

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. И. АЛИХАНОВ, А. А. БОЧВАР, А. П. ВИНОГРАДОВ, Н. А. ВЛАСОВ (зам. главного редактора), И. Н. ГОЛОВИН, Н. А. ДОЛЛЕЖАЛЬ, А. П. ЗЕФИРОВ, В. Ф. КАЛИНИН, Н. А. КОЛОКОЛЬЦОВ (зам. главного редактора), А. К. КРАСИН, А. И. ЛЕЙПУНСКИЙ, В. В. МАТВЕЕВ, М. Г. МЕЩЕРЯКОВ, М. Д. МИЛЛИОНЩИКОВ (главный редактор), П. Н. ПАЛЕЙ, Д. Л. СИМОНЕНКО, В. И. СМЕРНОВ, В. С. ФУРСОВ, В. Б. ШЕВЧЕНКО.

СОДЕРЖАНИЕ

СТАТЬИ

- В. И. Баранов. Развитие радиогеологии в СССР . . . 419
- Я. Богач, П. Квиттнер, Э. Сабо. Определение некоторых примесей в кремнии высокой чистоты методом активационного анализа без разрушения образцов . . . 421
- Я. Божик, Е. Кубовский, С. Лягак. Измерение материального параметра критической сборки «Анна» . . . 425
- Н. Г. Ваданина, Ю. П. Сайков. Критерий сравнения состояния твэлов активной зоны реактора . . . 429
- Ю. В. Чушкин, Е. Ф. Давыдов, В. Н. Сюзьв, Т. М. Гусева, В. В. Колесов, М. Д. Дерибизов. Радиационная стойкость пластинчатых твэлов реактора СМ-2 . . . 432
- Б. Г. Егызаров, В. А. Зюбка, А. И. Новиков. Выбор оптимальной аналитической методики при инструментальном активационном анализе . . . 435
- В. И. Субботин, Д. М. Овечкин, Д. Н. Сорокин, А. П. Кудрявцев. Теплоотдача при кипении натрия в условиях свободной конвекции . . . 437
- В. П. Бобков, М. Х. Ибрагимов, В. И. Субботин. Расчет коэффициента турбулентного переноса тепла при течении жидкости в трубе . . . 442
- В. Я. Кудяков, М. В. Смирнов, Н. Я. Чукреев, Ю. В. Посохин. Образование двухвалентного тория в среде расплавленного хлористого калия . . . 448
- Н. М. Зуева, Л. С. Соловьев. Равновесие и устойчивость плазмы в аксиально симметричных тороидальных системах . . . 453

ПЕРСОНАЛИЯ

Исаак Константинович Кикоин (к 60-летию со дня рождения) . . . 460

АННОТАЦИИ ДЕПОНИРОВАННЫХ СТАТЕЙ

Н. Е. Врежнева, Ю. И. Капшанинов, С. Н. Озипанер. Изучение кинетики электролитического выделения гидроокисных осадков редкоземельных элементов . . . 462

- А. С. Тшечкин. Вычислительное устройство для обработки γ -спектров . . . 462
- В. Е. Дроздов, Ю. С. Рябухин. К расчету мощностей поглощенных доз полоого цилиндрического облучателя с неравномерным распределением активности . . . 463
- М. Задубан, Л. Медвидь. Определение суммарной β -активности долгоживущих продуктов деления при помощи K^{40} . . . 464
- Г. П. Березина, Я. Б. Файнберг, А. К. Березин. Экспериментальное исследование потоков быстрых ионов, образующихся в системе пучок — плазма . . . 465

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

- М. А. Сарычев, Ю. Н. Алексеенко, Н. В. Звонов, В. И. Буйницкая, И. В. Рогожкин, А. А. Баталов, Ю. В. Александров. Распределение потока тепловых нейтронов в различных отражателях с каналами . . . 467
- Т. М. Гусева, Е. Ф. Давыдов, В. Н. Сюзьв, Ю. В. Чушкин. О возможном характере изменения объема тепловыделяющих композиций при твердом распухании . . . 469
- Е. М. Лобанов, Н. В. Зиновьев. Определение необходимой статистики при бескорреляционной расшифровке данных активационного анализа . . . 471
- С. Н. Вотвинов, Т. М. Гусева, В. И. Клименков. О радиационной стойкости сплава циркония с 1% ниобия в условиях работы реактора СМ-2 . . . 473
- А. Э. Шемьл-заде. О сухих выпадениях продуктов ядерных испытаний . . . 474
- К. П. Захарова, Г. М. Иванов, В. В. Куличенко, Н. В. Крылова, Ю. В. Сорокин, М. И. Федорова. Об использовании тепла химических реакций для термической переработки жидких радиоактивных отходов . . . 475

225381/м



гии. До сих пор задача создания радиогеологической карты не разрешена.

Радиоактивные элементы имеют существенное значение как индикаторы геохимических процессов. Радиометрические методы (самолетная гамма-съемка и гамма-каротаж скважин) применяются, например, для поисков нефтегазовых месторождений.

Радиометрические методы поисков месторождений. Первые радиометрические поиски месторождений, начатые еще Л. Н. Богоявленским в 20-х годах, были основаны на применении ионизационного гамма-электрометра. Позднее был разработан эманационный (радоновый) метод, основанный на определении содержания радона в воздухе рыхлых отложений. С развитием радиоэлектронной техники исследования ионизирующих излучений и элементарных частиц на смену малопроизводительным громоздким ионизационным приборам пришли полевые радиометры с импульсными газоразрядными и сцинтилляционными датчиками. Были созданы надежно работающие высокочувствительные гамма-радиометры для поисков с самолета, автомашины; пешеходная гамма-съемка применяется для детализации данных самолетной и автомобильной съемок. Применение гамма-спектрометров позволило определить природу

радиоактивности при уровнях содержания, соответствующих кларковому.

Радиометрические методы применяются также для уточнения направления горных работ и подсчета запасов месторождений путем радиометрического опробования горных выработок. На рудниках широко применяется механическая рудоразборка и обогащение рудной массы с применением радиометрических датчиков.

Радиометрические методы (гамма и эманационные) были дополнены экспрессными физико-химическими методами определения урана, что послужило основой радиогидрогеологических методов поисков месторождений.

Сочетание комбинированных и спектральных методов позволило создать радиометрический анализ, с успехом заменяющий химические методы анализа горных пород, минералов и руд.

Из сжатого перечня основных направлений и методов использования радиогеологии видно, что ее положение и разработка касаются как глубин земных недр и космоса, так и существенно важных теоретических и практических проблем геологии. Радиогеология открывает совершенно новые пути в геологии, ломая многие, казалось бы незыблемые, основы и представления.

Поступила в Редакцию 24/X 1967 г.

Определение некоторых примесей в кремнии высокой чистоты методом активационного анализа без разрушения образцов

Я. БОГАНЧ, П. КВИТТНЕР, Э. САБО

(Центральный институт физических исследований АН ВНР, Будапешт)

УДК 543.53:621.382

С развитием отечественного производства полупроводниковых материалов возникла необходимость в разработке очень чувствительного метода анализа для контроля чистоты кремния. В работе [1] дан краткий обзор различных методов активационного анализа кремния, связанных с химической обработкой облученных образцов. Однако эти методы требуют больших затрат времени.

С целью разработки экспрессного метода анализа нами исследовались радиоактивные изотопы, образующиеся при облучении кремния тепловыми нейтронами и имеющие периоды полураспада ~ 1 день. Количество примесей меди определялось путем регистрации методом совпадений γ -квантов, образующихся вследствие захвата позитронов, испускаемых Cu^{64} . Результаты экспериментов позволили устано-

вить максимально допустимые концентрации примесей в кремнии и методику их анализа.

Облучение проб. Перед облучением образцы кремния весом 1—2 г и диаметром 20—30 мм очищали с помощью ультразвука. Образцы кремния в количестве 8—10 и ампулы со стандартными растворами помещали в сосуд из кварца и облучали в течение 24—48 ч в потоке тепловых нейтронов 10^{13} нейтр/см²·сек на атомном реакторе Центрального института физических исследований (ЦИФИ). Ошибки вследствие неоднородности потока из-за большого размера образцов составили около 1%, что было меньше других ошибок измерений. Стандартные растворы готовили из спектрально чистых металлов Cu, As, Sb, W и особо чистых реактивов $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ и NaNO_3 марки ч. д. а. Концентрация растворов была

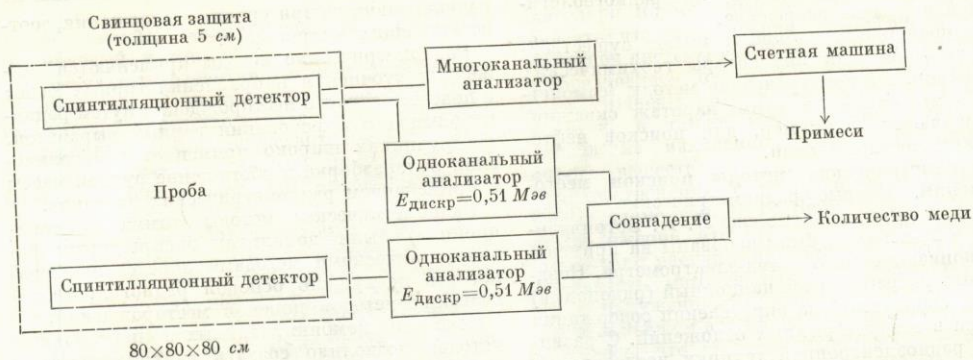


Рис. 1. Блок-схема измерительной установки.

2—4 мг/мл. После облучения образцы с целью уменьшения активности образовавшегося Si^{31} выдерживали 24—36 ч, а затем травили царской водкой для удаления поверхностных загрязнений. Стандарты извлекали из кварцевых ампул горячей царской водкой и азотной кислотой и затем обрабатывали по правилам количественного анализа.

Гамма-спектрометрические измерения. Гамма-спектры облученных образцов и стандартов регистрировали с помощью сцинтилляционного детектора фирмы «Ньюклар Интерпрайс» [кристалл $\text{NaJ}(\text{Tl})$ размером 76×76 мм] с разрешающей способностью 8,4% и многоканального анализатора типа NTA-256 производства ЦИФИ. Для однозначной идентификации отдельных примесей в некоторых случаях определяли и периоды полураспада исследуемых радиоактивных изотопов. Было установлено, что в изучаемых образцах кремния из γ -испускающих изотопов, имеющих период полураспада ~ 1 день, систематически присутствуют Cu, As, Au, Na, а иногда Sb и в одной серии W. После этого проверку значения периода полураспада проводили только в отдельных случаях. Многоканальным анализатором был снят суммарный γ -спектр образца; одновременно с помощью еще одного детектора со сцинтилляционным кристаллом размером 76×76 мм и одноканального анализатора регистрировали число совпадений γ -квантов с энергией 0,51 Мэв, образующихся вследствие аннигиляции позитронов, испускаемых Cu^{64} . На рис. 1 показана блок-схема измерительной установки.

Гамма-спектры облученных образцов кремния высокой чистоты (вес образца 1,2 г) и стандартных растворов представлены на рис. 2. Результаты обрабатывали на вычислительной машине. В блок памяти машины вводили весовые значения облучаемых стандартных образцов; данные о периодах полураспада образовавшихся в них изотопов; число зарегистрированных импульсов во всех каналах при обсчете стандартов, фона и облученных образцов кремния, а также данные начала отсчета измерений и их продолжительность и, наконец, данные о числе совпадений, зарегистрированных от эталонного источника Cu^{64} и отдельных образцов кремния. Для уменьшения статистических ошибок спектры стандартов и фона были сглажены. Число отсчетов,

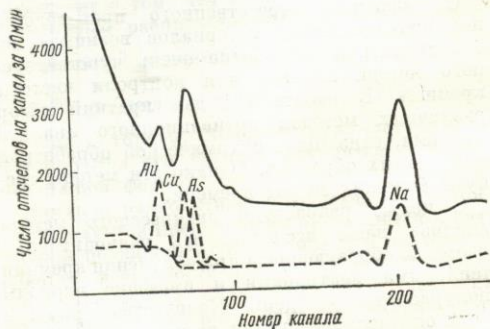


Рис. 2. Гамма-спектры кремния высокой чистоты (—) и стандартных растворов (---).
Количество примесей (%): Au — $14,2 \cdot 10^{-8}$; Cu — $15,2 \cdot 10^{-8}$; As — $3,66 \cdot 10^{-8}$; Na — $51,5 \cdot 10^{-8}$.

зарегистрированных в канале i , находили следующим образом: в интервале каналов $i - 2$ и $i + 2$ через пять точек провели параболу методом наименьших квадратов и за действительное число отсчетов в канале i принимали значение параболы в точке i . Из сглаженных спектров стандартов для каждого образца строили искусственный спектр таким образом, чтобы он в наибольшей степени приближался к измеренному спектру. В данном случае, по мнению многих авторов [2, 3], наилучшей мерой приближения является метод наименьших квадратов. Количество какой-либо примеси в образце характеризуется ее содержанием в эталоне, изготовленном из тех же элементов. Точность измерений и обработки результатов проверяли тремя способами.

1. Облучению подвергали растворы с известным содержанием всех контролируемых элементов, потом их состав определяли так же, как и в случае образцов кремния. Данные о содержании примесей в пределах концентраций, указанных в табл. 1, воспроизводились с точностью 10—15%, которая была достаточна для промышленных условий (см. табл. 2).

2. Значения содержания меди, полученные по величинам отношения числа отсчетов и анализу γ -спектров, должны были совпасть. В тех случаях, когда этого не наблюдалось, проводились следующие операции. Гамма-спектр, соответствующий количеству меди по числу отсчетов, вычитался из суммарного γ -спектра от кремния, и снова проводилось сравнение этого спектра со стандартным. Если два результата, полученные таким образом для других элементов, согласовались в пределах допустимой ошибки, то их принимали за действительные, а количество меди задавали на основе числа отсчетов. В таких случаях, однако, всегда проверяли период полураспада и рассматривали отклонения измеренного и вычисленного спектров в каждом канале, чтобы выяснить, не влияют ли неизвестные примеси на полученные результаты.

3. При анализе спектров обычно делают проверку χ^2 (при нормальном распределении $\langle \chi^2 \rangle = 1$). Однако на практике из-за нестабильности электронных устройств даже при хорошем приближении спектров χ^2 может быть больше единицы. Анализ спектров от образцов известного состава давал хорошее приближение в пределах требуемой точности $\pm 15\%$ при $\chi^2 \leq 10$ [4].

Определение содержания фосфора. Определение содержания фосфора в кремнии высокой

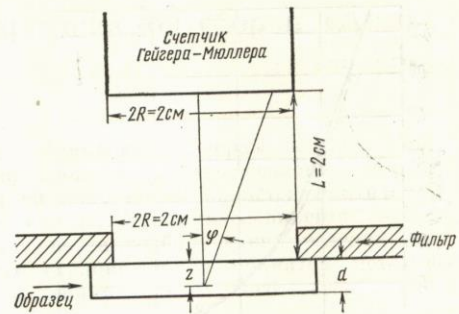


Рис. 3. Геометрия установки для счета β -частиц.

чистоты проводилось торцовым счетчиком Гейгера — Мюллера. Образцы выдерживали в течение 10—20 суток, измерение проводили в геометрических условиях, показанных на рис. 3. Можно показать, что в случае равномерного распределения фосфора с образца цилиндрической формы в детектор попадает N_k β -частиц:

$$N_k = N_{0k} \left[\int_0^a \int_0^{\arctg \frac{R}{L+d-z}} \sin \varphi \exp \times \right. \\ \left. \times \left(-\frac{\ln 2}{a} \cdot \frac{d-z}{\cos \varphi} \right) d\varphi dz \right] \times \\ \times \left[\int_0^a \int_0^{\arctg \frac{R}{L+d-z}} \sin \varphi d\varphi dz \right]^{-1};$$

$$N_p = N_{0p} \left[\int_0^{\pi/2} \int_0^d \int_0^{\arctg \frac{2R \cos \vartheta}{L+d-z}} \sin \varphi \exp \times \right. \\ \left. \times \left(-\frac{\ln 2}{a} \cdot \frac{d-z}{\cos \varphi} \right) d\varphi dz d\vartheta \right] \times \\ \times \left[\int_0^{\pi/2} \int_0^d \int_0^{\arctg \frac{2R \cos \vartheta}{L+d-z}} \sin \varphi d\varphi dz d\vartheta \right]^{-1},$$

где N_{0k} и N_{0p} — числа испускаемых β -частиц без учета поглощения в слое активного препарата; a — толщина слоя полупоглощения β -частиц.

Остальные обозначения даны на рис. 3. Числовые значения N_k/N_{0k} для данных геометрических условий были получены при помощи вычислительной машины. Результаты этих расчетов показаны на рис. 4. Полученные расчетная и экспериментальная кривые почти

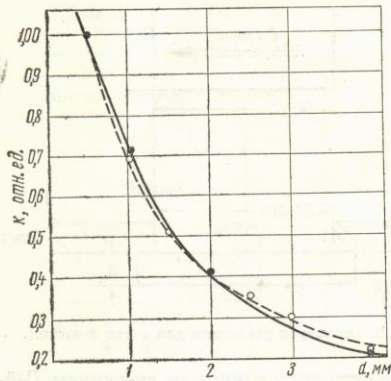


Рис. 4. Поглощение β -частиц в кремнии:
----- расчет; ————— эксперимент.

полностью совпадают. Значения ординат даны в относительных единицах K , которые при толщине образца $d = 0,5$ мм равны единице.

Для определения количества фосфора активность образца сравнивали с активностью облученного вместе с ним образца кремния с известным содержанием фосфора. Количество фосфора определяли по следующей формуле:

$$M_{об} = M_{ст} \frac{N_{об}}{N_{ст}} \cdot \frac{K_{ст}}{K_{об}}$$

где $M_{ст}$ — количество фосфора в стандартном образце кремния; $N_{ст}$ и $N_{об}$ — число импульсов, зарегистрированных от стандартного образца и изучаемого объекта в единицу времени; $K_{ст}$ и $K_{об}$ — коэффициенты, зависящие от толщины стандартного и исследуемых образцов.

Результаты. За полтора года было проанализировано 300 образцов кремния высокой чистоты. Данные об изменении содержания примесей Cu, As, Au, Na представлены в табл. 1.

Содержание примесей в образцах кремния Таблица 1

Примесь	Концентрация, $\times 10^{-6}\%$		
	наименьшая	наибольшая	средняя
Cu	0,430	42,400	0,800
As	0,080	5,740	0,125
Au	0,001	3,880	0,025
Na	0,060	80,400	0,600

Результаты анализа суммарных γ -спектров известного состава приведены в табл. 2.

Содержание примесей в образцах кремния с известным составом, определенное по γ -спектрам Таблица 2

Элемент	Введено, мкг	Определено, мкг		Ошибка, %	
		по схеме совпадения	по γ -спектру		
Cu	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$1,20 \cdot 10^{-1}$	$1,06 \cdot 10^{-1}$	+14,3	+0,9
As	$1,21 \cdot 10^{-1}$	—	$1,20 \cdot 10^{-1}$	—	-0,8
Au	$2,75 \cdot 10^{-2}$	—	$3,39 \cdot 10^{-2}$	—	+23,2
Na	$8,00 \cdot 10^{-2}$	—	$7,71 \cdot 10^{-2}$	—	-3,6
Sb	—	—	—	—	—
Cu	$2,10 \cdot 10^{-1}$	$1,92 \cdot 10^{-1}$	$1,76 \cdot 10^{-1}$	-8,56	-16,2
As	$6,05 \cdot 10^{-2}$	—	$6,80 \cdot 10^{-2}$	—	+12,4
Au	$2,75 \cdot 10^{-2}$	—	$3,05 \cdot 10^{-2}$	—	+10,9
Na	$1,33 \cdot 10^{-1}$	—	$1,12 \cdot 10^{-1}$	—	-15,7
Sb	—	—	—	—	—
Cu	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$0,92 \cdot 10^{-1}$	$0,89 \cdot 10^{-1}$	-12,40	-15,2
As	$2,42 \cdot 10^{-1}$	—	$2,77 \cdot 10^{-1}$	—	+18,5
Au	$5,50 \cdot 10^{-2}$	—	$5,42 \cdot 10^{-2}$	—	-1,4
Na	$8,00 \cdot 10^{-2}$	—	$6,55 \cdot 10^{-2}$	—	-18,1
Sb	$7,83 \cdot 10^{-2}$	—	$8,12 \cdot 10^{-2}$	—	+3,7
Cu	$7,95 \cdot 10^{-2}$	$8,85 \cdot 10^{-2}$	$8,71 \cdot 10^{-2}$	+11,3	+9,5
Na	$3,75 \cdot 10^{-1}$	—	$3,79 \cdot 10^{-1}$	—	+1,1
As	$1,20 \cdot 10^{-2}$	—	$7,56 \cdot 10^{-3}$	—	-38,2
Sb	$1,98 \cdot 10^{-2}$	—	$2,52 \cdot 10^{-2}$	—	+27,1
Au	$4,40 \cdot 10^{-3}$	—	$4,49 \cdot 10^{-3}$	—	+0,9
W	$1,25 \cdot 10^{-2}$	—	$1,50 \cdot 10^{-2}$	—	+20,0

В результате описанных исследований были выявлены места и причины загрязнения материала медью и на этой основе был изменен ход технологического процесса.

Выводы. Разработана методика серийного нейтронно-активационного анализа (без химического разложения) кремния высокой чистоты. Гамма-спектр образцов, облученных в течение 24—48 ч тепловыми нейтронами 10^{13} нейтр/см²·сек и выдержанных в течение 24—72 ч, получали с помощью сцинтилляционного детектора и многоканального анализатора. Гамма-спектры обрабатывались на вычислительной машине методом наименьших квадратов. Были найдены следующие примеси: Cu, As, Sb, Na, Au, W и P.

Поступила в Редакцию 1/X 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C a l i. Trace Analysis of Semiconductor Material. London, Pergamon Press, 1964.
2. L. S a l m o n. Nucl. Instr. and Methods, 14, 193 (1961).
3. R. P a r r, H. L u c a s. NS-11/3, 1964, p. 349.
4. П. К в и т т н е р. Nucl. Instr. And Methods, 51, 273 (1967).