

Детектор нейтронов на основе кристаллов $TlInSe_2$, интеркалированных изотопом лития

© И.В. Алексеев, Е.А. Горемычкин, Н.А. Гундорин,
А.В. Петренко, И.Л. Сашин

Объединенный институт ядерных исследований,
141980 Дубна, Россия

E-mail: aliv2@yandex.ru

(Получена 11 января 2016 г. Принята к печати 21 ноября 2016 г.)

Исследовалась возможность увеличения чувствительности детектора нейтронов на основе полупроводника $TlInSe_2$ путем введения в кристалл изотопа лития 6Li . Введение проводилось методом электрохимической интеркаляции из водных и неводных растворов $LiCl$, а также из расплава эвтектики $LiCl-KCl$. Показана эффективность интеркалирования электрохимическим методом из раствора $LiCl$ в пропиленкарбонате, проводимого вдоль оси „с“ кристалла (вдоль цепочек сильной связи). Достигнутая концентрация введенного лития составила $(1-1.2) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что примерно вчетверо увеличило чувствительность детектора. Показано хорошее согласие между рассчитанным и фактическим значением чувствительности детектора.

DOI: 10.21883/FTP.2017.06.44555.8170

1. Введение

В работе [1] описан детектор тепловых нейтронов на основе чувствительного к γ -излучению кристалла полупроводникового соединения $TlInSe_2$. Действие детектора основывалось на ионизации кристалла захватным γ -излучением из предусмотренного в корпусе детектора Cd -радиатора.

Цель настоящей работы — увеличение чувствительности детектора [1] посредством введения в $TlInSe_2$ изотопа 6Li и активизации на нем реакции (n, α) . Ионизирующая способность электрически заряженных частиц выше, чем у γ -излучения, с чем и связано ожидаемое увеличение чувствительности детектора. Введение же в кристалл большого количества изотопа 6Li ($\sim 20 \text{ ат}\%$) может быть осуществлено в анизотропном кристалле $TlInSe_2$ методом интеркаляции.

В работе [2] представлены эксперименты по электрохимической интеркаляции (ЭИК) лития в $TlInSe_2$ из водного раствора хлористого лития. Было показано, что ионы лития практически не фиксировались в решетке, а, дрейфуя через образец от контактной грани (грани, находящейся в контакте с электролитом) под действием электрического поля, выделялись на противоположной грани в виде металлического лития. Причиной этого могло быть экранирующее действие избыточного относительно стехиометрии селена, сосредоточенного, как это свойственно анизотропным кристаллам [3], в межцепочечном пространстве кристаллической решетки.

С целью повышения содержания лития в матрице мы апробировали две модификации интеркалирования — способ диффузии из расплава [4] и ЭИК из апротонного раствора соли $LiCl$. В первом случае ионы лития двигаются в кристалле за счет диффузии, а не дрейфа в электрическом поле, и упомянутое выведение интер-

калянта из объема образцов $TlInSe_2$ будет исключено. Во втором случае количество введенного лития может быть повышено благодаря тому, что значительная часть наблюдаемого тока через образец будет обусловлена током катионов Li^+ , а не ионов H^+ , конкурирующего с „полезным“ током.

2. Объекты, методы и результаты эксперимента

Получение кристаллов $TlInSe_2$ описано в [5]. Как известно, соединение $TlInSe_2$ кристаллизуется в анизотропной решетке типа $TlSe$ цепочечной структуры. Для интеркаляции использовался специально не легированный материал p -типа проводимости. Образцы изготавливались путем раскалывания монокристаллического слитка по двум взаимно перпендикулярным плоскостям спайности $\{110\}$. После этой операции образцы разрезались перпендикулярно цепочкам в плоскости (001) образивной лентой с образованием кристаллических стержней прямоугольного сечения.

Интеркалирование проводилось на кристаллах $TlInSe_2$ с относительно низким удельным сопротивлением $\sim 6 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, которые характеризовались повышенной токовой чувствительностью. В таких образцах содержится избыточный относительно стехиометрии селен, примесь которого играет в p - $TlInSe_2$ роль мелкого акцептора [6]. Значительная часть избыточного селена, как уже отмечали, оказывается вытесненной в межцепочечное ван-дер-ваальсовое пространство.

Для интеркалирования методом диффузии была собрана установка, состоящая из кварцевого реактора, через который пропускался аргон и внутри которого располагалась кварцевая же „лодочка“ с расплавом эвтектики двух солей ($58.5 \text{ моль}\% {}^6LiCl + 41.5 \text{ моль}\% KCl$) [7].

В расплаве удерживался погруженный в него интеркалируемый образец кристалла TlInSe_2 . Сам реактор находился внутри печи, с помощью которой поддерживалась температура расплава 450°C (температура плавления эвтектики 352°C).

Образец выдерживали в расплаве в течение 5–8 ч, после чего специальным устройством содержимое „лодочки“ опрокидывали на решетку, в результате чего расплав протекал в поддон, а образец оставался на решетке (последнюю процедуру проводили, не извлекая „лодочку“ из горячей зоны). Далее, после медленного снижения температуры реактора до комнатной, остатки отвердевшей эвтектики (${}^6\text{LiCl} + \text{KCl}$) на образце смывали дистиллированной водой.

Несмотря на относительную простоту данного метода, мы вынуждены были отказаться от него, так как при застывании остатков эвтектики на поверхности образца последний расслаивался по плоскостям спайности $\{110\}$ и разваливался на части. В связи с этим мы обратились ко второму средству.

Процесс ЭИК из апротонного электролита с ${}^6\text{LiCl}$ проводился на установке, аналогичной описанной в [2]. В качестве апротонного растворителя был использован пропиленкарбонат (ПКБ) высокой чистоты с удельным сопротивлением $\sim 0.19 \cdot 10^6$ Ом·см.

ЭИК проводили из 0.1-мольного раствора ${}^6\text{LiCl}$ при комнатной температуре, в режиме постоянного тока с плотностью $0.05\text{--}0.06$ мА/см². Электрическое поле было перпендикулярно цепочкам сильной связи кристалла и имело направление $[110]$. Апробировалась также и отличная от [2] геометрия интеркалирования, когда электрическое поле было направлено в кристалле вдоль цепочек сильной связи — в направлении $[001]$. В этом случае плотность тока составляла примерно 0.08 мА/см². ЭИК проводилось в 20–25 циклов по 8–10 часов с количеством пропущенного через образец заряда $Q = 0.4\text{--}0.5$ Кл за цикл.

Явления, которые сопровождали циклы ЭИК кристаллов TlInSe_2 из водного раствора, — выделение селена на гранях образца и значительное обратимое увеличение проводимости в течение цикла, — наблюдались и теперь. С целью устранения возможных загрязнений поверхности образца и уменьшения влияния поверхности на величину тока интеркаляции, образец после каждых двух-трех циклов промывался в ультразвуковой ванночке.

В случае ЭИК из электролита на основе ПКБ мы наблюдали скопление у контактной грани образца и выпадение в раствор темно-коричневого осадка, содержащего селен. Можно предположить, что мы имеем дело с явлением, подобным электрохимическому растворению металлического анода. Явление было особенно заметным при ЭИК образцов с избыточным относительно стехиометрии содержанием селена. Это явление приводило к эрозионному повреждению контактной грани образцов, что ограничивало длительность процесса ЭИК и количество вводимого за цикл лития.

Следует отметить также уже упоминавшуюся в [2] зависимость характера протекания ЭИК от механического совершенства кристаллических образцов. Если при разделке монокристаллического слитка TlInSe_2 происходило микроповреждение кристалла, заключающееся в ослаблении связи по какой-то из плоскостей $\{110\}$, то после двух-трех циклов мы наблюдали резкое увеличение проводимости образца в процессе цикла. Потом оказывалось, что в пространство между соответствующими плоскостями спайности с ослабленной связью направлялся основной поток интеркалянта, переключавший образец от контактной грани до металлического электрода. После чего становилось возможным и капиллярное проникновение самого электролита в образовавшийся зазор. (Подобное явление имеет место [8] и при ЭИК в кристаллы слоистой структуры). При продолжении ЭИК такого образца он расслаивался, и на открывшихся плоскостях можно было наблюдать бесцветные следы гидроксида лития.

Таким образом, основным препятствием накопления изотопа лития значительных концентраций в кристаллах TlInSe_2 является наличие механических дефектов в интеркалируемых образцах. Кроме того, из-за вынужденного „мягкого“ режима ЭИК (малые токи интеркаляции) продолжительность работы с каждым образцом затягивалась на многие дни, что также ограничивало возможность достижения значительных концентраций изотопа.

Оптимальной в этом смысле схемой ЭИК оказалась схема, при которой интеркалянт вводится в образец вдоль цепочек сильной связи сразу с двух сторон — от концов к середине. Для этого на образец с примерным размером $10 \times 1.5 \times 1.5$ мм в его центральной части наносился напайванием индия узкий опоясывающий контакт, к которому крепился электрод. Образец располагался горизонтально, а справа и слева к его торцам 1.5×1.5 мм подводился специальным устройством электролит. Таким образом, катионы лития дрейфовали от концов к середине образца. Схема позволяла уменьшить в 2 раза плотность тока без уменьшения пропускаемого через ячейку заряда. В последней серии ЭИК расчетная концентрация лития в образцах составляла $(1.0\text{--}1.2) \cdot 10^{21}$ см⁻³. Отметим, что количество атомов-компонентов в кристаллах данного полупроводника составляет $3.6 \cdot 10^{22}$ см⁻³.

3. Обсуждение результатов

На две противоположные грани интеркалированных литием образцов с примерными размерами $10 \times 1.5 \times 1.5$ мм наносились индиевые контакты. Образованный таким образом чувствительный элемент детектора крепился в алюминиевом корпусе (рис. 1), а два токовых электрода выводились к измерительному блоку. Чувствительный полупроводниковый элемент детектора располагался в цилиндрической части корпуса с длиной

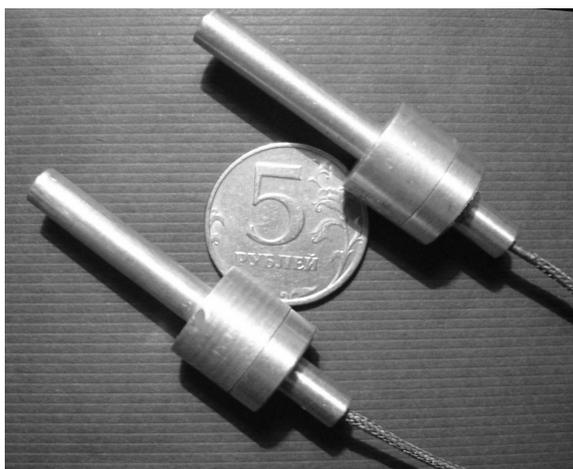


Рис. 1. Внешний вид детекторов.

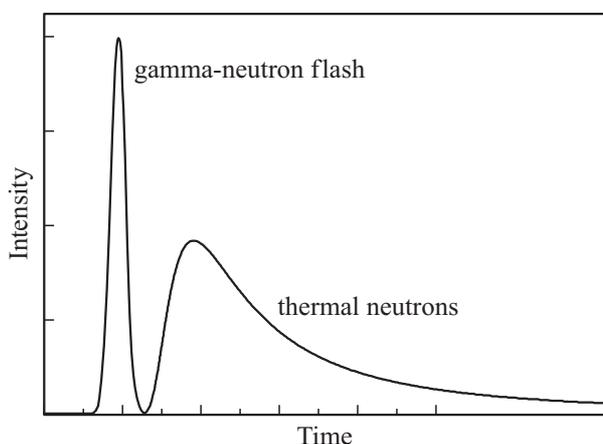


Рис. 2. Схематическое изображение γ -нейтронного реакторного импульса.

30 мм и диаметром 5 мм. Напряжение питания детектора составляло 9.5 В.

Данный детектор исследовался и тестировался на импульсном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, г. Дубна). Тестирование давало также возможность оценить фактическое содержание лития в интеркалированных кристаллах, которое в силу упоминавшихся причин могло существенно различаться с расчетным.

Схема импульса излучения реактора ИБР-2 изображена на рис. 2. Здесь мы видим короткий импульс γ -нейтронного излучения и испускаемый одновременно с ним, но растянутый по времени пробега от источника до детектора импульс тепловых нейтронов с непрерывным спектром энергий.

На рис. 3–5 приведены типичные осциллограммы отклика детектора на одном из экспериментальных каналов с 10-метровой времяпролетной базой реактора ИБР-2. Осциллограмма рис. 3 соответствует отклику детектора, в чувствительном элементе которого присутствует 6Li , на рис. 4 — отклик детектора в прежнем

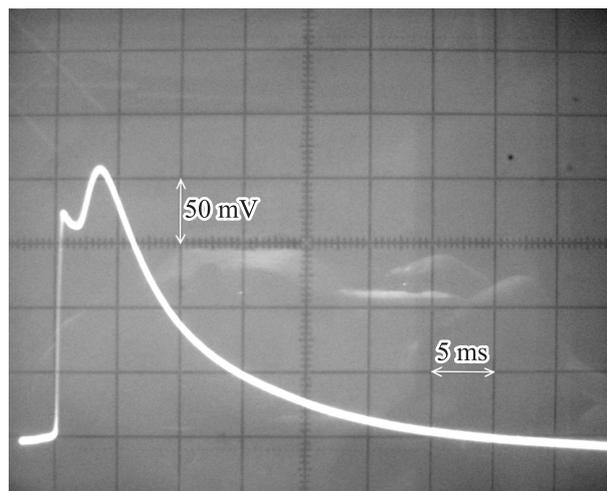


Рис. 3. Осциллограмма сигнала детектора, содержащего литий.

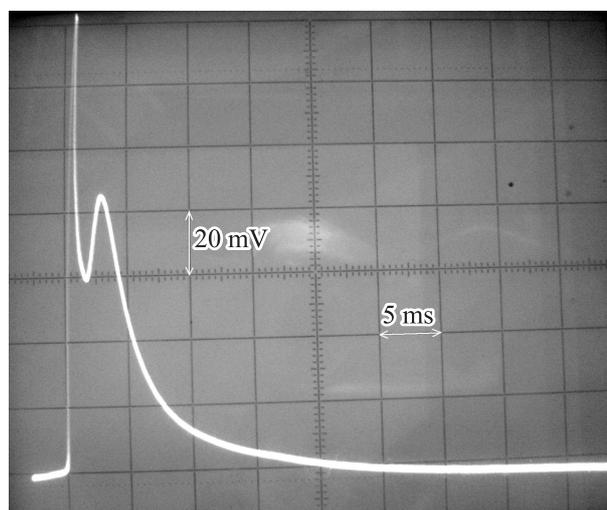


Рис. 4. Осциллограмма сигнала детектора, не содержащего литий.

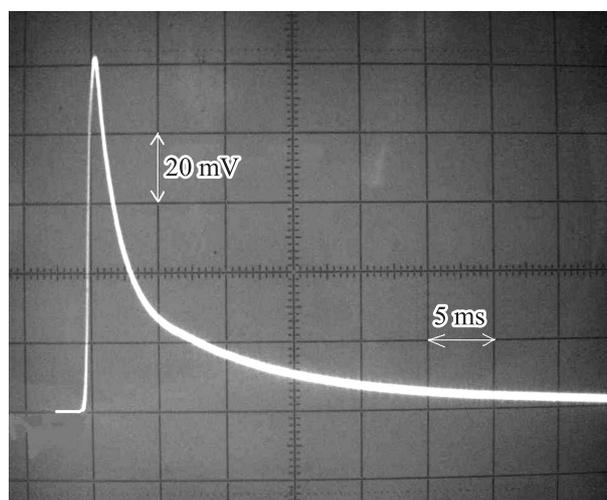


Рис. 5. Осциллограмма детектора (с литием), закрытого экраном из изотопа 6Li (порошок 6LiF с толщиной слоя 2.5 мм).

исполнении, без лития. На рис. 5 показана осциллограмма отклика детектора с ${}^6\text{Li}$, закрытого от излучения литиевым экраном, представляющим слой порошка ${}^6\text{LiF}$ толщиной 2.5 мм. Такой экран практически до нуля уменьшает нейтронную компоненту сигнала детектора.

На γ -компоненте отклика присутствие лития, очевидно, никак не сказывается, а соотношение γ - и нейтронной компонент на осциллограммах существенно различается — присутствие лития по меньшей мере вчетверо увеличило нейтронную компоненту в сигнале детектора. Оценка чувствительности детектора к нейтронам дала значение $\sim 1.2 \cdot 10^{-14} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2} \text{ с/нейтрон}$.

Абсолютное значение амплитуды нейтронной компоненты, полученное при тестировании детектора, позволяет оценить фактическое содержание изотопа лития в полупроводнике. Если принять, что поток падающих на кристалл нейтронов хорошо сколлимирован, то внутри образца поток ослабляется, поглощаясь на атомах ${}^{115}\text{In}$ и ${}^6\text{Li}$ по известному закону Бугера:

$$F(x) = F_0 \exp[-(\sigma_1 n_1 + \sigma_2 n_2)x], \quad (1)$$

а количество нейтронов, поглощенных в образце, равно

$$\Delta F = F_0 \{1 - \exp[-(\sigma_1 n_1 + \sigma_2 n_2)d]\}, \quad (2)$$

где F_0 и $F(x)$ есть величина падающего потока тепловых нейтронов и этого потока на глубине x в образце, d — толщина образца в направлении нейтронного потока, а $\sigma_1 n_1$ и $\sigma_2 n_2$ — произведения сечения захвата на концентрацию для соответственно изотопа ${}^6\text{Li}$ и ${}^{115}\text{In}$.

Индиевая компонента соединения, ослабляющая наряду с изотопом лития поток нейтронов внутри кристалла, дает незначительный вклад в величину сигнала детектора, так как захватное излучение из индия находится в слабо поглощаемой области энергий от 4.5 до 8 МэВ. Основной вклад в величину сигнала детектора дает поглощение на изотопе лития, в результате которого возникают две короткопробежные электрически заряженные частицы — α -частица и тритий, суммарной кинетической энергией $Q = 4.8 \text{ МэВ}$.

Несложные рассуждения и учет незначительной протяженности поглощающей среды приводят к следующему выражению для количества нейтронов, захватываемых ядрами изотопа лития в единице объема в единицу времени:

$$\Delta F_1/d = F_0 \{1 - \exp[-(\sigma_1 n_1 + \sigma_2 n_2)d]\} \sigma_1 n_1 / [d(\sigma_1 n_1 + \sigma_2 n_2)]. \quad (3)$$

Тогда скорость генерации электронно-дырочных пар будет равна

$$\Delta G = \frac{F_0 \{1 - \exp[-(\sigma_1 n_1 + \sigma_2 n_2)d]\} Q \sigma_1 n_1}{\varepsilon d (\sigma_1 n_1 + \sigma_2 n_2)}, \quad (4)$$

где ε — энергия образования одной электронно-дырочной пары в кристалле $p\text{-TlInSe}_2$.

Стационарная же концентрация p генерированных в образце дырок будет равна произведению скорости

генерации ΔG на время жизни неравновесных носителей τ [9]:

$$p = \Delta G \tau = \frac{\tau F_0 \{1 - \exp[-(\sigma_1 n_1 + \sigma_2 n_2)d]\} Q \sigma_1 n_1}{\varepsilon d (\sigma_1 n_1 + \sigma_2 n_2)}. \quad (5)$$

Значение величины потока F_0 в эксперименте было определено известным методом активации фольг с привлечением нейтронно-активационного анализа.

Численное значение стационарной концентрации неравновесных носителей заряда можно определить по величине сигнала i детектора из выражения

$$i = e \mu s U / d, \quad (6)$$

где e , μ и s — соответственно заряд электрона, подвижность неравновесных носителей тока в кристалле и площадь электродов полупроводникового чувствительного элемента, U — рабочее напряжение детектора.

Значения энергии образования электронно-дырочной пары в $p\text{-TlInSe}_2$, времени жизни и подвижности неравновесных носителей заряда взяты из [10]. Среднее значение величины сечения захвата σ_1 по спектру нейтронов в импульсе принято равным 700 барн, а для σ_2 — 200 барн. Количество атомов индия в единице объема кристалла составляет $0.9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Численные значения p , рассчитанные с помощью выражения (6) для двух конкретных детекторов с известными размерами чувствительного элемента и измеренной амплитудой отклика, были сопоставлены с выражением для p , полученным из (5).

Это сопоставление расчета с экспериментом проводилось следующим образом. В (5) с учетом численного значения p из (6) для конкретных образцов подставляли значения n_1 , близкие справа и слева к значению $n_1 = (1-1.2) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, которое было определено по количеству электрического заряда, пропущенного через ячейку в процессе ЭИК. Вычисленные из (5) значения потока F_0 , сравнивались с фактическим значением потока: $F_0 = 2.1 \cdot 10^8 \pm 15\% \text{ нейтрон/см}^2 \cdot \text{с}$. Совпадение имело место при величине $n_1 = 2.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что меньше чем в 2 раза отличается от приведенного выше значения.

Совпадение этих величин может в данном случае считаться хорошим и показывает, что метод ЭИК, примененный в настоящей работе, эффективен для кристаллов $p\text{-TlInSe}_2$.

Добавим, что осциллограмма сигнала детектора позволяет, при известной времяпролетной базе, определить энергию нейтрона в любой точке временной оси осциллограммы. В частности, из приведенных осциллограмм можно определить, что в распределении тепловых нейтронов данного источника максимум приходится на энергию $\sim 0.065 \text{ эВ}$.

Заключение

Как уже упоминалось, серьезным препятствием для увеличения количества вводимого в кристалл TlInSe_2 лития являются механические микродефекты, воз-

никающие в образце при разделке кристаллического слитка. Использованный нами детекторный материал с относительно небольшим сопротивлением, $(0.5-1.0) \cdot 10^6$ Ом·см, обладающий повышенной токовой чувствительностью, уступает в механических качествах более высокоомному материалу ($\sim 1 \cdot 10^7$ Ом·см), менее подверженному механическим повреждениям. Поэтому, помимо совершенствования средств разделки кристаллического слитка, предполагаем использовать для изготовления детекторов и высокоомный $TlInSe_2$.

Авторский коллектив выражает признательность С.С. Павлову за полезные советы и измерение величины нейтронного потока на экспериментальном канале реактора, а также Ю.Б. Гурову за ценные рекомендации при редактировании статьи.

Список литературы

- [1] Ю.И. Алексеев. ПТЭ, № 2, 177 (2008).
- [2] Ю.И. Алексеев. ПТЭ, № 6, 37 (2005).
- [3] К.Д. Товстюк. *Полупроводниковое материаловедение* (Киев, Наук. думка, 1984) с. 211.
- [4] J. Rouxel. Alkali Metal Intercalation Compounds of Transition Metal Chalcogenides; TX₂, TX₃ and TX₄ Chalcogenides. In: *Intercalated Layered Materials*, F.A. Levy, ed. (D. Reidel, Dordrecht, Netherlands, 1979) p. 201.
- [5] И.В. Алексеев. Неорг. матер., **26** (7), 1401 (1990).
- [6] И.В. Алексеев. ФТП, **32** (5), 588 (1998).
- [7] Патент РФ № 2135615, дата публикации 27.08.1999.
- [8] З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк. Неорг. матер., **21** (10), 1652 (1982).
- [9] С.М. Рывкин. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках* (М., Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1963) с. 49.
- [10] И.В. Алексеев. ФТП, **28** (7), 1401 (1990).

Редактор Г.А. Оганесян

The neutron detector based on crystals $TlInSe_2$, intercalated lithium isotope

I.V. Alekseev, E.A. Goremychkin, N.A. Gundorin, A.V. Petrenko, I.L. Sashin

Joint Institute for Nuclear Research,
141980 Dubna, Russia

Abstract Explore the possibility of increasing the sensitivity of the neutron detector based on a semiconductor $TlInSe_2$ by introducing a crystal of lithium isotope 6Li . The introduction was carried out by electrochemical intercalation of aqueous and non-aqueous solutions of LiCl, and the melt eutectic LiCl–KCl. The efficiency of intercalation of electrochemical method of LiCl solution in propylene carbonate, conducted along the axis „a“ of the crystal (along the chains of strong coupling). Reached concentration of lithium was administered $(1-1.2) \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, which is approximately four times the increased sensitivity of the detector, which amounted to $\sim 1.2 \cdot 10^{-14} \text{ A} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s} / \text{neutron}$. Good agreement between the calculated and the actual value of the sensitivity of the detector.