

Влияние кластеров дефектов на перераспределение легирующей примеси в n - и p - $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ в процессе реакторного облучения

© А.П. Долголенко

Институт ядерных исследований Национальной академии наук,
252028 Киев, Украина

(Получена 15 апреля 1998 г. Принята к печати 7 сентября 1998 г.)

Образцы n - и p -типа проводимости твердого раствора кремний–германий с удельным сопротивлением $(1 \div 2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см})$, легированные естественной смесью изотопов фосфора и бора, были исследованы в процессе облучения в активной зоне реактора ВВР-М при температуре $(200 \div 500)^\circ\text{C}$. Дозовая зависимость удельного сопротивления и термоэдс образцов описана в рамках теории эффективной среды. Оказалось возможным детально ее вычислить при условии, что кластеры являются эффективными зародышами для осаждения легирующих примесей. Определены объемы захвата кластерами легирующих примесей бора и фосфора в процессе облучения и вычислены среднестатистические радиусы кластеров дефектов и сечение их введения. Показано, что преципитация фосфора в основном уменьшает концентрацию носителей в проводящей матрице образца при облучении, а захват бора изменяет концентрацию носителей в кластерах.

Введение

Интерес к поведению в реакторе высокотемпературных материалов на основе твердого раствора кремний–германий обусловлен в первую очередь поиском терморадационностойких термоэлектрических материалов [1–3]. В литературе крайне мало исчерпывающих данных о поведении бора и фосфора в кубической решетке в общей картине накопления и отжига радиационных дефектов, созданных нейтронами реактора.

Тем не менее авторы работы [4] установили, что фосфор при уровне легирования порядка 10^{19} см^{-3} остается в решетке кремния в замещающем положении вплоть до температуры 200°C как при отжиге, так и при облучении нейтронами, а бор (до 95%) переходит в комплексы дефектов и может быть восстановлен при 400°C . При высокотемпературном облучении полупроводников основными дефектами остаются кластеры, окруженные областями пространственного заряда. Любые подвижные дефекты размером 10 \AA могут в этих областях, где напряженность электрического поля возможно достигает $10^6 \text{ В} \cdot \text{см}$, приобрести от поля энергию порядка 0.1 эВ [5, 6].

Электрические и деформационные поля, возникающие вокруг кластеров, не только способствуют удержанию дефектов [7], но и в дальнейшем активно взаимодействуют с примесями [3, 6]. Авторы [6], изучая влияние внутренних полей в нейтронно-облученном кремнии, показали, что положительно заряженные атомы лития, попадая в объем захвата кластера, уменьшают его отрицательный заряд. Потеря лития из проводящего объема пропорциональна плотности введенных дефектов. Поэтому вопрос о реакциях с участием бора и фосфора при нейтронном облучении актуален не только в связи с использованием нейтронного легирования, но и в связи с проблемами радиационной стойкости высоколегированных полупроводниковых термоэлектрических материалов.

Эксперимент

Исследованы образцы n - и p -типа проводимости твердого раствора кремний–германий с удельным сопротивлением $(1 \div 2) \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, полученные методом высокотемпературного спекания и легированные естественной смесью изотопов фосфора и бора. Облучение проводилось в активной зоне реактора ВВР-М при температуре $(200 \div 500)^\circ\text{C}$ в смешанном нейтронном поле. Измерения удельного сопротивления и термоэдс осуществлялись в процессе облучения и полученная информация, накопленная в компьютере, в дальнейшем обрабатывалась и анализировалась. На рис. 1, 2 представлены экспериментально определенные данные удельного сопротивления и абсолютной термоэдс для образцов n - и p - $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ с исходными концентрациями носителей $n_0 = 1.24 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $p_0 = 1.08 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ после

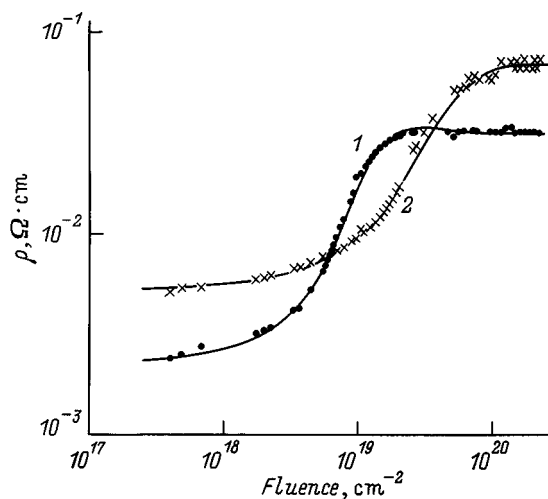


Рис. 1. Зависимости удельного сопротивления ρ сплава $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ от флюенса быстрых нейтронов (температура облучения 420°C): 1 — образец p -типа, 2 — образец n -типа; сплошные линии — расчет.

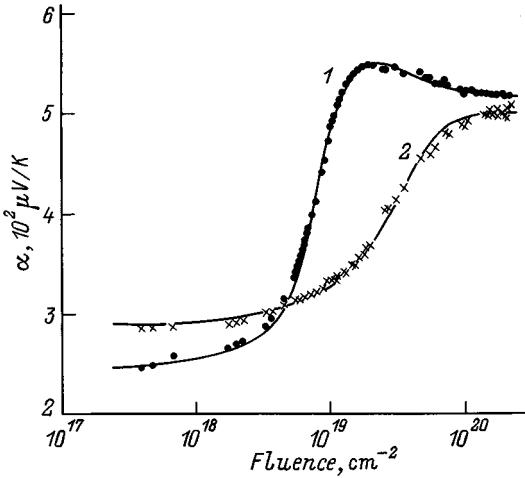


Рис. 2. Зависимости коэффициента термоэдс α сплава $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ от флюенса быстрых нейтронов. Тип образца и температура облучения: 1 — p -тип, 430°C , 2 — n -тип, 450°C .

их облучения различными дозами быстрых нейтронов. Наблюдаемое изменение удельного сопротивления и термоэдс в зависимости от флюенса быстрых нейтронов обычно можно описать в рамках теории эффективной среды как переход от начальной проводимости к проводимости областей с введенными дефектами [8].

Теория

В работе [9] показано, что нейтроны с энергией выше 36 кэВ способны создавать в кремнии кластеры дефектов. Вероятность их введения быстрыми нейтронами в n - и p - $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ равна и составляет $\Sigma = 0.15 \text{ см}^{-1}$, если предположить, что каждый рассеянный нейтрон создает кластер дефектов независимо от температуры облучения. Такое предположение основано на том, что если повышенная температура облучения приводит к отжигу кластеров малого размера, то высокий уровень легирования образцов твердого раствора Si-Ge может приводить к пространственному разделению образуемых субкаскадов. Авторы работы [10] рассчитали методом Монте-Карло размеры каскадов, созданных первично выбитыми атомами от висмута до азота в кремнии, и показали, что с уменьшением массы первично выбитого атома растет размер среднего каскада и возможно образование изолированных субкаскадов. Так как образцы p -типа были легированы естественной смесью изотопов бора, тепловые нейтроны могут взаимодействовать с ^{10}B по реакции $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$. В результате образуются α -частицы и ядра Li , суммарная энергия которых составляет 2.66 МэВ. Учет образования кластеров при рассеянии α -частиц ($E_\alpha = 1.69 \text{ МэВ}$) приведет к изменению сечения образования кластеров за счет быстрых нейтронов всего на 2%. В конце пробега α -частиц образуется повышенная концентрация дефектов, которые,

однако, неспособны, стягиваясь, образовать скопления или по крайней мере зародыши последующего ступенчатого вакансионных образований, которые затем могли бы превратиться в скопления дефектов.

Оценим эффективность образования кластеров дефектов с учетом рассеяния ядер ^7Li с наиболее вероятной энергией порядка 1 МэВ на атомах кремния или германия. Предположим, что при захвате теплового нейтрона ядром ^{10}B рождается, в среднем, один кластер дефектов. Тогда сечение образования кластеров дефектов, приведенное к потоку быстрых нейтронов (Σ), равно

$$\Sigma = \gamma_a p \eta R + \Sigma_1, \quad (1)$$

где γ_a — сечение захвата тепловых нейтронов ^{10}B ($\gamma_a = 3838$ барн); p, η — концентрация легирующей примеси и доля атомов ^{10}B ; R — отношение плотностей потоков тепловых и быстрых нейтронов; Σ_1 — макроскопическое сечение образования кластеров дефектов, обусловленное рассеянием быстрых нейтронов. Тогда число рожденных кластеров дефектов (N_k) равно

$$N_k = \Sigma \Phi, \quad (2)$$

где Φ — флюенс быстрых нейтронов с энергией $E_n \geq 36 \text{ кэВ}$.

Как показано в работе [7], учет деформационно-электростатических полей дефектов при формировании областей разупорядочения существенно повышает концентрацию дивакансий в нарушенной области. В работе [3] предполагается, что также и после формирования кластера дефектов наличие деформационного и электростатического полей вокруг нарушенной области служит зародышем для осаждения меди в p - Cu_2Se . Медь, высадившаяся в объеме захвата кластеров, оказывалась там электрически неактивной, тогда как концентрация дырок в проводящей матрице селенида меди возрастала.

Естественно предположить, что кластеры дефектов могут являться стоками также и для легирующих примесей с малым коэффициентом диффузии в процессе облучения при достаточно высоких температурах, существующих в реакторе. Поэтому для более детального описания дозовой зависимости удельного сопротивления и термоэдс в образцах n - $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ мы предположим, что легирующая примесь фосфора при их облучении в реакторе при температуре порядка 420°C как в силу естественной преципитации на собственных дефектах в начале облучения, так и при последующем осаждении на кластерах будет терять свою электрическую активность. Обычно преципитация фосфора до облучения составляет $\leq 40\%$ своего первоначального уровня легирования ($n_0 = 1.24 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Так как температура облучения образцов n, p - $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ превышала 400°C , не только атомы фосфора оставались электрически активными в процессе облучения (если только они не оказывались захваченными кластерами дефектов или собственными дефектами), но и атомы бора сохраняли свою электрическую активность как в проводящей матрице образцов,

Параметр	Тип материала	n_0^* , 10^{20} см^{-3}	P_1 , 10^{18} см^{-3}	P_∞ , 10^{19} см^{-3}	r_1 , 10^{-8} см	r_a , 10^{-8} см	y
α , мкВ/К	p	1.08	1.0	0.35	47	26.5	1.7
α , мкВ/К	n	0.73	6.3	-2.0	41	47.0	0.88
ρ , Ом · см	p	1.08	1.0	0.35	42	33.0	1.7
ρ , Ом · см	n	0.73	6.3	-2.0	38	47.0	0.88

так и при захвате в кластеры. Тогда изменение концентрации носителей в проводящей матрице n -Si_{0.7}Ge_{0.3} и в кластерах дефектов, созданных в p -Si_{0.7}Ge_{0.3} ядерным излучением реактора, прямо пропорционально доле объема захвата кластеров

$$\Delta P = P_\infty [1 - \exp(-\Sigma V_a \Phi)]. \quad (3)$$

Здесь P_∞ — максимальная концентрация бора или фосфора, высадившихся в объеме захвата кластеров или же ушедшая из проводящей матрицы образцов соответственно p -, n -Si_{0.7}Ge_{0.3}; $V \equiv (4/3)\pi r_a^3$ — объем захвата дефектов радиусом r_a . Следовательно, удельная проводимость матрицы n -Si_{0.7}Ge_{0.3} равна

$$\sigma_0^n = qn\mu_n, \quad (4)$$

где q — заряд электрона, μ_n — подвижность электронов в n -Si_{0.7}Ge_{0.3} до облучения, $n = n_0^* - \Delta p$ — концентрация носителей в проводящей матрице. Проводимость единицы объема кластера, созданного в p -Si_{0.7}Ge_{0.3}, можно определить как

$$\sigma_1^p \equiv qp\mu_p, \quad (5)$$

где μ_p — подвижность дырок в объеме кластера образцов p -типа, $p = p_1 + \Delta p$ — концентрация носителей в кластерах.

Теория эффективной среды, содержащей высокоомные кластеры дефектов с проводимостью σ_1 в проводящей матрице образца с проводимостью σ_0 [8], дается следующими выражениями:

$$\sigma_{\text{eff}} = f\sigma_0; \quad f = a + \left(a^2 + \frac{x}{2}\right)^{1/2},$$

$$a = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{3}{2}C - \frac{1}{2} \right) (1-x) + \frac{x}{2} \right]; \quad x = \sigma_1/\sigma_0, \quad (6)$$

где σ_{eff} — проводимость образца с введенными кластерами дефектов, C — доля проводящего объема.

Учитывая известное выражение для доли непроводящего объема, занятого кластерами дефектов, можно показать, что

$$C = \exp(-\Sigma V \Phi), \quad (7)$$

где $V \equiv (4/3)\pi r_1^3$ — объем кластера радиусом r_1 .

Совместное решение уравнений (6) при условиях (1) и (7) позволяет вычислить средний радиус кластеров дефектов, созданных нейтронным облучением в образцах n -, p -Si_{0.7}Ge_{0.3} при температуре порядка 700 К [3].

Для более детального описания экспериментальной зависимости удельного сопротивления от дозы облучения (флюенса быстрых нейтронов) в данной работе при решении уравнений (6) учитывалось изменение концентрации носителей согласно уравнениям (3–5). Результаты расчета представлены в таблице, где n_0^* — концентрация носителей после часа облучения в реакторе.

Концентрацию дефектов (N_d) в кластерах, созданных нейтронами при полном их перекрытии, можно определить, измеряя концентрацию носителей в образце до и после облучения:

$$N_d = N_0 - N_\Phi, \quad (8)$$

где N_0 , N_Φ — концентрация носителей до и после облучения. Используя соотношение между проводимостью, постоянной Холла и холловской подвижностью носителей заряда, можно описать изменение коэффициента термоэдс от дозы облучения (Φ) согласно следующим выражениям [8]:

$$R = hR_0, \quad \mu = g\mu_0,$$

$$h = g/f, \quad y = \mu_1/\mu_0,$$

$$g = f^{-1} \left[1 - \frac{(2f+1)^2(1-C)(1-xy)}{(2f+1)^2(1-C) + (2f+x)^2C} \right], \quad (9)$$

где R_0 , R — постоянные Холла до и после облучения флюенсом; μ_0 , μ — подвижность носителей заряда до и после облучения; μ_1 — подвижность носителей заряда при перекрытии кластеров.

При облучении в канале реактора измерялся коэффициент дифференциальной термоэдс, что позволило рассчитать абсолютную термоэдс. Будем считать, что в случае простой параболической зоны материала на основе твердого раствора кремний–германий фактор рассеяния ($r = 1$) не изменяется в процессе реакторного облучения при температуре (200 ÷ 500)°С. Это позволяет не только находить концентрацию носителей по экспериментальным значениям термоэдс (α), но используя уравнения теории эффективной среды (6) и (9), рассчитывать термоэдс методом:

$$\alpha(F_{1/2}) = \text{cspline}[P_0 h^{-1} N_v^{-1}], \quad (10)$$

где $F_{1/2}$ — интеграл Ферми степени 1/2, N_v — плотность состояний в зоне проводимости, P_0 — концентрация носителей в проводящей матрице образца.

Матрица для процедуры cspline вычислялась из известной зависимости термоэдс от приведенного уровня Ферми для параболической зоны при факторе рассеяния $r = 1$.

Результаты

Таким образом, используя уравнения теории эффективной среды (6), (9) и учитывая перераспределение легирующих примесей бора и фосфора согласно (3)–(5), были описаны экспериментальные данные дозовых зависимостей удельного сопротивления и термоэдс в образцах Si–Ge.

Анализ экспериментальных данных по термоэдс в рамках теории эффективной среды выявил рост подвижности носителей заряда в p -типе и уменьшение подвижности в n -типе сплава $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ (до облучения они составляли $\mu_n \approx 50 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и $\mu_p \approx 40 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для электронов и дырок при комнатной температуре). Однако рассчитанные коэффициенты изменения подвижности носителей (γ) этих материалов не соответствуют их величинам, измеренным после облучения (подвижность носителей в n - $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ уменьшилась примерно в 10 раз, а в p - $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ возрасла всего примерно в 1.4 раза). На наш взгляд, это обусловлено наличием потенциальных и деформационных полей, окружающих кластеры дефектов, которые исчезают при полном перекрытии кластеров при высоких флюенсах облучения.

Из таблицы видно, насколько концентрация носителей в проводящей матрице и в кластерах дефектов изменяется в процессе облучения. Так, концентрация электрически активного фосфора в проводящей матрице образца n - $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ при нейтронном облучении уменьшается на 30% за счет преципитации на кластерах, а концентрация дырок в кластерах p - $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ возрастает приблизительно в 3 раза от первоначального значения. Расчеты показали, что радиус объема захвата кластеров для бора меньше, чем для фосфора. На наш взгляд, это обусловлено тем, что бор, сохраняя свой электрический заряд (отрицательный), удерживается электрическим полем кластера, тогда как фосфор, по-видимому, удерживается его деформационным полем.

Как и в случае описания дозовой зависимости удельного сопротивления, учет перераспределения легирующих примесей в образцах n - и p - $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$, согласно уравнениям (3)–(5), позволил более детально описать экспериментальные данные термоэдс в зависимости от флюенса быстрых нейтронов. Так, для зависимости термоэдс дырок в p - $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ (рис. 2) от флюенса нейтронов удалось описать не только выход на максимальное значение ее при флюенсе около 10^{19} см^2 , но и снижение до значений, близких к величинам термоэдс для электронов при флюенсе порядка $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$ в n - $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$. Параметры, используемые при вычислении значений термоэдс в рамках теории эффективной среды, представлены в таблице.

После учета перераспределения легирующей примеси в процессе облучения, выгорания ^{10}B в p - $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ и преципитации фосфора в n - $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ на собственных дефектах концентрация дефектов в кластерах, созданных в образцах n -типа, оказалась равной $9.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а в образцах p -типа — $9.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При этом предполагалось, что при образовании кластеров вблизи мест осаждения атомов фосфора восстанавливается их электрическая активность.

Заключение

Таким образом, показано, что облучение реакторными нейтронами высоколегированных материалов, в частности, на основе твердого раствора кремний–германий при повышенных температурах порядка 700°K приводит к пространственному перераспределению легирующих примесей в образцах. Примеси в процессе облучения взаимодействуют с электрическими и деформационными полями кластеров дефектов, создаваемых нейтронами реактора. Фосфор в процессе облучения теряет свою электрическую активность не только за счет преципитации на собственных дефектах, но и на введенных кластерах дефектов, являющихся зародышами для его осаждения. Бор при такой температуре облучения не теряет своей электрической активности в образцах, даже если он втягивается электрическим полем в нарушенную область кластера. Развитая модель дефектообразования позволила более детально описать изменение кинетических коэффициентов в зависимости от флюенса быстрых нейтронов. Предложенная модель уточнила не только размеры кластеров дефектов, но и концентрацию дефектов в них.

Список литературы

- [1] A.P. Dolgolenko, N.D. Marchuk. *Proc. XII Int. Conf. on Thermoelectrics* (Yokohama, Japan, 1993) p. 66.
- [2] А.П. Долголенко, Н.Д. Марчук. *Весті АН БССР. Сер. физ.-мат. наук*, **3**, 35 (1991).
- [3] Н.Д. Марчук, А.П. Долголенко, Н.Н. Колычев. *Proc. Int. Conf. on Radiation Materials Science*, Alushta, May 22–25, 1990 (Kharkov, Ukraine, 1991) v. 9, p. 113.
- [4] В.Д. Ахметов, В.В. Болотов. *ФТП*, **22**, 1556 (1988).
- [5] L.C. Kimerling, P.D. Drevinsky. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-18**, 60 (1971).
- [6] L.C. Kimerling. *Defects and Radiation Effects in Semiconductors*, Ser. 46 (Bristol–London, 1979) ch. 1, p. 56.
- [7] В.А. Артемьев, В.В. Михнович, С.Г. Титаренко. *ФТП*, **22**, 750 (1988).
- [8] Morrel H. Coher, J. Jortner. *Phys. Rev. Lett.*, **30**, 15, 696 (1973).
- [9] А.П. Долголенко. *Радиационные эффекты в кремнии*. Препринт КИЯИ-76-23. (Киев, 1976) с. 12.
- [10] R.S. Walker, D.A. Thompson. *Rad. Eff.*, **37**, 113 (1978).

Редактор Т.А. Полянская

The influence of defect clusters on redistribution of doping impurities in n - and p - $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ under reactor irradiation

A.P. Dolgolenko

Institute for Nuclear Research,
Akademy of Sciences of Ukraine,
252028 Kiev, the Ukraine.

Abstract P - and n -type samples of the silicon–germanium solid alloy with resistivity $(1-2) \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ doped with natural phosphorus and boron isotope was researched in active zone of reactor within temperature range $(200-500)^\circ\text{C}$. The doze dependence on resistivity and thermo-EMF were calculated and interpreted in terms of the effective medium theory. Detail description of experimental data is only possible under condition that clusters represent effective centers for precipitation of dopants.

It has been shown that capture volume is smaller than the effective volume of cluster defects for boron and larger than that for phosphorus. While phosphorus precipitation leads to carrier concentration decrease in conducting matrix after irradiation, the boron capture changes carrier concentration in clusters.