

REAKTOROWA INSTALACJA NEUTRONOWEGO DOMIESZKOWANIA MONOKRYSTAŁÓW KRZEMU

Janusz Jaroszewicz

Rzeczywisty rozwój nowych technologii w elektronice sprzyja coraz większemu zapotrzebowaniu na krzem domieszkowany neutronowo. Dotyczy to zwłaszcza krzemu o oporności właściwej od 15 do 100 Ωcm . Rozwijający się światowy rynek neutronowo domieszkowanego krzemu stabilizuje się obecnie na poziomie 120 ton/rok. Wdrażana w reaktorze MARIA technologia neutronowego domieszkowania monokrystałów krzemu uwzględnia procedurę modyfikacji krysztalów krzemu o takich parametrach.

Poddany neutronowej transmutacji krzem wykorzystywany jest w mikroelektronice – dziedzinie elektroniki, która stawia wyjątkowo rygorystyczne wymagania jakościowe. Dynamicznie rozwijają się nowe zastosowania półprzewodników z domieszkowanego neutronowo krzemu, zwłaszcza w przemyśle motoryzacyjnym, kolejnictwie i systemach dystrybucji energii elektrycznej. Zainteresowanie współpracą czołowych producentów materiałów półprzewodnikowych z ośrodkami reaktorowymi, które opanowały technologie neutronowego domieszkowania wynika nie tylko z istotnego wzrostu zapotrzebowania na materiały półprzewodnikowe, ale z faktu zdecydowanie lepszej jakości neutronowego domieszkowania w porównaniu z metodami klasycznymi. Istotnym jest również fakt, że neutronowo domieszkowany krzem, mimo że jest poddawany procedurze wykorzystującej reakcje jądrowe, to już bezpośrednio po zakończeniu tego procesu z racji praktycznie zerowej aktywności nadaje się do dalszej obróbki.

REAKTOR MARIA – PODSTAWOWE NARZĘDZIE NEUTRONOWEJ MODYFIKACJI MATERIAŁÓW

Reaktor badawczy MARIA jako wysokostrumieniowe źródło neutronów wykorzystywane w szerokim

zakresie prac o charakterze naukowo-badawczym ma również istotne znaczenie w rozwoju nowych technologii opartych na możliwościach transformacji materii dzięki reakcji z udziałem neutronów.

W chwili obecnej największy udział w tej sferze działalności ma napromienianie materiałów tarczowych do produkcji wysokoaktywnych izotopów wykorzystywanych głównie w medycynie nuklearnej. Wśród podstawowych materiałów poddawanych procedurze napromieniania znajdują się m.in. TeO_2 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , S, Cu, Se, SmCl_3 , KCl. Większość z nich przekazywana jest do dalszej obróbki fizyko-chemicznej w Ośrodku Radioizotopów Narodowego Centrum Badań Jądrowych.

Rozszerzając ofertę izotopów dla medycyny opracowano technologię napromieniania źródeł irydowych dla brachyterapii i terapii wewnątrznaczyniowej. Dwustopniowy cykl napromieniania podzielony międzyoperacyjnymi pomiarami aktywności Ir-192 zapewnia dobrą jakość oferowanego produktu, którego odbiorcą jest partner amerykański. Rozpoczęte zostały prace w ramach kolejnego dużego programu, jakim jest opracowanie technologii napromieniania tarczy z niskowzbożonego uranu celem pozyskania izotopu Mo-99 materiału macierzystego do produkcji generatorów technetowych wykorzystywanych w medycynie nuklearnej.

Rozszerzając możliwości wykorzystania reaktora w dziedzinie neutronowej modyfikacji materiałów opracowano nową technologię neutronowego domieszkowania krzemu oraz zbudowano prototyp produkcyjnej instalacji wewnątrzreaktorowej. Uwzględniając warunki konstrukcyjne oraz specyficzne parametry pola neutronowego reaktora badawczego MARIA nowa technologia umożliwiła bardziej efektywny proces domieszkowania. Punktem wyjścia neutronowego pro-

cesu domieszkowania jest reakcja jądrowa wywołana oddziaływaniem neutronów termicznych, (których źródłem jest reaktor MARIA), z jądrami jednego z izotopów krzemu. Wytworzony w wyniku reakcji stabilny izotop fosforu stanowi domieszkę w sieci krystalicznej krzemu modyfikując monokryształ na półprzewodnik typu „n” o określonej oporności właściwej zależnej od dawki neutronów termicznych.

Cechą wyróżniającą tę technologię jest możliwość domieszkowania kryształów o dużych wymiarach (nawet do 8 cali) przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej jednorodności rozkładu wprowadzonych nośników ładunku. Podstawowe parametry charakteryzujące jakość procesu domieszkowania to jednorodność rozkładu wprowadzonych do struktury kryształu domieszek oraz odstępstwo poziomu wprowadzonych domieszek, które określone są opornością kryształu, od poziomu zakładanego przed rozpoczęciem napromieniowania w reaktorze. Prezentowana technologia pozwala na uzyskiwanie odstępstwa od zakładanej oporności < 5% przy zapewnieniu jednorodności domieszkowania < 3%. Analiza rynku materiałów półprzewodnikowych zdefiniowała ekonomicznie uzasadnioną, a niezbędną dla podjęcia produkcji roczną wydajność instalacji oraz akceptowalne parametry jakościowe. Przedsięwzięcie jest prowadzone we współpracy z czołowymi światowymi producentami materiałów półprzewodnikowych z Japonii. Wdrażana w reaktorze MARIA technologia uwzględnia domieszkowanie kryształów o takich parametrach, jakie są akceptowalne dla powyższych zastosowań. Projekt Reaktorowej Instalacji Neutronowego Domieszkowania Monokryształów Krzemu został uhonorowany wyróżnieniem w X edycji Konkursu „Polski Produkt Przyszłości 2006” w kategorii Technologia Przyszłości (Warszawa 2006 r.) oraz Wyróżnieniem Rady Głównej JBR na liście Innowacyjnych Projektów Naukowo-Gospodarczych (Warszawa 2003).

W ramach poszukiwań kolejnych nowych technologii reaktorowych rozpoczęto prace związane z neutronowym domieszkowaniem polikryształów krzemu. Materiał ten w odróżnieniu od domieszkowanego monokryształu wykorzystywanego w mikroelektronice znajduje zastosowanie w budowie ogniw fotowoltaicznych. Tematyka ta prowadzona jest w ramach programu: „Transmutacyjne domieszkowanie krzemu multikrysztaicznego fosforem w strumieniu neutronów termicznych i jego zastosowanie do wytwarzania ogniw fotowoltaicznych”.

Kolejnym projektem badawczo-wdrożeniowym zrealizowanym w oparciu o możliwości reaktora MARIA doprowadzonym do fazy produkcyjnej jest technologia barwienia minerałów metodą radiacyjną. Technologia obejmuje modyfikację minerałów polegającą na napromieniowaniu materiału tarczowego w polu strumienia neutronów prędkich w specjalnych kanałach do napromieniowania wyposażonych w ekrany absorbujące neutrony o niskich energiach usytuowanych w obszarze reflektora grafitowego reaktora.

MATERIAŁY PÓŁPRZEWODNIKOWE

Półprzewodnikami określa się izolatory, w których w stanie równowagi termicznej część nośników ładunku uzyskuje swobodę ruchu. Materiały można zasadniczo podzielić ze względu na wartość przewodnictwa właściwego na trzy grupy. Wyróżniamy tu:

- metale $\sigma \geq \sim 10^6 (\Omega\text{m})^{-1}$,
- półprzewodniki $\sim 10^{-8} (\Omega\text{m})^{-1} \geq \sigma \geq \sim 10^6 (\Omega\text{m})^{-1}$
- izolatory $\sigma \leq \sim 10^{-8} (\Omega\text{m})^{-1}$.

Wartości przewodnictwa właściwego podane dla $T=290^\circ\text{K}$ [1]. Półprzewodniki są to najczęściej substancje krystaliczne, których przewodnictwo właściwe może być zmieniane w szerokim zakresie (np. 10^{-6} do $10^5 \Omega\text{m}$) poprzez domieszkowanie, ogrzewanie, oświetlenie bądź inne czynniki. Przewodnictwo typowego półprzewodnika plasuje się między przewodnictwem metali i dielektryków.

Wartość rezystancji półprzewodnika maleje na ogół ze wzrostem temperatury. Półprzewodniki posiadają pasmo wzbronione między pasmem walencyjnym, a pasmem przewodzenia w zakresie 0-6 eV (np. Ge 0,7eV, Si 1,1 eV, GaAs 1,4). Koncentracje nośników ładunku w półprzewodnikach można zmieniać w bardzo szerokich granicach, zmieniając temperaturę półprzewodnika lub natężenie padającego na niego światła lub nawet przez ściskanie czy rozciąganie. W przemyśle elektronicznym najczęściej stosowanymi materiałami półprzewodnikowymi są pierwiastki grupy IV (np. krzem, german) oraz związki pierwiastków grup III i V (np. arsenek galu, azotek galu lub II i VI (tellurek kadmu). Materiały półprzewodnikowe są wytwarzane w postaci monokryształu, polikryształu lub proszku. Materiały stosowane w przyrządach półprzewodnikowych muszą spełniać określone wymagania odnośnie ich właściwości elektrycznych i strukturalnych, przy czym są to właściwości całkowicie współzależne. Podstawowe warunki, jakim powinna odpowiadać struktura materiału półprzewodnikowego, są następujące:

- ▶ budowa monokrystaliczna
- ▶ jak najmniejsza liczba defektów
- ▶ precyzyjnie kontrolowana koncentracja domieszek w zakresie od 10^{19} m^{-3} .

Podstawowym warunkiem, jaki trzeba spełnić, by możliwe było kontrolowane domieszkowanie materiału półprzewodnikowego na poziomie dolnych wartości koncentracji domieszek (ok. 10^{19} m^{-3}), jest dysponowanie materiałem o koncentracji atomów zanieczyszczeń (domieszek niepożądanych) mniejszej niż 10^{19} m^{-3} . Ponieważ w monokrystalicznym krzemie lub germanie koncentracja atomów wynosi ok. 10^{29} m^{-3} , koncentracja 10^{19} m^{-3} atomów zanieczyszczeń oznacza, że jeden atom pierwiastka obcego przypada na ok. 10 miliardów atomów pierwiastka podstawowego (krzemu lub germanu). Materiał o takim zanieczyszczeniu nazywa się technicznie czystym. W przypadku germanu, w którym koncentracja nośników samoistnych wynosi $2,5 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$, czystość oznacza niemal to samo, co samoistny. Natomiast w krzemie koncentracja nośników samoistnych jest 1000 razy mniejsza niż w germanie, dlatego krzem czysty w sensie technicznym nie jest materiałem samoistnym (krzem czysty technicznie ma rezystywność około kilku Ωm , podczas gdy samoistny $2 \times 10^3 \Omega\text{m}$). Obecny stan technologii półprzewodnikowej nie pozwala na otrzymanie krzemu samoistnego, choć czystość materiałów stosowanych w przemyśle półprzewodnikowym jest nieporównywalnie większa niż w jakiegokolwiek innej dziedzinie techniki.

Krzem jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków; występuje w ilości ok. 28% w skorupie ziemskiej w postaci utlenionej jako składnik pospolitego piasku i skał (krzemionka). Mimo powszechnej dostępności surowca wyjściowego krzem czysty jest materiałem drogim ze względu na koszt złożonego procesu oczyszczania. Oczyszczanie chemiczne (reakcja redukcji z węglem w wysokiej temperaturze) umożliwia otrzymanie materiału o zawartości ok. 99,9% krzemu. Ten materiał jest poddawany procesowi oczyszczania strefowego.

Materiałem wyjściowym do procesu domieszkowania jest jak wspomniano materiał polikrystaliczny w postaci pręta przesuwa się powoli w piecu (w atmosferze gazu obojętnego (helu lub argonu), aby uniknąć utleniania się krzemu). Wskutek lokalnego grzania indukcyjnego na krótkim odcinku pręta jest uzyskiwana temperatura wyższa od punktu topnienia krzemu. W ten sposób powstaje lokalna strefa roztopionego materiału, który nie wycieka dzięki działaniu sił napięcia

powierzchniowego. Ruch pręta w piecu lub ruch zwojnicy grzejnej względem pręta powoduje przesuwanie się strefy roztopionego materiału. W strefie ciekłej gromadzą się zanieczyszczenia z uwagi na ich większą rozpuszczalność w porównaniu ze strefą stałą. Po kilku przejściach strefy ciekłej wzdłuż pręta zanieczyszczenia zostają zebrane na jednym końcu pręta. Ten koniec pręta jest następnie odcinany i poddawany powtórnie oczyszczaniu chemicznemu, pozostałą natomiast część pręta można uznać za technicznie czysty krzem o budowie polikrystalicznej.

Zadaniem kolejnego procesu technologicznego jest otrzymanie krzemu monokrystalicznego. Najczęściej monokryształ krzemu lub germanu są wytwarzane metodą wyciągania fazy ciekłej, znaną szeroko jako metoda Czochralskiego.

W tyglu grafitowym lub kwarcowym umieszcza się czysty krzem (german) polikrystaliczny i roztopia go za pomocą nagrzewania indukcyjnego w polu elektrycznym wielkiej częstotliwości (temperatura topnienia krzemu wynosi 1420°C). Do roztopionego materiału zanurza się zarodek kryształu o precyzyjnie ustalonej orientacji sieci krystalicznej. Na powierzchni styku zarodka kryształu z roztopionym materiałem temperatura obniża się o jeden lub dwa stopnie poniżej temperatury topnienia, wskutek czego następuje krystalizacja, tj. atomy poruszające się beładnie w fazie ciekłej "przyklejają się" w odpowiednich miejscach do powierzchni zarodka krystalizacji. Narastająca warstwa ciała stałego zachowuje dokładnie ciągłość budowy krystalicznej z zarodkiem, przy czym temperatura fazy ciekłej powinna być utrzymywana na poziomie o kilka stopni wyższym niż temperatura topnienia. Przez powolne podnoszenie zarodka (kilka do kilkudziesięciu milimetrów na godzinę) umożliwia się narastanie kolejnych warstw kryształu, w efekcie powstaje pręt monokrystaliczny. Dla zapewnienia jednorodnej budowy kryształu zarodek wraz z wyciąganym prętem obraca się z częstością kilkunastu obrotów na minutę. Zwykle powierzchnia zarodka ma orientację krystalograficzną $\{111\}$, charakteryzującą się największą gęstością powierzchniową atomów, co sprzyja narastaniu kryształu o małej liczbie defektów. Typowy pręt krzemu monokrystalicznego uzyskiwany metodą Czochralskiego ma średnicę ok. 5 lub 7,5 cm i długość kilkudziesięciu centymetrów. Wytwarzane są także pręty o średnicach większych nawet do 15 cm. Opisana metoda wyciągania z fazy ciekłej dotyczy zarówno krzemu i germanu, jak również – z pewnymi modyfikacjami – arsenku galu. Warto wspomnieć, że oprócz metody Czochralskiego jest

znanych kilka innych metod hodowania monokryształów, między innymi metody beztyglowe (bez niepożądanych zanieczyszczeń). Jest to o tyle interesujące rozwiązanie ponieważ tygiel zawsze dostarcza niepożądanych zanieczyszczeń.

Domieszkowanie kryształów krzemu

Jedną z najciekawszych cech materiałów półprzewodnikowych jest silny wpływ domieszek na ich własności elektryczne. Domieszki są tak naprawdę defektami punktowymi (a dokładnie, defekt nosi miano domieszki podstawieniowej tj. obcy atom zajmuje w sieci krystalicznej miejsce atomu kryształu macierzystego), czyli jest zaburzeniem sieci w obrębie jednego atomu. Półprzewodnik zawierający domieszki podstawieniowe nazywamy półprzewodnikiem domieszkowym. W większości przypadków idealny kryształ półprzewodnikowy (bez defektów) nie nadaje się do żadnych zastosowań w elektronice klasycznej. Domieszki podstawieniowe możemy podzielić na trzy grupy [2]:

- **donorowe:** atom o większej liczbie elektronów walencyjnych, zastępuje atom sieci macierzystej; poziomy donorowe: przewodnictwo elektronowe np. Si+ atomy V grupy np.: P;
- **akceptorowe:** atom o mniejszej liczbie elektronów walencyjnych zastępuje atom sieci macierzystej; poziomy akceptorowe – przewodnictwo dziurawe np. Si+ atomy III grupy np.: B;
- **domieszka izowalencyjna:** atom innego pierwiastka o tej samej walencyjności zastępuje atom sieci macierzystej.

Domieszki donorowe i akceptorowe mają przede wszystkim istotny wpływ na własności elektryczne materiałów półprzewodnikowych. Pozwalają one na otrzymanie dodatnich i ujemnych nośników ładunku o żądanej koncentracji.

Domieszkowanie tj. wprowadzenie domieszek do półprzewodnika, nadające materiałowi podstawowemu określony typ półprzewodnictwa odbywa się tradycyjnie poprzez dyfuzyjne wprowadzenie materiałów domieszkowych do już otrzymanych monokryształów. Płytki wykonane z krzemu o bardzo wysokiej czystości pokrywane są warstwą maskującą, w której wykonywane są otwory o bardzo nieraz złożonych kształtach. Przez te otwory wprowadzane są substancje domieszkowe, które dyfundując w głąb płytki krzemu wytwarzają obszary charakteryzujące się półprzewodnictwem typu n lub p, tworząc złącza o bardzo małych

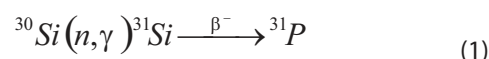
wymiarach. Domieszkowanie przez dyfuzję jest zwykle przeprowadzane poprzez umieszczenie waflów krzemowych w wysokotemperaturowych kwarcowych tubach i przepuszczanie nad nimi mieszaniny gazów zawierającej potrzebną domieszkę. Temperatura procesu wynosi od 800°C do 1200°C dla krzemu i od 600°C do 1000°C dla arsenku galu. Liczba wprowadzanych do półprzewodnika domieszek zależy od ciśnienia cząstkowego domieszek w gazie, temperatury procesu i czasu jego trwania. Dla półprzewodnika krzemowego bor jest najczęściej stosowaną domieszką typu p, natomiast arsen i fosfor domieszkami typu n. Dyfuzja w półprzewodniku jest rozumiana jako ruch atomów domieszek w krystalicznej sieci w ubytkach lub poza węzłami sieci. Zwykle atomy domieszek są mniejsze niż atomy półprzewodnika, więc poruszają się poza węzłami sieci.

Oprócz metody dyfuzyjnej w klasycznych sposobach domieszkowania półprzewodników stosowana jest tzw. epitaksja. Jest to wytwarzanie cienkiej warstwy półprzewodnika monokrystalicznego na podłożu monokrystalicznym z zachowaniem budowy krystalicznej. Epitaksja służy do wytwarzania tzw. waflów zbudowanych z czystych półprzewodników ważnych z punktu widzenia technologii i elektroniki (tj. arsenek galu GaAs, azotek galu GaN, fosforek galu GaP). Metoda ta sprawdza się także w ich domieszkowaniu. Gdy warstwa epitaksjalna i podłoże stanowią dokładnie taki sam materiał to proces epitaksji nazywamy homoepitaksją. Gdy warstwa epitaksjalna różni się od podłoża w jakikolwiek sposób to proces ten nazywamy heteroepitaksją.

Implantacja jonowa jest procesem wprowadzania rozprędzonych w polu elektrycznym jonów domieszki. Typowe energie implantacji wynoszą od 1keV do 1,5MeV dając w efekcie obszary domieszkowane o głębokości od 10nm do 10μm. Ilość wprowadzanych domieszek waha się od 10¹² / cm² do 10¹⁸ / cm².

Neutronowe domieszkowanie krzemu

Podstawą fizyczną procesu neutronowego domieszkowania krzemu jest reakcja wychwytu radiacyjnego neutronów termicznych przez jeden z izotopów krzemu [3]:



Powstający stabilny izotop ³¹P stanowi domieszkę typu n w krzemie. O własnościach półprzewodnikowych krzemu (oporności właściwej) decyduje poziom domieszkowania fosforem, czyli koncentracja ³¹P.

Ta z kolei wielkość zależy od fluencji (dawki) neutronów termicznych, którą otrzymał krzem napromieniony w reaktorze.

Przewodność właściwa (odwrotność oporności właściwej ρ) krzemu jest sumą przewodności elektronowej i dziurowej:

$$\frac{1}{\rho} = ne\mu_e + pe\mu_p \quad (2)$$

gdzie: e jest ładunkiem elementarnym elektronu, n i p są gęstościami elektronów i dziur natomiast μ_e i μ_p – ruchliwością elektronów i dziur. W dalszej analizie będziemy przyjmować, że ruchliwości są stałymi i wynoszą dla krzemu: $\mu_e = 1410 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ oraz $\mu_p = 470 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Zakładając, że elektrycznie aktywnymi domieszkami są bor (B) jako akceptor oraz fosfor (P) jako donor, bardzo dobrym przybliżeniem na gęstości nośników jest:

$$n = \frac{\sqrt{(N_P - N_B)^2 + 4n_i^2} + (N_P - N_B)}{2}$$

$$pn = n_i^2 \quad (3)$$

gdzie N_p i N_B są gęstościami fosforu i boru natomiast n_i jest gęstością nośników samoistnych, silnie zależną od temperatury półprzewodnika. Dla krzemu w temperaturze 300 K przyjmuje się $n_i = 1.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Ze wzorów (3) wynika:

$$p = \frac{\sqrt{(N_P - N_B)^2 + 4n_i^2} - (N_P - N_B)}{2} \quad (4)$$

Można łatwo pokazać, że dla półprzewodnika donorowego (typu n) zachodzi zależność:

$$N_P - N_B = \frac{1}{\rho e \mu_e} - \rho (\mu_e + \mu_p) n_i^2 e \quad (5)$$

natomiast dla półprzewodnika akceptorowego (typu p):

$$N_P - N_B = -\frac{1}{\rho e \mu_p} + \rho (\mu_e + \mu_p) n_i^2 e \quad (6)$$

Materiał wyjściowy do domieszkowania charakteryzuje się określoną opornością właściwą ρ_{in} oraz typem przewodnictwa (n lub p). Po procesie domieszkowania neutronowego, w którym na skutek reakcji jądrowych wzrasta gęstość fosforu, uzyskuje się krzem donorowy (typu n) o oporności właściwej ρ_{out} . Ze wzorów (5) i (6) można wyznaczyć gęstość fosforu-31 uzyskanego na drodze domieszkowania neutronowego N_{NTD} jako funkcję oporności początkowej ρ_{in} i końcowej ρ_{out} oraz wyjściowego typu przewodnictwa:

$$N_{NTD} = \frac{1}{\rho_{out} e \mu_e} - \frac{1}{\rho_{in} e \mu_e} - (\rho_{out} - \rho_{in}) (\mu_e + \mu_p) n_i^2 e \cong \frac{1}{\rho_{out} e \mu_e} - \frac{1}{\rho_{in} e \mu_e} \quad (7)$$

dla krzemu typu n (donorowego) oraz:

$$N_{NTD} = \frac{1}{\rho_{out} e \mu_e} + \frac{1}{\rho_{in} e \mu_p} - (\rho_{out} + \rho_{in}) (\mu_e + \mu_p) n_i^2 e \cong \frac{1}{\rho_{out} e \mu_e} + \frac{1}{\rho_{in} e \mu_p} \quad (8)$$

dla krzemu o początkowym przewodnictwie typu p (akceptorowym).

Koncentrację NNTD fosforu-31 w krzemie, będącą wynikiem napromieniania neutronami termicznymi, określa się za pomocą wzoru:

$$N_{NTD} = N\sigma \int \phi dt \quad (2)$$

gdzie: N – gęstość jądrowa ^{30}Si , σ – mikroskopowy przekrój czynny na reakcję (1), $\int \phi dt$ – fluencja neutronów (całka z gęstości strumienia neutronów po czasie).

Podstawowym parametrem elektrycznym, charakteryzującym domieszkowany krzem, jest jego oporność właściwa ρ :

$$\rho = (C \mu \varepsilon)^{-1} \quad (3)$$

gdzie: C – koncentracja fosforu, μ – ruchliwość elektronów przewodnictwa, ε – ładunek elementarny elektronu.

Łącząc zależności (3) i (4) oraz podstawiając odpowiednie parametry i stałe fizyczne uzyskuje się następującą zależność, wiążącą wymaganą fluencję F neutronów termicznych w krzemie (wyrażoną w $[\text{n}/\text{cm}^2]$) z wyjściową i końcową opornością właściwą (w $[\Omega\text{cm}]$):

$$F = \int \phi dt = 2.63 \cdot 10^{19} (1/\rho_{out} - 1/\rho_{in}) \quad (5)$$

W przypadku, gdy wyjściowy materiał wykazuje półprzewodnictwo typu p, we wzorze (5) należy zmienić znak (-) na (+).

REAKTOROWA INSTALACJA NEUTRONOWEGO DOMIESZKOWANIA KRYSZTAŁÓW KRZEMU

Powyżej przedstawione zostały fizyczne podstawy neutronowej technologii domieszkowania monokryształów krzemu. Technologia ta oparta na reakcji jądrowej (1) wywołanej oddziaływaniem reaktorowych neutronów termicznych z jądrami jednego ze stabilnych izotopów krzemu ^{30}Si czyli w uproszczonym zapisie: $^{30}\text{Si}(n,\beta)^{31}\text{P}$.

Wytworzony w wyniku reakcji stabilny izotop fosforu stanowi domieszkę w sieci krystalicznej krzemu modyfikując monokryształ na półprzewodnik typu „n” o określonej oporności właściwej zależnej od fluencji neutronów termicznych. Wielkość tą wyznaczają dwa

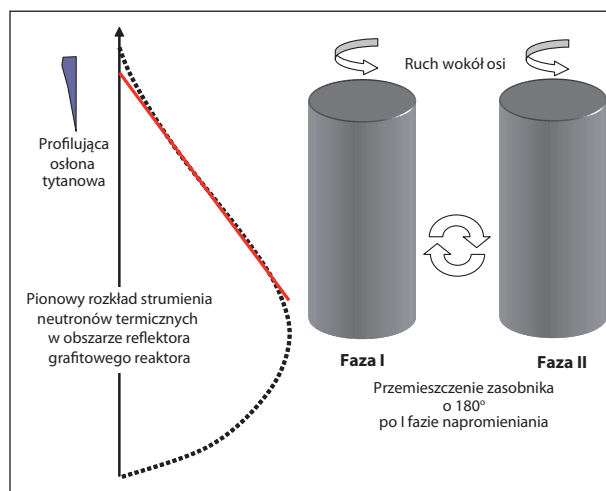
parametry eksploatacyjne pracującego reaktora: gęstość strumienia neutronów oraz czas napromieniania. Zmieniając te parametry mamy bezpośrednią możliwość kształtowania zakładanej oporności końcowej poddawanego procedurze domieszkowania kryształu krzemu. W praktyce napromieniając kryształy w specjalnym kanale reaktora MARIA przez czas od kilku do kilkudziesięciu godzin otrzymujemy poziom domieszkowania kryształów określony opornością od 20 do 100 Ωcm

Neutronowe domieszkowanie monokryształów krzemu posiada niewątpliwe zalety w porównaniu z „klasyczną” technologią domieszkowania opartą na metodach dyfuzji. Uzyskane parametry jednorodności domieszki i przewidywalności uzyskanych parametrów są kilkukrotnie lepsze niż ma to miejsce w technologii dyfuzyjnej. Dlatego, przy gwałtownym rozwoju produkcji elementów półprzewodnikowych zapotrzebowanie na krzem domieszkowany neutronowo w reaktorach systematycznie wzrasta. Proces domieszkowania możliwy jest do prowadzenia tylko w reaktorach badawczych, co zważywszy na fakt wycofywania z eksploatacji znacznej liczby „starych” reaktorów badawczych zwłaszcza w Europie Zachodniej, przy jednoczesnej perspektywie eksploatacji reaktora MARIA, co najmniej do 2025 r. stanowi dodatkowy atut niniejszego przedsięwzięcia.

Koncepcja neutronowego domieszkowania krzemu w reaktorze MARIA

Reaktorowe stanowisko neutronowo domieszkowanego krzemu jest oryginalnym rozwiązaniem charakterystycznym dla danego reaktora [4]. Reaktor MARIA nie ma w zasadzie bezpośrednich odpowiedników wśród pracujących obecnie reaktorów badawczych stąd dość trudno porównywać proponowane w projekcie rozwiązania techniczne z rozwiązaniami zastosowanymi w innych obiektach zarówno w Europie jak i na świecie.

To, co w sposób najbardziej widoczny odróżnia przyjętą technologię od rozwiązań zastosowanych w innych ośrodkach to sposób osiągnięcia optymalnej jednorodności wprowadzanych w trakcie neutronowego napromieniania domieszki. Schematycznie zasadę neutronowego domieszkowania, jaka została praktycznie wdrożona w skonstruowanej i zainstalowanej w reaktorze MARIA instalacji produkcyjnej przedstawia rys. 1.



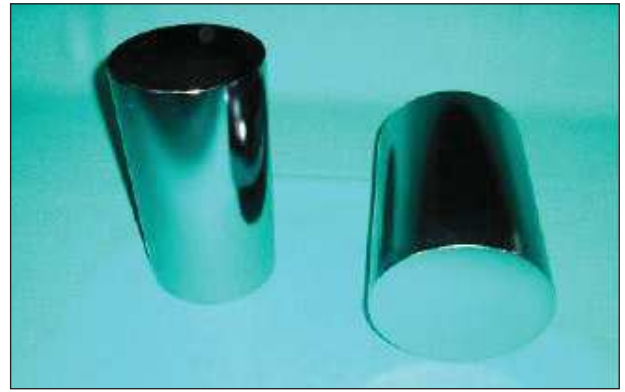
Rys. 1. Schemat technologii napromieniania kryształów krzemu na stanowisku neutronowego domieszkowania w reaktorze badawczym MARIA (czerwona linia przedstawia prostoliniową część charakterystyki wykorzystywaną w procesie napromieniania)

Napromieniany kryształ krzemu umieszczony w specjalnym zasobniku aluminiowym jest wprowadzony do pionowego kanału w rdzeniu reaktora i obracany przy wykorzystaniu napędu pneumatycznego względem osi kanału do napromieniania. Ruch ten zapewnia optymalny rozkład promieniowy wprowadzanych domieszki. Jednorodność osiową zapewnia natomiast dwupozycyjny cykl napromieniania. Kryształ po otrzymaniu połowy przewidzianej dawki tj. fluencji neutronów zostaje przemieszczony do specjalnej obrotnicy poza strefą aktywną rdzenia reaktora i tam obrócony o 180°. Po tej operacji kryształ powraca na drugą fazę cyklu napromieniania do kanału do napromieniania w reaktorze. W celu poprawienia liniowości rozkładu osiowego dodatkowo w górnej części instalacji wprowadzono ekran tytanowy o zmiennej grubości modyfikujący rozkład strumienia neutronów. Przyjęte rozwiązania techniczne z jednej strony wykorzystują specyficzną charakterystykę fizyczną reaktora konkretnie liniowy odcinek pionowego rozkładu gęstości strumienia neutronów, z drugiej strony dwufazowe napromienianie eliminuje ograniczenia, jakie narzuca specyficzna konstrukcja reaktora MARIA. Efektem tego innowacyjnego rozwiązania są rezultaty napromieniania. Przykładowo dla podstawowego materiału wyjściowego, jakim są monokryształy typu FZ (*Floating Zone Method*) tolerancja domieszkowania w technologii neutronowej akceptowana przez większość odbiorców wynosi: 5% (osiowa), 3% (radialna). Wyniki uzyskane na reaktorowym stanowisku eksperymentalnym w reaktorze MARIA dzięki zastosowanej nowej technologii dały odpowiednio odstępstwa od żądanej wartości: 3,4 %

i 2,1 % (uśrednione dane dla kilku cykli napromieniowań testowych przeprowadzonych w fazie eksperymentów).

Konstrukcja reaktorowego stanowiska neutronowego domieszkowania krzemu

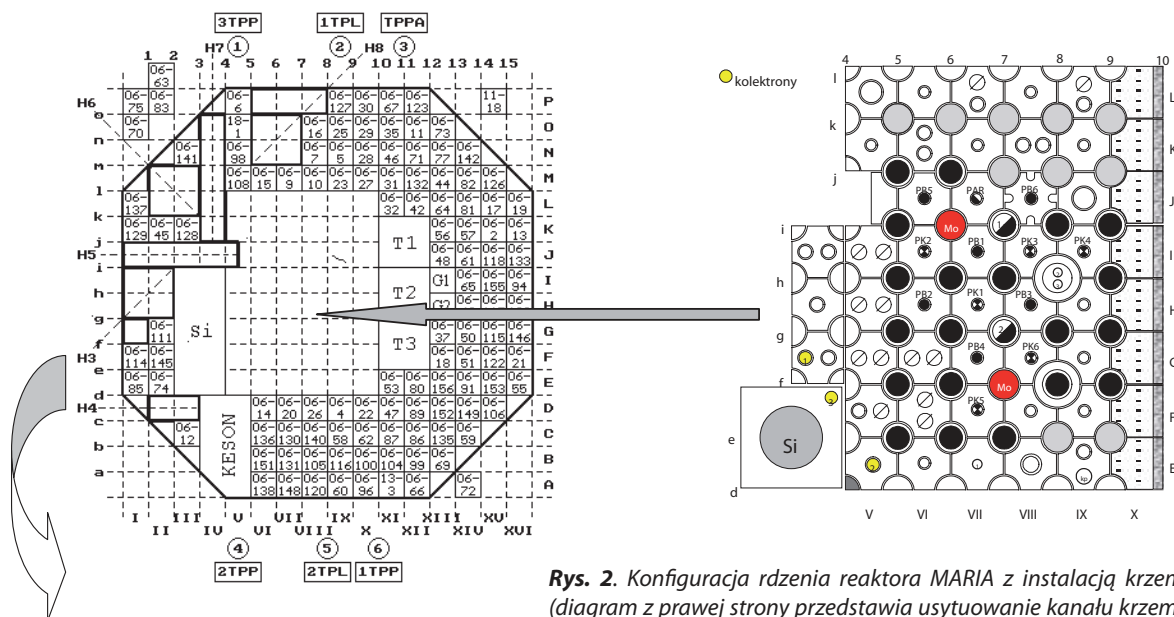
Realizacja projektu prowadzona była w kilku etapach: od prac koncepcyjnych wspartych intensywnym programem analityczno-pomiarowym poprzez budowę reaktorowej instalacji eksperymentalnej dla przeprowadzenia cyklu napromieniowań testowych do projektu i budowy modelu docelowej instalacji produkcyjnej. Pilotażowa instalacja eksperymentalna jest stanowiskiem, na którym sprawdzono nową koncepcję domieszkowania neutronowego krzemu. Wyniki tego etapu prac stanowiły punkt wyjścia do projektu technicznego i budowy wielokanałowego stanowiska reaktorowego. Powstanie instalacji docelowej – tj. stanowiska reaktorowego – poprzedzone zostało budową stanowiska modelowego dla przeprowadzenia prób zimnych i weryfikacji przyjętych rozwiązań projektowych (zob. fot. 4). Elementy przygotowane dla stanowiska modelowego w myśl przyjętych założeń znalazły pełne zastosowanie w instalacji reaktorowej. Instalacja ta zwana stanowiskiem modelowym wykonana została w sposób umożliwiający zainstalowanie jej bezpośrednio w basenie reaktora. Zrealizowany przy wykorzystaniu tej instalacji program testów i prób stanowił podstawę do stwierdzenia, że instalacja w swojej wersji produkcyjnej nie tylko spełnia wymogi jakościowe procesu domieszkowania przyjęte w założeniach wdrażanej technologii, ale jednocześnie daje podstawę do wy-



Fot. 1. Monokryształy krzemu przygotowane do procesu neutronowego domieszkowania (NTD – Neutron Transmutation Doping); średnica: 5 i 6 cali / wysokość 250 mm / ładunek w kanale do napromieniania: 500 mm

stąpienia o zgodę do dozoru jądrowego na instalację produkcyjnego stanowiska w strefie aktywnej obiektu jądrowego, jakim jest reaktor MARIA. Podstawowe etapy realizacji przedsięwzięcia przedstawione są poniżej:

Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom partnerów przedsięwzięcia, którymi są czołowe firmy japońskie – dostawcy monokryształów krzemu, a zarazem odbiorcy produktu finalnego, którym jest neutronowo domieszkowany krzem, dostosowano jednokanałową instalację eksperymentalną do ograniczonej produkcji na poziomie 100-200 kg miesięcznie. Stąd pełne uruchomienie przewidzianej w projekcie 3-kanałowej produkcyjnej instalacji reaktorowej, co stanowić będzie pełne wdrożenie projektu, które prowadzone będzie równolegle ze wspomnianą powyżej ograniczoną działalnością produkcyjną.



Rys. 2. Konfiguracja rdzenia reaktora MARIA z instalacją krzemową (diagram z prawej strony przedstawia usytuowanie kanału krzemowego względem matrycy berylowej reaktora)

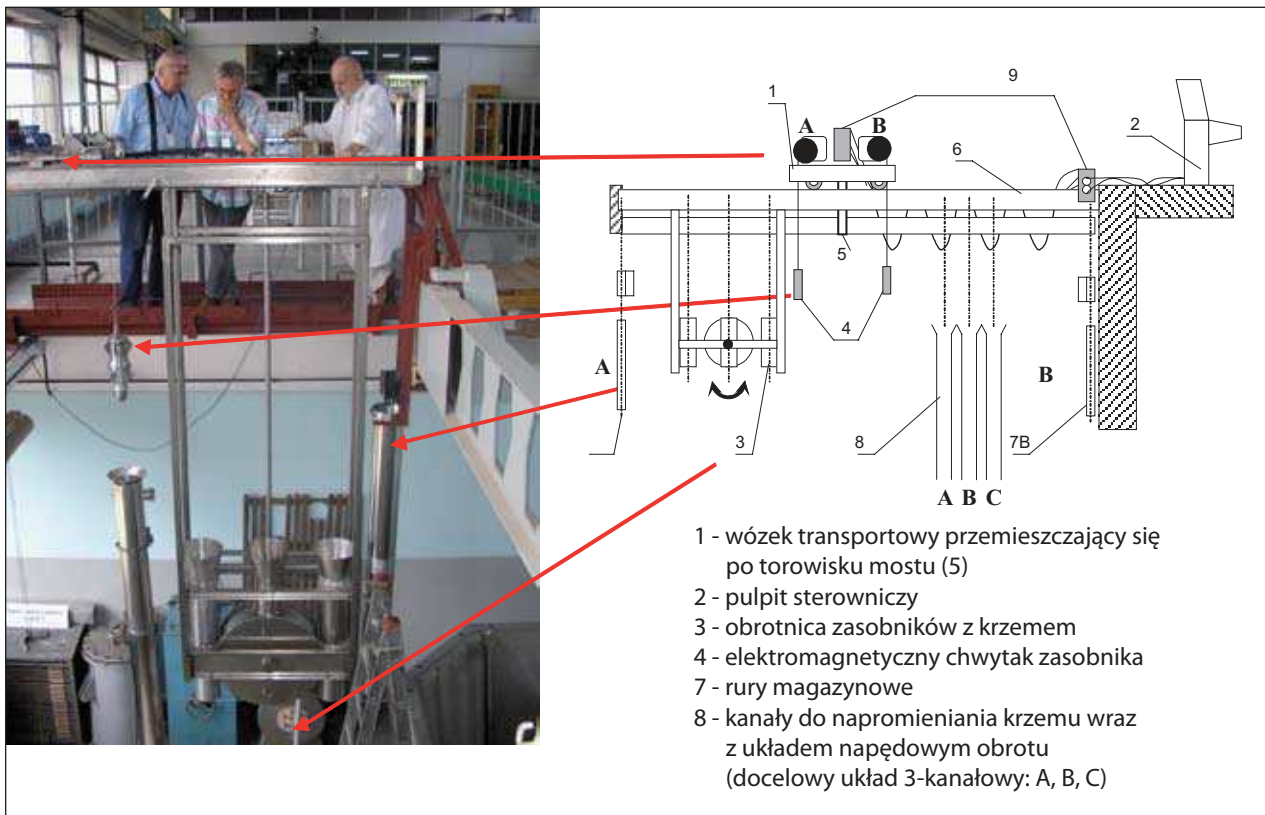
Proces neutronowego domieszkowania krzemu prowadzony jest w specjalnie przygotowanym i oprzyrządowanym kanale do napromieniania zlokalizowanym w obszarze reflektora graficznego reaktora MARIA. O wyborze lokalizacji instalacji do napromieniania w reaktorze zdecydowały: analiza parametrów pola neutronowego oraz uwarunkowania konstrukcyjne reaktora. Optymalne warunki przeprowadzenia procesu domieszkowania określiły: gęstość strumienia neutronów termicznych rzędu 10^{13} [n/cm² s], dobrze stermalizowane widmo w obszarze reflektora grafitowego oraz stosunkowo niski poziom promieniowania *gamma*. Optymalizacja parametrów pola neutronowego i pola promieniowania *gamma* ma istotny wpływ na potencjalne uszkodzenia radiacyjnie napromienianych kryształów krzemu i w efekcie na jakość końcowego produktu.

Przedstawione na rys. 2 konfiguracje rdzenia reaktora MARIA pokazują usytuowanie instalacji testowej w pozycji E-III, E-IV, F-III, F-IV w matrycy grafitowej rdzenia (schemat góra z prawej), konfigurację rdzenia wraz z blokami reflektora grafitowego w docelowej lokalizacji produkcyjnego 3-kanalowego stanowiska krzemowego (góra z lewej).

Stanowisko produkcyjne to konstrukcja złożona z 15 podstawowych zespołów i układów. Wśród nich znajduje się: wciągarka, most ruchomy, obrotnica, zestaw chwytaków elektromagnetycznych do przemieszczania zasobników z krzemem, podwodne magazyny itp. Zespoły te znajdują się na różnych poziomach basenu reaktora co stwarza dodatkowe ograniczenia konstrukcyjne, które musiały być rozwiązane na etapie projektu koncepcyjnego i technicznego.



Fot. 2. Widok instalacji krzemowej na pozareaktorowym stanowisku modelowym



Rys. 3. Schemat ideowy 3-kanalowego stanowiska do neutronowego domieszkowania oraz stanowisko modelowe podczas prób pozareaktorowych (z archiwum NCBJ)

Pojedynczy kanał krzemowy w postaci aluminiowej rury umieszczony jest w koszu z blachy aluminiowej gabarytowo równoważnym czterem typowym blokom reflektora grafitowego reaktora (rys. 2).

Napromienianie odbywa się w kanale wypełnionym wodą z basenu reaktora. Pierwsze eksperymenty potwierdziły praktycznie zasadność przyjętych założeń i późniejszych rozwiązań konstrukcyjnych w tym zwłaszcza sposobu osiągania jednorodności napromieniania.

Problem radialnej jednorodności domieszkowania został rozwiązany poprzez rotację zasobników z krzemem wokół osi kanału do napromieniania. W instalacji eksperymentalnej zrealizowane to zostało za pomocą napędu elektryczno-mechanicznego. Moment obrotowy przenoszony jest poprzez przekładnię ślimakową i ciągła połączone sprzęgłem Cardana. W rozwiązaniu docelowym napęd powodujący obrót zasobnika z krzemem zrealizowany został w oparciu o koncepcję napędu pneumatycznego. Współpracujący z układami mechanicznymi system kontroli monitorujący poprawność działania instalacji, w tym przede wszystkim kontroli poziomu osiągniętej fluencji neutronów termicznych, działa w oparciu o sygnały z detektorów samozasilających (kolektrony) z emitern wanadowym (SPND).

Powstała instalacja do napromieniania krzemu stanowi bardzo użyteczne narzędzie służące do modyfikacji materiałów metodą napromieniowywania ich w polu promieniowania neutronowego. Oczekiwane fluencje neutronów termicznych warunkujące osiągnięcie wymaganych koncentracji domieszek w napromienianych kryształach w optymalnym czasie pozwala na usytuowanie instalacji w peryferyjnej, nie wykorzystywanej dla innych celów strefie rdzenia reaktora MARIA. Wybór miejsca w reflektorze grafitowym dla instalacji bloku do napromieniowania i rozwiązania przewidziane w projekcie sprawiają, że stanowisko neutronowego domieszkowania charakteryzuje się dużą elastycznością eksploatacyjną. Przyjęte rozwiązania sprawiają, że nie powodując znacznych modyfikacji konstrukcyjnych część rdzeniowa instalacji może być adaptowana dla domieszkowania kryształów o średnicach do 8 cali, co przy obecnym standardzie 5-6 cala stanowi dość interesującą perspektywę. Zbudowana instalacja w pełni wykorzystuje konstrukcję reaktora MARIA oraz jego parametry fizyczne, co w konsekwencji daje możliwości domieszkowania metodą NTD (*Neutron Transmutation Doping*) kryształów krzemu o różnych średnicach i kryształów o różnym docelowym poziomie domieszkowania.

Przeprowadzone analizy i eksperymenty wykazały, że wewnątrzrdzeniowe elementy instalacji krzemowej nie wprowadziły istotnych zmian reaktywnościowych mogących wpływać na efektywną i bezpieczną pracę reaktora. Podobnie sytuacja dotyczy materiału tarczowego. Mały przekrój czynny na absorbcję neutronów termicznych, jakim charakteryzuje się krzem Si-30 sprawia, że wpływ na bilans reaktywności reaktora jest praktycznie pomijalny. Procedura neutronowego domieszkowania krzemu w istocie wykorzystuje strumień termiczny neutronów ucieczki, co w praktyce skutkuje niewielkim wpływem na zwiększone wykorzystanie paliwa jądrowego podczas eksploatacji reaktora, a tym samym nie ma zasadniczego wpływu na efekty ekonomiczne zrealizowanego przedsięwzięcia.

Znaczący wzrost zapotrzebowania na modyfikowane neutronowo materiały w przemyśle elektronicznym, przy tym intensywny rozwój technologii wytwarzania monokryształów krzemu o wysokiej czystości przy jednoczesnym zwiększaniu gabarytów produkowanych próbek z 2-3 cali przed kilku laty do 6-8 cali w chwili obecnej jest dostateczną przesłanką wspierającą zasadność podejmowanego projektu. Dysponując wydajnym źródłem neutronów termicznych, jakim jest reaktor badawczy MARIA oraz instalacją produkcyjną wydaje się, że pozycja naszego Ośrodka w zakresie neutronowego domieszkowania może sukcesywnie wzrastać. Wspomnieć należy również o dość istotnym fakcie, jakim jest starzenie się reaktorów badawczych. Przyjmując, że liczba dostępnych dla wspomnianych celów reaktorów badawczych na świecie zaczyna w sposób naturalny zmniejszać się, czego przykładem mogą być wyłącznie z eksploatacji prawie 50-letnie reaktory DIDO i PLUTO w Harwell, Wielka Brytania, czy reaktor w Studsvik w Szwecji, w których to reaktorach produkowano neutronowo domieszkowany krzem, pozycja reaktora MARIA wzmacnia się. Pozostałe znaczące reaktory badawcze w Europie jak np. BR-2 (Belgia), HFR (Holandia), OSIRIS (Francja), w których prowadzone są programy neutronowego domieszkowania są reaktorami eksploatowanymi od lat 60-tych XX wieku, a ponadto mają w swoich programach szereg innych zadań od badań materiałowych, eksperymentów pętlowych po produkcję radioizotopów dla medycyny. Dodatkowo należy wspomnieć, że potencjalni konkurenci reaktora MARIA w zakresie neutronowego domieszkowania znajdują się w tej chwili w pozaeuropejskich centrach badawczych: reaktor OPAL w Australii, reaktor SAFARI-1 w Południowej Afryce, czy reaktor HANARO w Republice Korei.

Zdolności produkcyjne instalacji i dalsze możliwości wykorzystania

Tak jak już wspomniano wcześniej na stanowisku możliwe jest napromienianie krysztalów o różnych średnicach w tym planowanych przez japońskiego dostawcę materiału tarczowego monokryształów 8 calowych, co stanie się wkrótce standardem dla domieszkowanych krysztalów. Instalacja zapewnia możliwość domieszkowania monokryształów krzemu na półprzewodnik typu „n” przy tym wyjściowym materiałem tarczowym może być zarówno krzem o wyjściowym typie domieszkowania „n” oraz „p”. W napromieniowaniach testowych poddano domieszkowaniu monokryształy krzemu o średnicach 5 i 6 cali o opornościach docelowych: 22, 24, 30, 45, 60 i 80 Ω cm. Analiza wydajności jednego z trzech kanałów instalacji przy domieszkowaniu krysztalów o średnicy 5 cali i oporności końcowej 60 Ω cm wynosi 2000 kg/rok, dla krysztalów 6 calowych: 2900 kg/rok. Wydajność odniesiona jest do efektywnego rocznego czasu pracy instalacji 2800 godz. Jest to szacunek zaniżony, bowiem założone zostało 80% wykorzystanie rocznego czasu pracy reaktora MARIA.

Dodatkowo pracująca instalacja krzemowa umożliwia napromienianie krzemu dla całkowicie innych zastosowań. Rozpoczęte są prace z neutronowym domieszkowaniem polikryształów krzemu. Materiał ten jest przeznaczony do budowy ogniw fotowoltaicznych. Dziedziny równie szybko rozwijającej się jak zastosowania monokryształów neutronowo domieszkowanych w mikroelektronice.

Sygnały pojawiając się z ośrodków zajmujących się wytwarzaniem ogniw słonecznych potwierdzają istotny wzrost zainteresowania krzemem typu „n” dla tej sfery działalności badawczo-produkcyjnej. Stwierdzone zostało, że ogniwa fotowoltaiczne wytwarzane na krzemie typu „n” osiągają sprawności zbliżone do sprawności ogniw budowanych dotychczas z materiału typu „p”. Istotnym jest przy tym to, że proces transmutacji neutronowej dla powyższych celów może być przeprowadzany z materiałem tarczowym niższej jakości, a więc tańszym. Jest nim krzem multikrystaliczny. Równocześnie parametry jakościowe modyfikowanego materiału

są na znacznie mniej rygorystycznym poziomie. Technologiemi wytwarzania taniego krzemu na potrzeby energetyki słonecznej (*solar grade silicon*) zainteresowano się szerzej, gdy dotychczasowe źródło krzemu do wytwarzania ogniw słonecznych – odpady z procesów krystalizacji krzemu dla mikroelektroniki, okazało się niewystarczające. Krzem typu *solar grade*, wytwarzany specjalnie na potrzeby konwersji energii słonecznej, zdobył popularność na rynku dzięki znaczącej redukcji kosztów produkcji, co nastąpiło pod wpływem uproszczenia metod oczyszczania surowca oraz zastosowania tańszych metod krystalizacji.

Fakt powstania i włączenia do eksploatacji w reaktorze MARIA instalacji do przemysłowej technologii neutronowego domieszkowania krzemu (NTD) może stanowić inspirację dla laboratoriów krajowych i instytucji zajmujących się lub planujących działalność w dziedzinie produkcji materiału tarczowego (mono i polikryształy krzemu) zarówno dla potrzeb mikroelektroniki jak i ogniw fotowoltaicznych.

*mgr inż. Janusz Jaroszewicz,
Narodowe Centrum Badań Jądrowych,
Otwock-Świerk*

Literatura

1. J. Mostowicz. *Domieszkowanie półprzewodników*, Fizyka komputerowa, rok 4, 2007;
2. C. Kittel. *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN Warszawa, 1976;
3. *Silicon Transmutation Doping and Practices Proceedings of Consultants Meeting organized by the IAEA and held in Otwock-Świerk*, Poland, IAEA-TECDOC-456, Vienna 1988
4. J. Jaroszewicz, K. Pytel, L. Dąbkowski, K. Grotthuss. *Reaktorowa Instalacja Neutronowego Domieszkowania Monokryształów Krzemu*. Projekt uhonorowany wyróżnieniem w kategorii „Technologia Przyszłości” X edycji konkursu „Polski Produkt Przyszłości organizowanej przez Polską Agencję Rozwoju Przedsiębiorczości, 2007