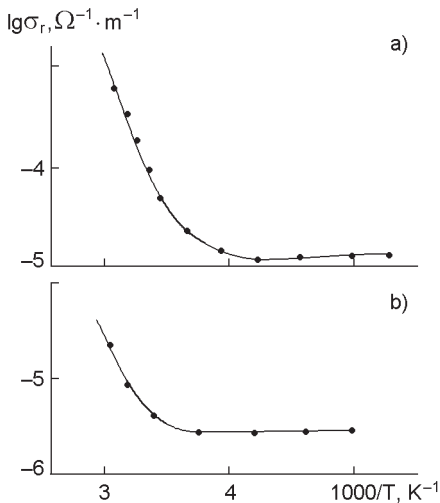


Рис. 19. Экспериментальная зависимость проводимости образцов In_2Te_3 и Ga_2Te_3 от температуры, измеренная в канале реактора

тоже проводились непосредственно в канале реактора. Очевидно полное соответствие рис. 19 диаграмме рис. 18. Очевидно, что при понижении температуры электропроводность перестает зависеть от температуры и определяется исключительно интенсивностью ионизирующего облучения.

Приведенные данные свидетельствуют о возможностях применения радиационнстойких полупроводников для внутри реакторных измерений.

Приведенные данные свидетельствуют также и о том, что описанные измерительные устройства могут быть с успехом применены и для измерений интенсивности ионизирующих излучений и температуры в захоронениях радиоактивных отходов.

Проблема захоронения уже сейчас остро актуальна в современном мире. Поскольку времена естественной дезактивации отработанных топливных элементов ядерных реакторов составляют много десятков лет, то опасные для человечества вещества будут накапливаться, тем более, что количество ежегодных поступлений

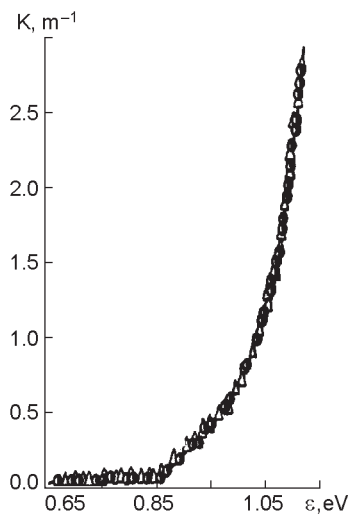


Рис. 20. Зависимость коэффициента оптического поглощения от энергии квантов для моно-кристаллов In_2Te_3 до и после облучения быстрыми нейтронами реактора. Температура облучения 200 К, доза $8 \cdot 10^{20}$ нейтрон/м

в места захоронений возрастают и будут возрастать в дальнейшем. Радиационный контроль внутри захоронений и в непосредственной близости от них сопряжен с набором очень больших доз ионизирующих излучений. Важно обеспечить длительное использование измерительных устройств. Эту возможность дают описанные выше радиационностойкие детекторы ионизирующих излучений. Мы хотим подчеркнуть также, что даровую мощность радиоактивных излучений в захоронениях следует использовать, даже если эффективность соответствующих преобразователей невелика.

6.2. Радиационностойкие окна для оптических измерений

Еще одна актуальная задача связана с измерениями излучений видимого и инфракрасного диапазона в горячей зоне реактора.

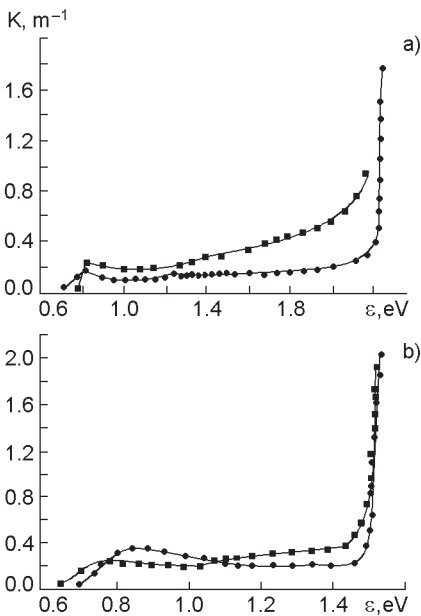


Рис. 21. Зависимость коэффициента оптического поглощения от энергии квантов для образцов ZnTe (а) и CdTe (б) до (кружки) и после (треугольники) облучения быстрыми нейтронами реактора. Поток $5 \cdot 10^{20}$ нейтрон/ м^2 . Температура облучения 320 К

Для этого нужно иметь возможность вывести излучение за пределы реактора, и проблема заключается в том, что необходимы окна из материалов с достаточно большим пропусканием в этих спектральных диапазонах. Такие окна, разумеется, должны непосредственно контактировать с горячей зоной реактора, и поэтому должны быть радиационностойкими. Материалы типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ могут быть с успехом использованы для такой цели. На рис. 20 представлена спектральная зависимость коэффициента поглощения в In_2Te_3 в ближней инфракрасной области (вблизи края фундаментальной полосы поглощения, отвечающей переходу электронов из валентной зоны в зону проводимости) до и после облучения большим потоком частиц высокой энергии. Видно, что пропускание образцов не изменяется. На рис. 21 представлены аналогичные зависимости для классических полупроводниковых материалов. Очевидно, что их оптические параметры в области прозрачности изменяются весьма сильно.

Исследование пропускания кристаллов Ga_2Se_3 в диапазоне 1–12 мкм показало полное сохранение пропускания после воздействия быстрых нейтронов реактора вплоть до дозы 10^{19} нейтронов на см^2 . Была исследована также температурная стабильность пропускания пластин Ga_2Se_3 при нагревании их на воздухе и в вакууме 10^{-2} мм рт. ст. Нагрев в течение часа не приводит к каким-либо изменениям пропускания по крайней мере до температуры 700 К.

Таким образом, материалы типа In_2Te_3 могут быть с успехом использованы для вывода инфракрасного излучения из горячей зоны реактора — для исследовательских целей или задач диагностики.

Для вывода излучения видимого диапазона спектра такие полупроводниковые кристаллы не годятся вследствие небольших значений ширины запрещенной зоны. Можно в качестве рекомендации для такой цели указать диэлектрические кристаллы, например, Y_2O_3 , свойства которых, как показано в разделе 3.4, тоже устойчивы к действию ионизирующего излучения.

6.3. О конструкционных материалах для реакторов

Стали, которые используются в качестве материалов первой стенки реакторов, исследованы всесторонне. Разрабатываются методы улучшения их эксплуатационных параметров в условиях действия огромных доз радиации [33]. Ограничение радиационного ресурса этих конструкционных металлических сплавов определяется множеством факторов: образование пор с сопутствующим свеллингом, расслоение фаз, изменение пластических характеристик при совместном действии больших механических напряжений и больших доз смешанного реакторного излучения. Конечно, все изменения параметров материалов определяются накоплением радиационных дефектов, и поиски путей увеличения радиационного ресурса посвящены к тому, чтобы на основе уже зарекомендовавших себя материалов улучшить их характеристики [3, 33]. Мы хотим указать и на другую возможность подхода к обеспечению радиационной стойкости конструкционных материалов. Она основана на применении принципиально других металлических сплавов.

Обсуждая механизмы накопления радиационных дефектов (п. 3.1), мы видели, что по крайней мере, для чистых материалов оно определяется размерами зон неустойчивости вакансия–междоузельник. Для неметаллических кристаллических соединений был сформулирован критерий радиационной стойкости, смысл которого заключается в том, что для обеспечения большого радиационного ресурса, по крайней мере, достаточно, чтобы длина свободного пробега кроудиона не превышала радиуса зоны неустойчивости. Условия обеспечения высокой радиационной стойкости металлических сплавов оказываются более мягкими. Действительно, в неметаллических соединениях принципиально невозможно «антиструктурное» замещение ионами позиций ионов другого знака. В металлических сплавах этот запрет отсутствует, и такие замещения ведут только к разупорядочению, например, двухкомпонентного сплава. Если же сплав исходно неупорядочен, то замещения вообще не приводят

к каким-либо изменениям свойств. Как показано выше, накопление радиационных дефектов продолжается до тех пор, пока зоны неустойчивости образовавшихся вакансий не перекроют весь объем кристалла. Конечно, такой простой механизм в чистом виде действует только в идеальном кристалле, где отсутствуют примеси, дислокации, границы блоков и зерен. Каждый из таких дорадиационных дефектов может приводить к захвату дефектов радиационного происхождения с образованием достаточно устойчивых образований. Возможное образование комплексов междуузельник–примесный атом или вакансия–примесь устранить, по-видимому, не удастся: вблизи каждого атома примеси существует своя ЗН, свое сечение захвата, и радиационные дефекты, родившиеся вблизи примеси, могут либо рекомбинировать, либо создать комплекс с примесью. Примеси составляют неустранимую конкуренцию рекомбинации и самозалечиванию [7]. Так же обстоит дело и с дислокациями и границами зерен, но только для тех радиационных дефектов, которые рождаются на расстояниях, не превышающих радиусов сечений захвата междуузельников (см. [7]) такими неточечными дорадиационными образованиями. Если же радиационная пара вакансия–атом в междуузлии рождается вдали от дислокаций и границ зерен, то прилипание радиационных дефектов к ним сопряжено с достаточно длительными диффузионными процессами. Поэтому если обеспечить возможности более быстрого удаления радиационных дефектов в объеме, чем уход их на стоки, то захват на одномерных и двумерных дорадиационных дефектах, который сопровождается образованием пор и радиационно стимулированным выпадением новых фаз, может быть предотвращен. Казалось бы, закаленные от высокой температуры образцы, в которых можно зафиксировать необходимую концентрацию вакансий Шоттки, могли бы решить проблему радиационной стойкости металлических сплавов. Действительно, с помощью закалки можно сохранить столько вакансий, чтобы общий объем их зон неустойчивости полностью перекрывал бы объем образца, так что междуузельник из любой новой пары

вакансия–междоузельник, возникшей в результате облучения, непременно окажется в ЗН дорадиационной вакансии и рекомбинирует с нею. А оставшаяся сиротой его единокровная вакансия займет теперь место дорадиационной, с которой воссоединился междоузельник. Казалось бы, закаленные сплавы могут обеспечить радиационную стойкость. Но это, на самом деле, невозможно. Дело в том, что «закаленные» вакансии неравновесны, и их содержание в образце уменьшается по мере прихода к равновесию в результате отжига при достаточно высоких температурах в активной зоне реактора и разнообразных механизмов радиационного отжига. Закаленные сплавы поэтому не могут обеспечить долговременную радиационную стойкость конструкций реактора.

Однако, существуют металлические сплавы, применение которых может такую функцию выполнить [34]. На самом деле, описанный механизм рекомбинации в присутствии дорадиационных вакансий вполне работоспособен, если удастся найти сплавы, в которых вакансии являются равновесными структурными образованиями. Такие сплавы хорошо известны. Например, это сплавы Юм-Розери-Джонса, в которых содержание вакансий определяется тем, что их наличие и концентрация обеспечивают удержание уровня Ферми электронов ниже границы соответствующей зоны Бриллюэна. Радиационностойкие сплавы следует искать среди сплавов Юм-Розери или сплавов Лавеса [18]. Другой механизм обеспечения равновесной концентрации вакансий, не зависящей от температуры, связан с отклонением от стехиометрического соотношения компонентов в сплавах. В сплавах системы Ni-Al, например, есть два состава, представляющих собою индивидуальные упорядоченные фазы. Сплав Ni_3Al_2 подчиняется правилам, сформулированным ранее относительно неметаллических соединений с СВ. Новые возможности открывают сплавы типа NiAl, в которых можно варьировать содержание структурных вакансий, равновесных при любой температуре, в пределах до одного атомного процента, если изменять состав сплава в пределах области гомогенности соответс-

твующей фазы [18, 19]. Кинетическое уравнение (6) обобщается на случай присутствия дорадиационных структурных вакансий с концентрацией c_{0v} следующим образом (см. [10, 35]):

$$\frac{dc}{d\Phi} = \sigma \left\{ 1 - \frac{f_{iv} [c_{0v} + c(\Phi)]}{1 - f_{iv} c(\Phi)} \right\}. \quad (12)$$

Используя оценки размеров ЗН в металлах, приведенные в разделе 3, можно рассчитать концентрации насыщения радиационных дефектов, которые уже не будут превышены. Можно заранее вычислить концентрацию дорадиационных структурных равновесных вакансий (например, отклонений от стехиометрии в NiAl), которая достаточна для сохранения параметров сплава неизменными при практически любых дозах облучения [35].

Казалось бы, решение вопроса о практически неограниченной радиационной стойкости конструкционных материалов для ядерных реакторов могло бы быть быстро продвинуто. Между тем, очевидны трудности с применением предложенных сплавов. Их прочностные и пластические свойства очень мало изучены, и заведомо ясно, что эти материалы будут более хрупкими и менее пластичными, чем стали. Новые материалы непривычны в промышленном производстве. Их производство, которому должны предшествовать подробнейшие исследования, может оказаться дорогостоящим. Скорее всего, это будет литье сплошных конструкций. Такие сплавы следовало бы использовать вначале не для промышленных реакторов, а для малогабаритных бортовых энергетических установок на космических аппаратах.

7. Выводы. Как подбирать радиационнстойкие вещества для технических применений

Общее заключение таково: вещества с повышенным радиационным ресурсом в соответствии с техническими требованиями могут быть прогнозированы и выбраны на основе кристаллографических данных и сведений о возможных отклонениях от стехиометрии.

Ниже приводится перечень областей применения таких материалов.

1. Радиационнотойкие измерители исключительно больших доз и интенсивностей ионизирующих излучений, включая измерения внутри ядерных реакторов и за первой стенкой, в зоне биологической защиты, в захоронениях радиоактивных отходов, в исследовательских и промышленных ускорителях больших мощностей для целей мониторинга и автоматизации защиты и эксплуатации. Эти применения могут быть обеспечены на основе полупроводников типа In_2Te_3 .

2. Имеются предпосылки для разработки металлических сплавов с практически неограниченным радиационным ресурсом для конструкционных материалов ядерных реакторов и блоков для захоронения отходов. Решение этой задачи может быть продвинуто с помощью сплавов со структурными вакансиями типа NiAl .

3. Усилия в целях обеспечения высокой устойчивости параметров электронных устройств для работы в ядерных реакторах и захоронениях радиоактивных отходов следует сосредоточить в области разработки рабочих элементов на основе собственных полупроводников типа In_2Te_3 и гетеропереходов на их основе.

4. Для обеспечения необходимого радиационного ресурса электронных устройств, действующих в условиях открытого космического пространства, в частности, фотовольтаических преобразователей солнечной энергии, при прочих равных условиях более перспективны трехкомпонентные полупроводниковые материалы с решеткой халькопирита, чем двухкомпонентные полупроводниковые материалы.

Ряд приведенных в данном обзоре экспериментальных данных содержатся в статьях одного из авторов (В.М.К.), опубликованных в разные годы совместно с коллегами (Г.К. Гусев, Ю.Н. Дмитриев, В.Р. Карась, К.А. Катрунов, А.И. Корин, В.М. Кулаков, В.Н. Кулик, М.И. Руденко, П.М. Рябка, У.А. Улманис, А.И. Усоскин, В.И. Шаховцов).

Работа выполнялась, главным образом, благодаря грантам УНТЦ и Министерства образования и науки Украины.

Литература

1. *Глобус М.Е., Гринев Б.В.* Неорганические скитилляторы. Новые и традиционные материалы.– Харьков: Акта, 2000.
2. *Кристаллы скитилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе* / Под ред. В.Д.Рыжикова.– Киев:Наукова думка, 1998.
3. *Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Черняева Т.Л.* Радиационные дефекты и набухание металлов.– Киев:Наукова думка, 1988.
4. *Эффекты космической радиации в микроэлектронике (малый тематический выпуск)* // ТИИЭР.– 1988.– **76**, № 11.
5. *А. с. СССР №293395* Кошкин В.М., Атрощенко Л.В., Гальчинецкий Л.П., Руденко М.В., Шаховцов В.И.– 1970.
6. *Гальчинецкий Л.П., Кошкин В.М., Кулаков В.М.* и др.// ФТТ.– 1972.– **14**, 646; Koshkin V.M., Minkov B.I., Galchinezki L.P., Kulik V.N., Ulmanis U.A.// Solid St. Commun.– 1973.– **13**, №1.
7. *Koshkin V.M., Dmitriev Yu.* Chemistry and Physics of Compounds with Loose Crystal Structure// Harwood Acad. Publishers.Ser. Chemical Reviews. England – Switzerland.– 1994.– **19/2**.– 138 p.
8. *Томпсон М.* Дефекты и радиационные повреждения в металлах.– М.: Мир, 1971.
9. *Эланго М.А.* Элементарные неупругие радиационные процессы.– М.: Наука, 1988.
10. *Koshkin V.M., Zazunov A.L., Ryzhikov V.D., Galchinezki L.P., Starzhinski N.G.*// Functional Mater.– 2001.– **8**.– P. 240.
11. *Koshkin V.M., Sinelnik I.V., Ryzhikov V.D., Galchinezki L.P., Starzhinski N.G.*// Functional Mater.– 2001.– **8**.– P. 552.
12. *Саяпина О.В., Кошкин В.М.*// Письма в ЖТФ.– 1990.– **16**, № 17.– P. 58.
13. *Кошкин В.М., Дмитриев Ю.Н., Забродский Ю.Р., Тарнопольская Р.А., Улманис У.А.*// ФТП.– 1984.– **18**.– С. 1373.
14. *Koshkin V.M.*// Mol. Phys. Rep.– 1999.– **23**.– P. 24.

15. *Koshkin V.M., Galchinezki L.P., Kulik V.N., Ulmanis U.A.*// Radiation Eff.– 1976.– **29**.– P. 1.
16. *Torrens I.C., Chadderton L.T.*// Phys. Rev.– 1967.– **159**.– 671.
17. *Кошкин В.М.*// ФНТ.– 2002.– **28**, №8/9.– С. 963.
18. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия.– Изд. МГУ, 1960.
19. *Шуберт К.* Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз.– Металлургия, 1970.– 536 с.
20. *Koshkin V.M., Dmitriev Yu.N.*// Mater. Res. Soc. Proc.– 1994.– **327**.– P. 381.
21. *Hahn H., Frank G., Klinger W., Meyer A.-D., Störger G.*// Zs. anorg. allgem. Chemie.– 1953.– Bd. 271, Ht. 3–4.– S. 153.
22. *Палатник Л.С., Кошкин В.М., Гальчинецкий Л.П.*// ФТТ.– 1962.– **4**.– С. 2365.
23. *Basol V.M.*// J. Vac. Sci. Technology A.– 1992.– **10**, №4.– P. 2006.
24. *Schock H.W.*// Appl. Surface Sci.– 1996.– **92**.– P. 606.
25. *Апрощенко Л.В., Жузе В.П., Кошкин В.М., Овечкина Е.Е., Палатник Л.С., Романов В.П., Сергеева В.М., Шелых А.И.* Свойство химической инертности примесей металлов в полупроводниках со стехиометрическими вакансиями// Открытие.– Государственный реестр СССР.– 1982.– №245.
26. *Gurevich Yu.G., Koshkin V.M., Volovichev I.N.*// Sol.St.Electronics.– 1995.– **38**.– P. 235.
27. *Volovichev I.N., Gurevich Yu.G., Koshkin V.M.*// Proc. of 21-st Internat. Conf. On Microelectronics.– Nis, Yugoslavia.– 1997.– P. 323.
28. *Volovichev I.N., Gurevich Yu.G., Koshkin V.M.*// Microelectronics Journal.– 1998.– **29**.– P. 535.
29. *Volovichev I.N., Gurevich Yu.G., Koshkin V.M.*// Phys.Stat.Sol.(A).– 1999.– **174**.– P. 221.
30. *Королюк С.Л., Королюк С.С., Раренко И.М., Галочкин О.В.*// Укр. фіз. журнал.– 2003.– №1.– С. 121.
31. *Косьяченко Л.А., Паранчич С.Ю., Макогоненко В.Н., Склярчук В.М., Склярчук Е.Ф., Герман И.И.* // Журнал техн. физики.– 2003.– **27**, В.5.– С. 126–129.

32. Кошкин В.М., Слезов В.В.// Письма в ЖТФ.– 2004.– **30**, № 9.– С. 38.
33. Гуляев Б.Б., Камышанченко Н.В., Неклюдов И.М., Паршин А.М., Пряхин Е.И. Структура и свойства сплавов.– М.: Металлургия, 1993.
34. А. с. СССР №81001 Кошкин В.М., Забродский Ю.Р.– 1978.
35. Koshkin V.M., Dmitriev Yu.N.// Mater. Res. Innov.– 1997.– **1**.– P. 97.