Гурам Бокучава

# Физико-механические и электрофизические свойства поликристаллических кремний-германиевых сплавов

 $Si_{1-x}Ge_x(0,1 \le x \le 0,3)$ 

Представлена на соискание степени академического доктора

Грузинский Технический Университет Тбилиси, 0175, Грузия Апрель, 2008 год

Авторское право © «Гурам Бокучава 2008 »

## Грузинский Технический Университет

### Факультет Информатики и Систем управления

Мы, нижеподписавшиеся подтверждаем, что ознакомились с диссертационной работой Бокучава Гурама на тему: «Физико-механические и электрофизические свойства поликристаллических кремний-германиевых сплавов  $Si_{1-x}Ge_x(0,1 \le x \le 0,3)$ » и рекомендуем ее рассмотрение в Диссертационном Совете факультета информатики и систем управления Грузинского Технического Университета на соискание степени академического доктора.

Руководитель:	
Рецензент:	
Рецензент:	
Рецензент:	

### Грузинский Технический Университет

### 2008

Автор: Бокучава Гурам

Название: «Физико-механические и электрофизические свойства поликристаллических кремний-германиевых сплавов  $Si_{1-x}Ge_x(0,1 \le x \le 0,3)$ »

Факультет: Информатика и системы управления

Академическая степень: Доктор

Заседание проведено:

В случае запроса одтельными лицами или институтами с целью ознакомления с вышеприведенной диссертацией, правом копирования и распространения в некоммерческих целях владеет Грузинский Технический Университет.

#### подпись автора

Автор сохраняет остальные издательские права и без его письменного разрешения не допускаются перепечатание или репродукция другим методом работы в целом, а также ее отдельных компонентов.

Автор утверждает, что получено разрешение и берёт ответственность на все защищённые авторским правом материалы, использованные в работе (кроме небольших цитат, которые требуют специфического обращения к цитированию литературы, как это принято при выполнении научных трудов).

### Резюме

В полупроводниковых сплавах системы Si-Ge с помощью изменения содержания компонентов реализуется уникальная возможность плавного изменения ширины запрещенной зоны и параметра кристаллической рещётки. Это открывает большие перспективы прогнозырования и управления их структурночувствительных физико-механических и электрофизических свойств. Широкомасштабное применение сплавов Si-Ge в микро – и оптоэлектронике, преобразователях солнечной и тепловой энергии, детекторах рентгеновского и нейтронного излучения затруднено из-за отсутствия глубоких исследований возможностей управления реальной структурой, механизмов образования и активации движения дефектов и их кристаллографических параметров и электрической активности. В материалах на базе сплавов Si-Ge структурные дефекты во многом определяют характер изменения и термическую стабильность полупроводниковых свойств.

К настоящему времени отсутствует полная информация о корреляции между технологическими процессами получения и структурным состоянием, структурно-чувствительными механическими и полупроводниковыми свойствами многокомпонентных сплавов на основе Si-Ge.

В настоящей работе впервые проведено комплексное исследование микроструктуры, динамического модуля сдвига, внутреннего трения, микротвердости, коэффициента термического расширения (КТР), электрофизических и термоэлектрических свойств многокомпонентных сплавов на базе Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>. Массивные образцы получены методом Чохральского - кристаллизацией из расплавленного состояния. Методами оптической микроскопии, рентгеновского дифракционного и локального спектрального анализов твёрдого раствора Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>, легированного раздельно B, As и GaP, а также совместно GaP и B, выявлена поликристаллическая структура. В матрице обнаружены области с разным содержанием Ge, с неоднородным распределением дислокаций, отдельных двойников и их пакетов, свирл-дефектов и областей локализованного сдвига, обнаружена фаза SiP с примесями Ga и Ge.

Показано неоднородность распределения Ge по длине слитка. В определённых локальных местах сплава зафиксированы относительно большие значения микротвердости, обусловленные наличием дефектов струкруры с высокой концентрацией дефектов в фазовых составляющих сплава. Определены значения параметров кристаллических решёток твердых растворов Si-Ge с разным содержанием Ge, а также проанализырованы изменения в реальной структуре, наблюдаемые после длительного отжига при 850°С.

Исследованы температурная и амплитудная зависимости низкочастотного внутреннего трения и динамического модуля сдвига в исходном, отожжённом и циклически деформированном состояниях модифицированных сплавов Si-Ge. Определены активационные характеристики движения различных дислокаций с краевой и винтовой ориентациями, принимающих участие в релаксационных процессах рассеяния энергии крутильных колебаний. Установлены закономерности изменения активационных характеристик релаксационного внутреннего трения сплавов, легированых различными элементами. При фиксированных температурах измерены внуреннее трение и модуль сдвига в зависимости от амплитуды колебательной деформаций. Показан многостадийный характер изменения указанных физических свойств. Оно свидетельствует о наличии в сложной структуре сплава, различных энергетических барьеров, контролирующих движение дефектов дислокационного происхождения.

На основе полученных экспериментальных данных расчитаны обсолютные величины динамического модуля сдвига при различных температурах, определены значения предела упругости. Определены значения критической амплитуды колебаний при которых в структуре сплавов начинается необратимая микропластическая деформация.

Согласно теоретическим представлениям механизмы зарождения и движения различных дислокаций в ковалентных кристаллах определяются высотой потенциального барьера Паиерлса. Локальное изменение барьера Паиерлса возможно деформацией кристаллической решётки вблизи растворенных атомов примесей. В случае изменения электрической активности атомов примесей, ведущего к изменению концентрации носителей тока, также изменяются энергетические условия движения дислокаций. В сплавах Si-Ge под действием деформации, термической обработки и легирования наблюдались изменения активационных характеристик различных дислокаций, коэффициента термического расширения (КТР), микротвёрдости и динамического модуля сдвига. Причины изменений структурно-чувствительных характеристик обсуждены с учётом блокирования и разблокирования дислокаций отдельными атомами или комплексами примесей под действием термической обработки и высокотемпературной циклической деформации.

В интервале температур 20-750°С исследованы термоэлектрические характеристики (электропроводность, теплопроводность и коэффициент Зеебека) сплавов Si-Ge, легированных различными элементами. Показано, что сплавы Si-Ge-GaP и Si-Ge-GaP-B, полученные кристаллизацией из расплава методом Чохральского, характеризуются электронным и дырочным типом проводимости соответственно.

Массивные поликристаллические многокомпонентные сплавы Si-Ge характеризуются высокими значениями коэффициента эффективности термоэлектрического преобразования, превосходящие на 30-40% металлокерамические сплавы Si-Ge, легированные фосфором и бором. Установлено, что отжиг при 850°C в вакууме в течение 50 ч. практически не влияет на величины термоэлектрической эффективности преобразования. Это обстоятельство свидетельствует о повышенной стабильности термоэлектрических параметров массивных кристаллов сложнолегированных сплавов Si-Ge.

При термической обработке физико-механические характеристики сплавов показывают более высокую чувствительность, чем термоэлектрические, т.к. первые имеют дислокационное происхождение, а в формировании термоэлектрических характеристик решающее влияние оказывают легирование и наличие кристаллической решётки типа алмаза.

Для обоснования и обеспечения безопасной эксплуатаций космических бортовых ядерных энергетических установок (ЯЭУ) необходимо знание характера деградации полупроводниковых свойств материалов, применяемых в термоэлектрогенераторах (ТЭГ).

Несмотря на относительную независимость ТЭГ по отношению к физической природе источников тепла, применение ядерных источников радикальным образом влияет на конструкцию, физические свойства конструкционных материалов, эффективность процессов преобразования, габаритные размеры, надёжность и ресурсную способность ЯЭУ в целом. Под влиянием нейтронов и жёсткого  $\gamma$  - излучения в полупроводниковых материалах происходят сложные структурно-фазовые преобразования, которые приводят к существенной деградации макроскопических свойств исходных веществ.

В работе представлены результаты исследования влияния реакторного излучения на термоэлектрические свойства сильнолегированных (концентрация носителей заряда  $\geq 10^{20}$  см<sup>-3</sup>) сплавов Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> электронной и дырочной проводимости. Установлены закономерности и механизмы их радиационной повреждаемости.

Экспериментально установлено, что при флюенсе нейтронов  $\geq 10^{19}$  см<sup>-2</sup> и температуре облучения >600°С, более радиационностойким является сплав Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> п- типа, радиационную стойкость р- типа сплава, легированного бором, можно значительно повысить путём замены изотопа <sup>10</sup>В на <sup>11</sup>В. Прогнозируется, что ресурсоспособность термоэлектрических модулей из сплавов Si-Ge, можно дополнительно увеличить путём программированных внутризонных восстанавливающих отжигов.

Оценён вклад продуктов распада нуклидов  ${}^{10}\text{B}$  – атомов гелия и лития на свойства сплава. Показано, что при равных флюенсах облучения быстрыми нейтронами, радиационная повреждаемость сплава и, следовательно уровень деградации параметров Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> р- типа существенно выше, чем сплава Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> п- типа. Предложен механизм и единное описание закономерностей изменения свойств указанных сплавов.

Полученные результаты комплексного исследования многокомпонентных сплавов Si-Ge выявили взаимосвязь между структурным состоянием, физикомеханическими и полупроводниковыми свойствами и возможности управления ими. Полученные высокие значения коэффициента эффективности термоэлектрического преобразования массивных поликристаллических модифицированных сплавов Si-Ge электронной и дырочной проводимости открывают большие потенциальные возможности для их применения в высокотемпературных ТЭГ-ах различного назначения.

## რეზიუმე

Si-Ge ნახევარგამტარულ შენადნობებში შემადგენელი კომპონენტების ცვლილების შედეგად ხორციელდება აკრძალული ზონის სიგანისა და კრისტალური მესრის პარამეტრის მდოვრედ ცვლილების უნიკალური შესაძლებლობა. ეს გარემოება იძლევა მათი სტრუქტურულად მგრძნობიარე ფიზიკურ-მექანიკური და ელექტროფიზიკური თვისებების პროგნოზირების ფართო პერსპექტივას. მიკრო- და ოპტოელექტრონიკაში, მზისა და სითბური ენერგიის გარდამქმნელებში, რენტგენული და ნეიტრონული გამოსხივების დეტექტორებში Si-Ge შენადნობების ფართომასშტაბური გამოყენება გაძნელებულია, მათი რეალური სტრუქტურის, დეფექტების წარმოქმნისა და მოძრაობის აქტივაციის კრისტალოგრაფიული პარამეტრებისა და ელექტრული აქტივობის მართვის შესაძლებლობების ღრმა კვლევის შედეგების არარსებობის გამო. Si-Ge შენადნობების ბაზაზე შექმნილ მასალებში სტრუქტურული დეფექტების ცვლილებისა და თერმული სტაბილურობის ხასიათს.

დღეისათვის არსებული ინფორმაცია მრავალკომპონენტიანი Si-Ge შენადნობების მიღების ტექნოლოგიურ პროცესებსა, მათ სტრუქტურულ მდგომარეობასა და სტრუქტურულად მგრძნობიარე მექანიკურ და ნახევარგამტარულ თვისებებს შორის კორელაციის შესახებ მეტად მწირია.

წინამდებარე ნაშრომში პირველადაა წარმოდგენილი Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0.15</sub> მყარი ხსნარის ფუძეზე მიღებული მრავალკომპონენტიანი შენადნობების მიკროსტრუქტურის, ძვრის დინამიური მოდულის, შინაგანი ხახუნის, მიკროსისალის, თერმული გაფართოების კოეფიციენტის, ელექტროფიზიკური და თერმოელექტრული თვისებების კომპლექსური კვლევის შედეგები. მასიური ნიმუშები მიღებულია გამდნარი მდგომარეობიდან კრისტალიზაციის - ჩოხრალსკის მეთოდით. B, As, და GaP-ით ცალ-ცალკე და ასევე GaP და B-ით ერთობლივად ლეგირებული Si\_0.85Ge\_0.15 მყარი ხსნარების ოპტიკური მიკროსკოპიის, რენტგენული-დიფრაქციული და ლოკალური სპექტრული ანალიზების საფუძველზე გამოვლენილია მათი სტრუქტურის პოლიკრისტალური აღნაგობა. მატრიცაში აღმოჩენილია სხვადასხვა შედგენილობის არეები, რომლებიც შეიცავენ Ge-ob არაერთგვაროვნად განაწილებულ დისლოკაციებს, ცალკეულ ორეულებს და მათ პაკეტებს, სვირლ-დეფექტებს და ლოკალური ძვრის არეებს; სტრუქტურაში აღმოჩენილია SiP ფაზა Ga და Ge მინარევებით.

ნაჩვენებია ნიმუშის სიგრძეზე Ge-ის არაერთგვაროვანი განაწილება. შენადნობის ზოგიერთ ლოკალურ არეში დაფიქსირებულია მიკროსისალის შედარებით მაღალი მნიშვნელობები, რაც განპირობებულია დეფექტების მაღალი კონცენტრაციით ფაზურ მდგენელებში. განსაზღვრულია Ge-ის სხვადასხვა შედგენილობის Si-Ge მყარი ხსნარების კრისტალური მესრების პარამეტრები და ასევე გაანალიზებულია 850<sup>0</sup>C-ზე ხანგრძლივი მოწვის შედეგად რეალურ სტრუქტურაში მომხდარი ცვლილებები.

გამოკვლეულია საცდელი შენაღნობების დაბალსიხშირული შინაგანი ხახუნისა და ძვრის დინამიური მოღულის ტემპერატურული და ამპლიტუდური დამოკიდებულებები საწყის, მომწვარ და ციკლურად დეფორმირებულ მდგომარეობებში. განსაზღვრულია გრეხითი რხევების ენერგიის გაბნევის რელაქსაციურ პროცესებში მონაწილე სხვადასხვა კიდური და ხრახნული ორიენტაციის დისლოკაციების მოძრაობის აქტივაციური მახასიათებლები. დადგენილია შენადნობების სხვადასხვა ელემენტით ლეგირების გავლენა რელაქსაციური შინაგანი ხახუნის აქტივაციურ მახასიათებლებზე. ფიქსირებული ტემპერატურის პირობებში შესწავლილია შინაგანი ხახუნისა და მვრის მოღულის დამოკიდებულება რხევითი დეფორმაციის ამპლიტუდაზე. ნაჩვენებია აღნიშნული ფიზიკური თვისებების ცვალებადობის მრავალსტადიური ხასიათი, რაც მიანიშნებს შენადნობთა რთულ სტრუქტურებში ენერგეტიკული ბარიერების არსებობას, რომლებიც აკონტროლებენ დისლოკაციური წარმოშობის დეფექტების მოძრაობას.

ექსპერიშენტული მონაცემების საფუძველზე გამოთვლილია დინამიური ძვრის მოდულის აბსოლუტური მნიშვნელობები სხვადასხვა ტემპერატურებზე, განსაზღვრულია დრეკადობის ზღვარი. დადგენილია რხევითი ამპლიტუდების კრიტიკული მნიშვნელობები, რომლებისთვისაც შენადნობთა სტრუქტურებში წარმოიქმნებიან შეუქცევადი მიკროპლასტიკური დეფორმაციები.

თეორიული წარმოდგენების მიხედვით, კოვალენტურ კრისტალებში დისლოკაციების ჩასახვა და მოძრაობა განისაზღვრება პაიერლსის პოტენციალური პარიერის სიმაღლით. ამ პარიერის ლოკალური ცვლილება შესაძლებელია კრისტალური მესრის დეფორმაციით მინარევების გახსნილი ატომების მახლობლობაში. მინარევი ატომების ელექტრული აქტივობის ცვლილებისას, რაც იწვევს მუხტის მატარებლების კონცენტრაციის ცვლილებას, იცვლებიან დისლოკაციათა მოძრაობის ენერგეტიკული პირობები. Si-Ge შენადნობების დეფორმაციის, თერმული დამუშავების და ლეგირებისას შეინიშნება სხვადსხვა დისლოკაციის აქტივაციური მახასიათებლების, თერმული გაფართოების კოეფიციენტის, მიკროსისალის და ძვრის დინამიური მოდულის ცვლილებები. სტრუქტმგრძნობიარე მახასიათებლების ცვლილებების მიზეზები ურულად განხილულია ატომების ან მინარევთა კომპლექსების მიერ დისლოკაციათა ბლოკირებით ან ბლოკირების მოხსნით თერმული დამუშავებისა და მაღალტემპერატურული ციკლური დეფორმაციის ზემოქმედებით.

გამოკვლეულია სხვადასხვა ელემენტებით ლეგირებული Si-Ge შენადნობების ელექტროფიზიკური მახასიათებლები (ელექტროგამტარობა, სითბოგამტარობა და ზეებეკის კოეფიციენტი), 20-750°C ტემპერატურის ინტერველში.

დაგენილია, რომ გამდნარი მდგომარეობიდან ჩოხრალსკის მეთოდით მიღებული Si-Ge-GaP და Si-Ge- GaP-B შენადნობები ხასიათდებიან ელექტრონული და ხვრელური გამტარობით, შესაბამისად. მრავალკომონენტიანი პოლიკრისტალური Si-Ge მასიური შენადნობები ხასიათდებიან თერმოელექტრული გარდაქმნის კოეფიციენტის მაღალი მნიშვნელობებით, რომლებიც 30-40%-ით აჭარბებენ მეტალოკერამიკული nდა p-ტიპის Si-Ge შენადნობების ანალოგიურ მაჩვენებლებს. ნაჩვენებია, რომ შენადნობების 850°C-ზე მოწვა 50 საათის განმავლობაში პრაქტიკულად არ ახდენს გავლენას გარდაქმნის თერმოელექტრული ეფექტურობის სიდიდეებზე. ეს გარემოება ადასტურებს რთულადლეგირებული Si-Ge შენადნობების მასიური კრისტალების თერმოელექტრული პარამეტრების მაღალ სტაბილურობას. საკვლევი შენადნობების ფიზიკურ-მექანიკური მახასიათებლები თერმული დამუშავებისადმი უფრო მგრძნობიარეა, ვიდრე თერმოელექტრული თვისებები. ეს აიხსნება იმით, რომ მათგან პირველს ახასიათებთ დისლოკაციური ბუნება, მაშინ როდესაც თერმოელექტრულ თვისებებზე გადამწყვეტ გავლენას ახდენს ლეგირება და ალმასის ტიპის კრისტალური მესრის არსებობა.

კოსმოსური საბორტო ბირთვული ენერგეტიკული დანადგარების უსაფრთხო ექსპლუატაციის დასაბუთებისა და უზრუნველყოფისათვის აუცილებელია თერმოელექტროგენერტორებში გამოყენებული მასალების ნახევარგამტარული თვისებების დეგრადაციის ხარისხის ცოდნა.

მიუხედავად იმისა, რომ თერმოელექტროგარდამქმნელებისათვის სითბოს წყაროს ფიზიკურ ბუნებას არსებითი მნიშვნელობა არა აქვს, სითბოს ბირთვული წყაროების გამოყენება რადიკალურად მოქმედებს მათ კონსტრუქციაზე, საკონსტრუქციო მასალების ფიზიკურ თვისებებზე, თერმოელექტრული გარდაქმნის პროცესების ეფექტურობაზე, გაბარიტებზე, საიმედობასა და სარესურსო შესაძლებლობებზე.

ნეიტრონებისა და ხისტი γ-გამოსხივების ზემოქმედებით ნახევარგამტარულ მასალებში მიმდინარეობს რთული სტრუქტურულ-ფაზური გარდაქმნები, რომლებიც იწვევენ საწყისი მასალების მაკროსკოპული თვისებების არსებით დეგრადაციას.

ნაშრომში შესწავლილია რეაქტორული გამოსხივების ზეგავლენა n- და p-ტიპის გამტარობის ძლიერადლეგირებული (დენის მატარებლების კონცენტრაცია≥10<sup>20</sup>,სმ<sup>-3</sup>) Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> შენადნობების თერმოელექტრულ თვისებებზე. დადგენილია რადიაციული დაზიანება-დანგრევის და შესაბამისად თვისებების დეგრადაციის კანონზომიერებანი და მექანიზმები.

დადგენილია, რომ n- ტიპის მასალა უფრო მეტად რადიაციულად მედეგია  $\approx 600^{\circ}$ C ტემპერატურაზე  $\geq 10^{19}$ სმ<sup>-3</sup> ფლუენსით ნეიტრონების დასხივებისადმი. ბორით ლეგირებული p-ტიპის Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> შენადნობის რადიაციული მედეგობის ამაღლება შესაძლებელია <sup>10</sup>B იზოტოპის <sup>11</sup>B იზოტოპით ჩანაცვლებით. პროგნოზირებულია, Si-Ge შენადნობების მოდულების რესურსუნარიანობის დამატებითი ამაღლება მოწვით.

შეფასებულია  $^{10}$ B ნუკლიდების დაშლის პროდუქტების ჰელიუმის და ლითიუმის ატომების წვლილი შენადნობის თვისებებზე. ნაჩვენებია, რომ ჩქარი ნეიტრონების ერთნაირ ფლუენსებით დასხივებისას, დასხივების დამანგრეველი დოზა და შედგენილობის ცვლილება და შესაბამისად p-Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> შენადნობის რადიაციული დაზიანება-დანგრევის და თვისებების დეგრადაციის დონე არსებითად მაღალია, ვიდრე n-Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> შემოთავაზებულია დასხივებული n- და p-Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> შენადნობების თვისებების ცვლილებათა კანონზომიერების მექანიზმი და აღწერა.

კომპლექსური კვლევების მიღებულმა შედეგებმა გამოავლინეს მრავალკომპონენტიანი Si-Ge შენადნობების სტრუქტურული მდგომარეობის, ფიზიკურ-მექანიკური და ნახევარგამტარული თვისებების ურთიერთკავშირი და მათი მართვის შესაძლებლობები.

მასიური პოლიკრისტალური n- და p- ტიპის Si-Ge შენადნობების თერმოელექტრული გარდაქმნის ეფექტურობის კოეფიციენტის მიღებული მაღალი მნიშვნელობები ავლენენ სხვადასხვა დანიშნულების მაღალტემპერატურულ თერმოელექტროგენერატორებში მათი გამოყენების მაღალ პოტენციურ შესაძლებლობებს.

## Abstract

In semiconductor Si-Ge system alloys variation of the composition, give us unique possibility to smooth vary energy gap width and lattice parameter. This gives us great perspectives to predict and control their structure-sensitive physical-mechanical and electrophysical properties. The wide application of Si-Ge alloys in micro- and optoelectronics, in the solar and thermal energy converter, in X-ray and neutron detectors is difficult. The reason of this is that the possibilities of controlling their real structure, the formation and activation of defects motion, and their crystallographic parameters and electrical activity are not investigated. In materials, based on Si-Ge alloys, structural defects determine character of changing and thermal stability of semiconductive properties. Information about correlation between technological obtaining processes and structural condition, structure sensitive mechanical and semiconductive properties of multicomponent of Si-Ge alloys are absent.

For the first time we complexly investigated microstructure, dynamic shear modulus, internal friction, microhardness, coefficient of thermal expansion, electro-physical and thermo-electrical properties of multicomponent alloys based on Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub> solid solution.

Massive specimens have been grown by the Czochralski method i.e., crystallization from melted state. Polycrystalline structure has been revealed by the methods of the optical microscopy, X-ray diffraction and local spectral analysis of  $Si_{0.85}Ge_{0.15}$ solid solution, doped separately by B, As and GaP and jointly by GaP and B. In the matrix observed areas with different contents of Ge, and nonhomogeneous distribution of dislocations, twins and their packets, SiP phase with Ga and Ge impurities. Nonhomogeneous distribution of Ge along the ingot has been shown. In the particular local areas of alloys considerably high values of microhardness has been revealed, due to the presence of the structural defects with high concentration of the constituent phase of alloys. The values of lattice parameters of Si-Ge solid solutions with different content of Ge have been determined, and has been analyzed the variation in the real structure, observed after long-continued annealing at 850°C.

The temperature and amplitude dependence of low-temperature internal friction and dynamic shear modulus of modified Si-Ge alloys have been investigated in the initial, annealed and cyclic deformed conditions. Activation characteristics of motion of various dislocations, which took part in the relaxation processes of dissipation energy of torsion oscillations have been determined. Regularities of changing of the activation characteristics of relaxation internal friction of the alloys, doped with different elements have been established. Internal friction and shear modulus dependences on the amplitude of oscillatory deformation at fixed temperatures have been investigated. Multistage changing character of physical-mechanical properties has been shown. This confirms the presence of different energetic barriers which control the defects motion of dislocation origin. On the basis of experimental data absolute values of the dynamic shear modulus at the different temperatures and value of elastic limit have been calculated. The values of critical amplitude of oscillations, at which begins nonreversible microplastic deformation have been determined.

According to the theoretical conceptions mechanism of origin and motion of different dislocations in the covalent crystals have been determined by the height of potential Peierls barrier. Local changing of the Peierls barrier is possible by local deformation of crystal lattice, near to the dissolved impurity atoms. Change of electrical activity of impurity atoms leads to the change of concentration of charge carriers and energetic conditions of dislocation motion. In Si-Ge alloys under the influence of deformation, thermal treatment and doping the changing of activation characteristics of various dislocations, microhardness and dynamic shear modulus have been observed. The reason of changing of structure-sensitive characteristics, have been discussed taking into account of blocking and unblocking of dislocations by the individual atoms or complex of impurities, under the influence of thermal treatment and high-temperature cyclic deformation.

Electrophysical characteristics (electroconductivity, thermal conductivity, Seebeck coefficient) of Si-Ge alloys, doped with different elements, in the temperature range 20-750°C, have been investigated. Si-Ge-GaP and Si-Ge-GaP-B alloys grown by crystallization form the melted state by Czochralski method are characterized by electron and hole type of conductivities, respectively.

It has been shown, that massive polycrystalline multicomponent Si-Ge alloys are characterized by high values of thermo-electric conversion efficiency, which is 30-40% higher than Si-Ge metal-ceramic alloys doped by P and B. It has been established, that annealing in vacuum at 850°C for 50h practically doesn't influence the values of thermo-electric efficiency of conversion. This confirms increased stability of thermo-electric parameters of massive crystals doped Si-Ge alloys.

During thermal treatment alloys physical-mechanical characteristics reveal higher sensitivity comparing to thermo-electrical characteristics, because the first has dislocation origin and in the formation of thermo-electric characteristics, main influence has doping and presence of crystal lattice of diamond type.

For justification and providing safe exploitation of the space board nuclear power system, it is necessary to know character of degradation of semiconductive properties of thermo-electric materials used in thermo-electric generators.

In spite of relative independence of the thermo-electric generators with respect to physical nature of heat source, use of nuclear sources radically influence on the physical properties of constructed materials, on efficiency of the conversion processes on overall dimensions on the reliability and resourceful possibilities of nuclear power systems. Under influence of neutrons, fast neutrons and hard  $\gamma$ -ray in semiconductive materials take place complicated structure-phase transformation which lead to degradation of microscopic properties of initial materials. Investigation results of reactor radiation influence on the thermo-electric properties of heavily doped Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> alloys (concentration of charge carriers  $\geq 10^{20}$ cm<sup>-2</sup>) with electron and hole conductivity are presented in the work.

It is established that at neutrons fluence  $\geq 10^{19}$  cm<sup>-2</sup> and radiation temperature >600 °C n-type Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> is more radiation resistant. The radiation resistance of p-SiGe doped with B is possible to considerably increase by changing from isotope <sup>10</sup>B to<sup>11</sup>B. It is forecasted, that resource capacity of thermo-electric module from Si-Ge alloys is possible to increase by the programmed interband reducibiliting annealing. Contribution of decay product of nuclides <sup>10</sup>B-atoms of helium and lithium to the properties of alloy has been evaluated.

At the same fluence radiation by the fast neutrons, radiation damageability of ptype  $Si_{0.7}Ge_{0.3}$  is higher than n-type  $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ . Mechanism and whole description of regularities of changing of properties of the mentioned alloys has been suggested.

The obtained results of the complexly investigated multicomponents of Si-Ge alloys revealed correlation between structural conditions, physical-mechanical and semiconductive properties and possibilities of their control. Obtained high values of efficiency of thermoelectrical conversion of massive polycrystalline alloys with electron and hole conductivity has given potential abilities for their application in high temperature thermo-electrical generators of various applications.

## Содержание

Перечень таблиц	14
Перечень рисунков	15
Введение	17
1.Литературный обзор	21
1.1. Дислокационное внутреннее трение в легированном	
кремнии	21
1.2. Некоторые термоэлектрические характеристики сплавов	
Si-Ge	28
2. Результаты и их обсуждение	42
2.1. Методы получения и исследования сплавов Si-Ge	42
2.1.1. Получение массивных кристаллов Si-Ge	42
2.1.2. Методика изучения микроструктуры	43
2.1.3. Методики рентгеновских исследований структуры	43
2.1.4. Измерение микротвёрдости	44
2.1.5. Дилатометрический метод исследования термического	
расширения	44
2.1.6. Метолы измерения модуля сдвига и внутреннего трения	46
2.1.7. Методики измерения электрофизических и	
термоэлектрических параметров	48
2.2. Исслелование структуры, электрофизических и физико-	
механических свойств сплавов Si-Ge	51
2.2.1. Микроструктура поликристаллических сплавов Si-Ge	51
2.2.2 Рентгеновское лифракционное и спектральное изучение	
структуры сплава Si-Ge	54
2.2.3. Микротверлость поликристаллических сплавов Si-Ge	59
2.2.4. Неупругие свойства поликристаллических сплавов	
Si-Ge	61
2.2.4.1. Спектры внутреннего трения и молуля слвига	01
нелегированного сплава Sio «Geo 15	61
2.2.4.2. Спектры внутреннего трения и модуля слвига сплава	01
Sions George Thermono Bandaro Sions	65
2 2 4 3 Спектры внутреннего трения и молуля слвига сплава	00
Sions Geong петированного мышьяком	70
2 2 5 Исспелование амплитулной зависимости молуля слвига	10
и внутреннего трения в сплавах Si-Ge	75
2.2.6 Термоэлектрические свойства пегированных сплавов	15
Signs Geous: $\Delta s$ is as Geouse 'B	82
2 2 7 Исспелование закономерностей и механизмов влияния	02
реакторного облучения на электрофизические своиства кремний-германиерых сплавор	83
2271 Исследование влияния реакторного облучения на	05
термоэлектринеские сройства кремний германиерых спларов	81
2 2 7 2 Мехазицам изменения электропродолности кремний.	0-
2.2.1.2. июлэапиэм измонония электропроводности кремнии-	02
2.2 Изакадороника адругити в реакторе	95
2.5. исследование структуры электрофизических и физико-	07
механических своиств сложнолегированных сплавов SI-Ge	9/
2.3.1. микроструктура поликристаллических сплавов	07
51-Ge-Gal	9/

2.3.2. Рентгеновское дифракционное и спектральное изучение	
структуры сплава Si-Ge-GaP	99
2.3.3. Микротвердость сложнолегированных сплавов	
Si-Ge-GaP	106
2.3.4 Неупругие свойства сплавов Si-Ge легированных	
фосфидом галлия	107
2.3.5. Температурный спектр внутреннего трения сплавов	
Si-Ge, легированных GaP и В	111
2.3.6. Амплитудная зависимость внутреннего трения и модуля	
сдвига сплавов Si-Ge-GaP	115
2.3.7. Термическое расширение сплавов Si-Ge-GaP	120
2.3.8. Термоэлектрические свойства комплексно-	
легированных сплавов Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub>	122
Выводы	127
Использованная литература	130

## Перечень таблиц

<b>Таблица 1.</b> Изменение подвижности носителей тока U сплавов Si-Ge при разных концентрациях As и B в зависимости от содержания Ge T=300K [8]. (U см <sup>2</sup> ·B <sup>-1</sup> ·ск <sup>-1</sup> )	2
<b>Таблица 2.</b> Изменение $\alpha$ , $\rho$ , $\chi$ и Z сплавов Si <sub>0,7</sub> Ge <sub>0,3</sub> легированных фосфором и бором, с разной концентрацией, в зависимости от температуры [11]. ( $\alpha$ ,мкВ·град <sup>-1</sup> ; $\rho$ ,10 <sup>-3</sup> Ом·см; $\chi$ ,10 <sup>-2</sup> Вт·см <sup>-1</sup> ·град <sup>-1</sup> ; Z,10 <sup>-3</sup> град <sup>-1</sup> )	3
<b>Таблица 3.</b> Значения α, ρ, χ и Z сплавов Si <sub>0,93</sub> Ge <sub>0,07</sub> легированных бором р-типа и фосфором [45]. T=300К	ŀ
Таблица 4. Результаты расчета межплоскостных расстояний, параметров решеток твердых растворов Si-Ge, образующихся в исследуемых сплавах	1
<b>Таблица 5.</b> Распределение элементов между фазами и структурными составляющими в сплаве Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> в головной части слитка	3
<b>Таблица 6.</b> Распределение элементов между фазами и структурными составляющими в сплаве Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> в донной части слитка	3
<b>Таблица 7.</b> Состав твердых растворов, образующихся в сплавах Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> и Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> :В	3
Таблица 8. Физико-механические характеристики сплавов системы Si-Ge	L
Таблица 9. Электрофизические свойства поликристаллических сплавов системы Si-Ge	2
Таблица 10. Термоэлектрические характеристики сплавов	
Si-Ge	\$
<b>Таблица 11.</b> Изменение удельной электропроводности сильнолегированных n- и p-Si <sub>0,7</sub> Ge <sub>0,3</sub> сплавов при облучении в реакторе	5
<b>Таблица 12.</b> Состав фаз в сплавах Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> (2мол.%)GaP+В и Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> (5мол.%)GaP+В 10	)3
<b>Таблица 13.</b> Параметры кристаллических решеток твердых растворов I и II в сплавах $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ -(2мол.%)GaP+B и $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ -(5мол.%)GaP+B 10	)6
Таблица 14. Активационные характеристики релаксационных процессов в сплавах Si-Ge, с различным содержанием GaP 11	1
Таблица 15. Механические характеристики сплавов Si-Ge	20
<b>Таблица 16.</b> Термоэлектрические характеристики кристаллов Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> , легированных GaP	23
Таблица 17. Термоэлектрические характеристики сплавов	
Si-Ge	25

## Перечень рисунков

Рис.1. Изменение теплового сопротивления сплавов системы Si-Ge,	
нелегированных и легированных бором, мышьяком и фосфором [44].	20
1=300K	30
<b>Рис.2.</b> Зависимость теплового сопротивления сплавов Si-Ge от содержания	21
<b>Pro 3</b> Herrorean $\mathcal{C}(\mathbf{A}) = \mathcal{C}(\mathbf{V}) + 1/r$ (1) and $\mathcal{C}(\mathbf{A}) = \mathcal{C}(\mathbf{V}) + 1/r$	51
<b>FUC.5.</b> PI3MEHEHUE U ( $\blacktriangle$ ), $\beta$ ( $\checkmark$ ) is 17 x (+) CIIJABA S1 <sub>0,7</sub> Oe <sub>0,3</sub> is 3aBucumoctu OT kohuehtpaluku jupok T-300K[44]	32
<b>Pue 4</b> Texture particular contracts $\alpha = 0$ $\alpha = 1$ and $\alpha = 0$	52
<b>гис.4.</b> Температурные зависимости С, р, $\chi$ , $\chi$ сплава SI-Ge p- типа проволимости: Si -Ge (n=2.10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> ): A Si -Ge (n=3.2.10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> ): O	
$Si_{0,7}Ge_{0,3}$ (II=2.10 CM), $\Delta = Si_{0,7}Ge_{0,3}$ (II=3,2.10 CM), $\Theta = Si_{0,7}Ge_{0,7}$	35
<b>Pue 5</b> Temperaturpulie sapucumoetu $\alpha$ o $\gamma$ z chiara Si-Ge n- tura	
проволимости: $i = Si_0 r_2 Ge_{0,2}$ : $\cdot = Si_0 r_2 Ge_{0,2}$ : $O = Si_0 r_2 Ge_{0,2}$ : $x = Si_0 r_2 Ge_{0,2}$ : $\nabla =$	
$\frac{S_{10,12} = 0.0,12}{S_{10,12} = 0.0,12} = 0.0,12 = 0.$	35
Рис.6. Блок-схема дилатометра с индуктивным датчиком	45
Рис.7. Схема установки для измерения внутреннего трения при крутильных	
колебаниях	46
Рис.8. Устройство для измерений коэффициента теплопроводности - $\chi$ ;	
коэффициента Зеебека – S и удельной электропроводности – $\sigma$	49
<b>Рис.9.</b> Микроструктура сплава Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> ; x400	51
<b>Рис.10.</b> Микроструктура сплава $Si_{0.85}Ge_{0.15}$ :B(5·10 <sup>18</sup> см <sup>-3</sup> ); a, б – x100,	
B - x500	52
<b>Рис.11.</b> Микроструктура сплава $Si_{0.85}Ge_{0.15}$ : B(2,4·10 <sup>19</sup> см <sup>-3</sup> ); a, $\delta - x100$ ;	
в - х500	52
<b>Рис.12.</b> Микроструктура сплава Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> :B( $1.2 \cdot 10^{20}$ см <sup>-3</sup> ); a, $\delta - x100$ ;	
B - x500	53
<b>Рис.13.</b> Микроструктура сплава Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> : B(1.8:10 <sup>20</sup> см <sup>-3</sup> ): а. $5 - x100$ :	
B = x500	53
<b>Рис.14.</b> Микроструктура сппава Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> : As $(3*10^{19} \text{ см}^{-3})$ : а б – x100 <sup>.</sup>	
B = x500	53
<b>Pue 15</b> Mukpoettyvtyva etilapa Siege George As $(3, 10^{20} \text{ cm}^{-3})$ : a. $6 - x 100$ :	
P = v 500	54
Puc 16 Шτρих-πизграмма Si(a) μ πμφρακτογραмма сплава Siaca-George (δ)	
<b>Pue 17</b> Vuactor Judpartorpanni cultara $Si_{0.85}Ge_{0.15}(0)$	55
<b>Pue 18</b> Vuactor Judnartor pammil cultaba $Si_{0.85}Oc_{0.15}$ . As $I_{10}$	55
<b>Pue 10</b> Vuactor Judnarton Pammil Childred Si $_{0,85}$ Oc $_{0,15}$ . D	55
<b>Puc 20</b> Pacific remember $k_{0}$ and $k_$	50
сплаве Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> :В	
Рис.21. Свертки распределения германия по сечению слитка сплава	
$Si_{0.85}Ge_{0.15}$ а – распределение германия в головной части; б – распределение	
германия в донной части;	59
Рис.22. Свертки распределения германия по сечению слитка сплава	
Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> :B	59
Рис.23. Средние значения микротвердости структурных составляющих	
сплавов Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> (а) и Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> :В	60
Рис.24. Микротвердость исследуемых сплавов после термической	
обработки	61

Рис.25. Спектры внутреннего трения (1,2,3) и модуля сдвига (1') сплава	
Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> . 1, 1'- исходное состояние; 2 - отжиг 850°С, 5ч.; 3 - циклическая	
деформация при 600°С, N=200	
Рис.26. Спектры внутреннего трения (1,2) и модуля сдвига (1', 2') сплава	
Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> :В 1,1'- концентрация бора $1 \cdot 10^{17}$ см <sup>-3</sup> ; 2,2'- концентрация бора	
1·10 <sup>19</sup> см <sup>-3</sup>	65
Рис.27. Спектры внутренего трения (1,2) и модуля сдвига (1', 2')	
поликристаллического сплава Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> :As 1,1'- исходное состояние 2,2'-	
отожженное при 850°С, 10ч	71
<b>Рис.28.</b> Амплитудная зависимость относительной величины модуля сдвига (а) и внутреннего трения (б) сплава Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> . T=20°C	
<b>Рис.29.</b> Дозовые зависимости $\alpha$ и $\rho$ в образцах электронного Si <sub>0,7</sub> Ge <sub>0,3</sub> при температуре экспозиции T <sub>Э</sub> = 773 K	86
Рис.31. Дозовые зависимости электросопротивлений неповреждённой	
матрицы ( $\rho_{M}$ ) и материала с кластерами дефектов ( $\rho_{c}$ ) в электронном (a) и лырочном (б) сплавах Si <sub>0.7</sub> Ge <sub>0.2</sub> при T <sub>2</sub> =773 K	89
Рис.32. Расчётные дозовые зависимости среднего радиуса кластеров г. в	
облученных сплавах $Si_0$ Ge <sub>0,3</sub> электронного (3, 4) и дырочного (1, 2) типов	
при Т <sub>3</sub> = 673 К (2, 4) и Т <sub>3</sub> = 773 К (1, 3)	
<b>Рис.33.</b> Микроструктура сплава Si-Ge-GaP (2 мол.%)	
<b>Рис.34.</b> Микроструктура сплава Si-Ge-GaP(5 мол.%)	
<b>Рис.35.</b> Области локализованного сдвига в сплаве Si-Ge-GaP(5 мол.%)	
<b>Рис.36.</b> Распределение элементов в сплаве Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> (2мол.%)GaP	100
<b>Рис.37.</b> Распределение элементов в сплаве Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> (5мол.%)GaP	101
<b>Рис.38.</b> Распределение элементов в сплаве Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> (5мол.%)GaP	102
Рис.39. Свертки распределения кремния и германия, свидетельствующие	
образовании двух твердых растворов в сплавах Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> - (2мол.%)GaP+B (а) и Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> - (5мол.%)GaP+B (б)	102
Рис.40. Дифрактограмма сплава Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> -(2мол.%)GaP+B (а) и профиль	
линии (533) исследуемого сплава (б)	104
<b>Рис.41.</b> Дифрактограмма сплава Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> -(5мол.%)GaP+B (а) и профиль линии (533) исследуемого сплава (б)	105
<b>Рис.42.</b> Микротвердость структурных составляющих сплавов Si-Ge-GaP	
(2 мол %) (а б) и Si-Ge-GaP(5мол %)(в г)	107
Рис.43. Свертки значений микротвердости структурных составляющих	
сплавов Si-Ge-GaP(2 мол.%) (а, б) и Si-Ge-GaP(5 мол.%) (в, г)	107
<b>Рис.44.</b> Внутреннее трение ( $Q^{-1}$ ) и относительный модуль сдвига ( $G/G_0$ )	
сплава S1 <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> легированного фосфидом галлия (2мол.%) 1.1 – (Q <sup>-1</sup> ) и $C/C$ (T) новере структи $22$ (Q <sup>-1</sup> ) и $C/C$ (T) новере структи $850\%$	
$G/G_0(1)$ , исходное состояние; 2.2 -(Q) и $G/G_0(1)$ , после отжита при 850 C,	108
<b>Pue 45</b> CHARTERY A DURTED ANALOGO TEDANUG $(1, 2, 2)$ A MATURE ADDRES $(1', 2')$ AND ADDRES	100
<b>FUC.45.</b> CHERTPH BHYTPEHHEIO TPEHH $(1, 2, 5)$ и модуля сдвига $(1, 2)$ сплава Si $_{1,2}$ Ge $_{2,3}$ дегирорациого GaP (2мод %) и B $_{1,2}$ (1, 2) и модуля сдвига (1, 2) сплава	
310,85000,15 легированного Саг (2мол. 77) и Б. 1,1 - исходное состояние, 2 -	
$\epsilon_{\rm res} = 5 \cdot 10^{-3}$	112
Рис.46. Амплитулная зависимиость внутреннего трения (1.2.3) и молуля	
слвига $(1',3')$ сплава Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> легированного GaP (2 мол %) и В 1.1'- изме-	
рение при 20°С 2,2′ - измерение при 100°С 3,3′ - измерение при 1000°С	115
Рис.47. Температурная зависимость коэффициента термического	
расширения сложнолегированных сплавов Si-Ge. $1.Si_{0.85}Ge_{0.15}+GaP$ ; 2.	101
(510,85 GO,15 T Gai J.D	121

#### Введение

Исследования технологических процессов получения и легирования, реального структурного состояния и структурно-чувствительных физико-механических свойств полупроводниковых кристаллов, является одним из важнейших направлений на современном этапе развития физического материаловедения. Электронные свойства полупроводников в значительной степени определяются наличием дефектов кристаллической структуры. Поэтому, задача управления типом проводимости, плотностью и пространственным распределением структурных дефектов чрезвычайно важна для реализации требуемых параметров различных устройств полупроводникового приборостроения.

В последнее время возрос интерес к полупроводниковым материалам, способных работать в экстремальных условиях (высокие температуры, химически агрессивные среды, ионизирующие излучения и т.д.). К числу таких материалов относятся сплавы системы Si-Ge. Они характеризуются полной взаимной растворимостью исходных компонентов, плавным изменением электрических свойств, повышенным сопротивлением к тепловым воздействиям, большой шириной запрещённой зоны, высокой температурой плавления, повышенной устойчивостью к облучению частицами высокой энергии и другими свойствами.

Моно- и поликристаллические сплавы Si-Ge являются перспективными материалами для применения в различных областях современного полупроводникового приборостроения. Приборы, разработанные на их основе, характеризуются быстродействием, низкой интенсивностью шума, генерацией сверхвысоких частот электромагнитных излучений. Возможно также изготовление высокочувствительных фотоприёмников, детекторов рентгеновского и нейтронного излучения, преобразователей солнечной энергии в электрическую. Поликристаллические Si-Ge сплавы могут стать базовым материалом для производства высокотемпературных термоэлектрических преобразователей тепловой энергии в электрическую, работающих при температурах до 1100°С.

В отличие от низкотемпературных (до 300°С) и среднетемпературных (до 600°С) термоэлектрических генераторов (ТЭГ), высокотемпературные ТЭГ-ы, созданные на основе традиционных кремний-германиевых сплавов, легированных фосфором и бором, благодаря высокой температуре ( до 1100°С), могут обеспечить преобразование тепловой энергии в электрическую с КПД 9-10%.

Коме этого, в отличие от среднетемпературных термоэлектрических материалов, которые выше температуры 450°С окисляются и испаряются, термоэлектрические сплавы Si-Ge стабильно работают до 1100°С в вакууме, инертном газе и на воздухе, что очень важно для создания ТЭГ-ов пониженной стоимостью выработанной электроэнергии.

Созданием термоэлектрических генераторов различного (космического, наземного и подводного) назначения, на основе термоэлектрических сплавов Si-Ge, СФТИ занимается с 50-ых годов прошлого столетия. Впервые в мире, в 1964 году, в СФТИ был разработан и изготовлен наземный реакторный ТЭГ «Ромашка» с выходной электрической мощностью 500Вт. В 1962-1969 годах на основе кремний-германиевых сплавов был создан космический реакторный ТЭГ «БУК» с мощностью 2,8кВт, который выпускался серийно и в последующем (1975-1988г.г.) прошел эксплуатацию в составе более 40 искусственных спутников серии «Космос».

Для прогнозирования деградации свойств материалов и ТЭГ-ов, необходимы экспериментальные и опробированные исследования материалов на основе термоэлектрических сплавов Si-Ge, подвергнутых облучению в реакторных условиях быстрыми нейтронами с высоким флюенсом (10<sup>19</sup>-10<sup>20</sup> см<sup>-2</sup>).

Перспективность применения материалов на основе сплавов Si-Ge, ставит неотложные задачи комплексного исследования реальной структуры и структурно-чувствительных физических свойст этих сплавов, полученных различными методами.

Изменением содержания компонентов сплавов Si-Ge создаются уникальные возможности вариации полупроводниковых характеристик управляемым изменением ширины запрещённой зоны и параметров кристаллической решётки. Реализация этих возможностей перспективно в проблеме создания границ раздела фаз с задаными уровнями несоответствия параметров решёток и напряжений, а также надёжных омических контактов металл–полупроводниковый сплав Si-Ge.

Практическое применение отмеченных преимуществ сплавов Si-Ge до настоящего времени весьма ограничено. Ограничение возможностей применения обусловлено практическим отсутствием технологических разработок для производства массивных моно– и поликристаллических сплавов Si-Ge с заданным уровнем легирования и управляемой реальной структурой. Решение

задач практического применения массивных сплавов Si-Ge также затрудняется отсутствием сведений о микроскопических механизмах влияния различных воздействий (облучение, термическая обработка, деформация) на кинетику и динамические характеристики, а также термической стабильности и электрической активности дефектов кристаллической структуры.

Поэтому получение многокомпонентных массивных кристаллов Si-Ge, диагностика характерных структурных дефектов, изучение механизмов их взаимодействия, определение энергии образования и активации движения дефектов дислокационного происхождения, комплексное исследование структурно-чувствительных физико-механических и электрофизических свойств является актуальной и представляет научный и практический интерес для физического материаловедения.

Целью представленной работы является комплексное исследование реальной структуры, структурно-чувствительных физико-механических и электрофизических свойств массивных поликристаллических многокомпонентных сплавов Si-Ge, установление закономерностей и механизмов изменения микроструктуры, типов, концентрации и активационных характеристик структурных дефектов, электропроводности, теплопроводности, коэффициента термического расширения, микротвёрдости, эффективности термоэлектрического преобразования тепловой энергии в электрическую в зависимости от условий легирования и термической обработки. В работе решались следующие задачи:

- Исследование микроструктуры, состава и характера распределения легирующих элементов в сложнолегированных сплавах твёрдого раствора Si<sub>0.85</sub>-Ge<sub>0,15</sub> легированного раздельно B, As, GaP и совместно GaP и B;
- Исследование температурной и амплитудной зависимости внутреннего трения и динамического модуля сдвига сплавов Si-Ge;
- Исследование электропроводности, теплопроводности, коэффициента
  Зеебека и эффективности термоэлектрического преобразования в интервале температур 20-800°С сплавов Si-Ge;
- Исследование влияния реакторного облучения на термоэлектрические свойства сплавов Si-Ge;

- Исследование микротвёрдости и коэффициента линейного термического расширения сплавов Si-Ge;
- Определение активационных характеристик зарождения и движения дефектов кристаллической решетки, принимающих участие в релаксационном и гистерезисном рассеянии энергии механических колебаний в сплавах Si-Ge;
- Определение абсолютных значений динамического модуля сдвига, критической деформации отрыва дислокаций от слабых и сильных центров закрепления и предела упругости при различных температурах сплавов Si-Ge.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- методами оптической микроскопии, рентгеновского дифрационного и локального анализов в многокомпонентных сплавах Si-Ge, полученных методом Чохральского, исследованы структурное состояние фазовых составляющих, типы и распределение дефектов, содержание легирующих элементов и микротвёрдость в локальных областях, характер температурной зависимости коэффициента линейного термического расширения;
- Методом низкочастотного внутреннего трения впервые исследованы релаксационные и гистерезисные процессы дислокационного происхождения в сплавах Si-Ge;
- Впервые исследованы в интервале температур 20-750°С термоэлектрические характеристики массивных поликристаллических многокомпонентных n - и p- типа сплавов Si-Ge;
- Установлены закономерности и механизмы радиационной повреждаемости и деградации электрофизических свойств сплавов Si-Ge в условиях реакторного облучения.

Результаты проведенных исследований имеют несомненную практическую ценность. Она заключается в получении высоких значений эффективности термоэлектрического преобразования в сложнолегированных n- и p- типа сплавах Si-Ge.

С применением рассмотренных многокомпонентных сплавов Si-Ge в термоэлектрогенераторах возможно повышение К.П.Д. преобразования на ~30%.

### 1. Литературный обзор

#### 1.1 Дислокационное внутреннее трение в легированном кремнии

За последние годы накопилось значительное количество научных трудов, посвященных исследованию дислокационной неупругости в ковалентных кристаллах, в частности, в кремнии [1-2]. Для анализа природы релаксационных максимумов внутреннего трения, обусловленных движением различного рода дислокаций и их элементов важное значение имеет предложенный автором работы [3] спектр релаксации термоактивационного движения дислокаций в условиях ультразвукового нагружения кристаллов с различной природой сил связи.

В спектре релаксации для температуры 500К в окрестности частоты  $10^{10}$ с<sup>-1</sup> располагаются максимумы, обусловленные дефектами в поверхностном слое. Такие максимумы обнаружены в кристаллах германия и кремния. В интервале частот  $5 \cdot 10^6 \cdot 10^8 \text{c}^{-1}$  располагаются максимумы типа Бордони (B, Si, Ge, SiO<sub>2</sub> Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>). Эти максимумы расщеплены на два компонента, один из которых обусловлен движением перегибов на винтовых дислокациях, а другой движением перегибов на краевых дислокациях. В наиболее широкую область частот ( $3 \cdot 10^3 \cdot 10^5 \text{c}^{-1}$ ) попадают максимумы поглощения, обусловленные взаимодействием дислокаций с точечными дефектами, а точнее движением геометрических и тепловых перегибов в поле точечных дефектов. Их энергии активации для германия и кремния лежат в интервале 0,2-0,6эВ. В область низких частот ( $1 \cdot 10^2 \Gamma$ ц) в спектр релаксации попадают максимумы поглощения в кремнии, обусловленные образованием и движением геометрических перегибов.

В кристаллах кремния наблюдаются серии максимумов внутреннего трения с энергиями активации процессов от 0,04 до 1,1эВ, которые объясняются движением геометрических перегибов [4-6]. Энергия активации наблюдаемых максимумов поглощения в реальных кристаллах не всегда соответствует высоте барьера Пайерлса второго рода, равной для кремния 0.047эВ [7]. Энергии активации зависят от типа дислокаций, а также примесного состава внедрения и замещения, меняющего ширину перегибов, а следовательно, и напряжение перестройки атомов при движении перегибов. Ниже приводятся некоторые основные результаты исследования дислокационных процессов поглощения энергии механических колебаний в деформированных кристаллах кремния. В пластически деформированном кремнии в области температуры 600°С при частоте изгибных колебаний 843Гц обнаружен релаксационный процесс с энергией активации 2.3эВ [8]. При повышении деформации пик смещается в сторону меньших температур. Одновременно исследована амплитудная зависимость внутреннего трения в кремнии как функция деформации и содержания примесей вблизи комнатной температуры. Конкретный механизм релаксационного процесса не обсуждается [8].

В ковалентных кристаллах кремния р-типа с ориентацией оси роста [111] в интервале температур 300-800К на частоте крутильных колебаний ~1Гц в спектре внутреннего трения отсутствуют какие-либо особенности. Возрастание внутреннего трения и заметное пластическое закручивание обнаруживались лишь выше 850К [9]. Дальнейший нагрев и возбуждение колебаний в образце при критической амплитуде способствовали росту внутреннего трения и угла закручивания. Отмеченные особенности объяснены с учетом возможности гетерогенного зарождения дислокаций на поверхности нитевидных кристаллов кремния.

В нитевидных кристаллах кремния впервые наблюдался релаксационный максимум при 1300К [10], характкризуемый энергией активации ~2,3эВ и частотным факторам ~10<sup>13</sup>c<sup>-1</sup>. В работе [11] предложен механизм релаксационного внутреннего трения – гетерогенное зарождение дислокаций у поверхности кристалла, где максимальны скалывающие напряжения при кручении. Оценка энергии активации гетерогенного зарождения дислокаций в областях концентрации напряжений с учетом сил зеркального изображения дала хорошее согласие с экспериментальной величиной энергии активации.

По изотермическим кривым внутреннего трения в области низких частот (10<sup>-4</sup>-10Гц) крутильных колебаний в интервале температур 966-1287К исследованы механизмы движения дислокаций в монокристаллах кремния, легированных бором и фосфором [12]. Обнаружены три релаксационных максимума. Сделано предположение, что первый максимум с энергией активации ~1,75эВ связан с миграцией геометрических перегибов, второй с энергией активации 1.95эВ связан с зарождением и взаимодействием термических перегибов, а

третий максимум, характеризуемый энергией активации ~2,4 эВ, обусловлен движением двойных перегибов в поле примесных атомов. На основании анализа результатов исследования оценена энергия образования двойного перегиба – как равная 0.9эВ.

Эксперименты показали [13], что в процессе термоциклирования и пластического деформирования нитевидных кристаллов кремния циклическим знакопеременным нагружением при высоких температурах (1000К) в начале образуется блочная структура с множеством ассиметричных границ, в которых чаще всего неконсервативное движение дислокаций сопровождается полным переизлучением вакансий между ними, а в дальнейшем увеличивается доля симметричных границ, которые работают как плоские источники вакансий. Взаимодействие образующихся вакансий с дислокациями приводит к возник-новению целого семейства максимумов внутреннего трения в области температур ниже 300К. Обнаруженные максимумы на кривой  $Q^{-1}(T)$  в диапазоне температур 200-300К и гистерезис зависимости  $Q^{-1}(\varepsilon)$  вблизи 210К обусловлены затуханием по механизму Хасигути, предполагающему, что рассеяние энергии происходит за счет взаимодействия дислокаций с точечными дефектами [14].

Исследована амплитудная зависимость внутреннего трения нитеивидных кристаллов кремния р – типа, предварительно деформированных растяжением в условиях высокотемпературного отжига [15]. Образцы были легированы Au, Pt и В. Сделано предположение о причине возникновения АЗВТ при температурах 210 и 300К как термоактивируемый отрыв геометрических перегибов разной кратности от собственных точечных дефектов и их комплексов. Последние обуславливают также возникновение нескольких максимумов внутреннего трения в диапазоне температур 150-300К.

Деформация изгибом при температуре 900-1100К в нитеивидных кристаллах создает развитую дислокационную структуру в одной, двух или трех системах скольженеия {111}. Вместе с этим обнаруживается ротационное скольжение, приводящее к закручиванию образца вокруг оси {111}. На частоте крутильных колебаний ~1Гц при 950К выявляется релаксационный максимум внутреннего трения, обусловленный генерацией и движением двойных перегибов на 60-градусных дислокациях [16]. В работе [17] изложены возможные механизмы релаксационных процессов в нитевидных кристаллах кремния, подвергнутых циклической деформации кручением с амплитудами деформации сдвига 10<sup>-5</sup>-10<sup>-3</sup>. Максимум при 750К объясняется при помощи механизма образования на дислокации единичного перегиба. Второй максимум в области 900К связывается с генерацией и последующим движением двойных термических перегибов на дислокациях по модели Зегера.

В образцах кремния различной ориентации при изучении амплитудной зависимости поглощения ультразвука методом затухания свободных продольных колебаний стержня выявлена ориентационная зависимость критической амплитуды напряжения [18]. Предполагается, что колебательное движение сегментов дислокаций лимитируется отрывом геометрических перегибов от точек закрепления на дислокациях. Согласно оценкам энергия связи дислокации с центрами закрепления ~2эВ. Отмечено, что отрыв точечных дефектов на дислокациях от центров закрепления при отжиге приводит к увеличению напряжения отрыва дислокаций от центров закрепления.

Статистическая обработка и анализ всех нfблюдаемых максимумов внутреннего трения в диапазоне температур 150-300К при частоте крутильных колебаний ~1Гц позволили выделить три дублета максимумов [19]. Показано, что максимумы одного дублета ведут себя одинаковым образом в зависимости от вида и степени предварительной пластической деформации, а также старения и отжига. Указанный относительно сложный спектр релаксации в кремнии обусловлен специфической структурой дислокаций В алмазоподобных характеризующейся небольшим набором полупроводниках, возможных геометрических перегибов [20]. Он обнаруживается в наличии трех дублетов максимумов, в каждом из которых частотные факторы различаются на два порядка, а отношение энергии активации равно ~1,7. Подобная ситуация характерна для взаимодействия дислокаций с точечным препятствием [21].

Как известно [20], в алмазноподобной решетке различаются три характерных типа геометрических перегибов, появляющихся на 60-градусной и винтовой дислокациях. Ориентация перегибов не совпадает с плотноупакованным направлением, так что они различаются величиной краевой компоненты, коррелирующей с энергией взаимодействия [22]. Эти особенности обуславливают возникновение трех дублетов и их температурное разделение в

области низких температур, в основе механизма которых лежит открепление единочного перегиба или скопления перегибов от точечного дефекта-вакансии.

Методом регистрации собственной частоты И логарифмического декремента затухания крутильных колебаний исследован температурный спектр динамического модуля сдвига и внутреннего трения поликристаллического кремния, характеризуемого со средним размером зерен 0,1мм [23]. На частоте колебаний ~1Гц в области 650°С обнаружен релаксационный максимум внутреннего трения, сопровождаемый дефектом модуля сдвига ~0,008. Энергия активации релаксационного процесса составляет 2,5 эВ, а частотный фактор -10<sup>14</sup>с-<sup>1</sup>. Значение активационных характкристик находятся в согласии с моделью зернограничной релаксации Робертса-Баранда, согласно которой внутреннее трение обусловлено движением зернограничных дислокаций. В качестве микроскопического механизма рассеяния энергии колебаний предложено скольжение зернограничных дислокаций по границам зерен.

На основании анализа векторной диаграммы дислокационных реакций на стыке двух сегментов границы проанализирован механизм дислокационной реакции и дано объяснение происхождения максимума на кривой амплитудной зависимости внутреннего трения в поликристаллическом кремнии [24]. Предлагается, что максимум обусловлен процессом генерации дислокации на стыке двух границ и дополнительным рассеяниям энергии за счет увеличения длины пробега зернограничной дислокации.

Специфические дефекты аморфной структуры обуславливают сложный релаксационный спектр аморфного кремния [25]. В нем в области температур 950-970К наблюдается максимум затухания, связанный с фазовым переходом первого рода – переходом из аморфного в кристаллическое состояние. При температуре 770К обнаружен релаксационный процесс с энергией активации 1,7±0,2эВ. Как известно [26], структура а-Si описывается при помощи модели непрерывной случайной сетки атомов с ковалентно направленными связями и сохранением ближнего порядка. В поле упругих напряжений может произойти разрыв одной из ослабленных связей и насыщение другой, т.е. произойдет перескок атома через барьер - переключение связи. Если время переключения совпадает с периодом знакопеременных упругих напряжений, то должно наблюдаться затухание, вызванное массовым переключением в а - Si.

Правильность предложенного механизма релаксационного процесса при 770К подкрепляется хорошим совпадением значений энергии активации с величиной энергии одной связи между атомами кремния, равной 1.8эВ [27].

Возможность образования различных типов дислокаций с разными кристаллогеометрическими и энергетическими характеристиками обуславливает наличие спектра релаксационного внутреннего трения, богатого максимумами [28]. Поведение механических модулей и природа рассеяния энергии колебаний в кристаллах Si-Ge во многом сходны с неупругими свойствами монокристаллов легированного кремния [29]. Оно свидетельствует об идентичности дислокационных структур наблюдаемых в указанных материалах.

Для кристаллической структуры Si-Ge или Si алмазного типа характерно наличие стартовых напряжений или напряжения открепления дислокации от узла. Интервал нагрузки выше  $\sigma < \sigma_{ct.}$  даёт "окно", в котором можно избегать движения и размножения дислокаций. Величина этого окна зависит от примесного состава образца, термической обработки, облучения и деформации, Изучение стартовых напряжений в сплаве Si-Ge имеет важное значение для предсказания допустимых режимов термической обработки активных узлов полупроводниковых приборов на их основе.

В работе [30] показано, что в монокристаллическом кремнии убывание стартовых напряжений с температурной обусловлено статистическими флуктуациами в пространственном распределении примесей в атмосфере вокруг дислокаций. Кинетика преодоления образованных этими флуктуациями барьеров на пути движения перегибов определяет величину порогового напряжения σ<sub>ст.</sub> и его температурную зависимость.

В кристаллах кремния, легированного бором и германием рентгеновской топографией наблюдалось динамическое взаимодействие между дислокациями и примесями. Сделано важное заключение о том, что легирование бором и германием эффективно подавляет образование дислокации в кристаллической решётке кремния, Оно обусловлено преимущественной сегрегацией примесей. Показано, что скорость движения дислокаций возрастает с увеличением концентрации бора. Изменение параметра решётки на границе раздела фаз затравка – кристалл ведёт к образованию дислокаций несоответствия [31].

Дислокаций, образованые вдоль границ раздела кристалл-затравка могут распространяться вглубь объёма кристалла при больших значениях диаметра (≅ 40 мм.) [32]. В случае уменьшения диаметра плотность граничных дислокации падает до нуля. Обсуждена роль термических напряжений и флуктуаций состава сплава Si-Ge в изменении условий возникновения и перемешения дислокаций.

Исследование влияния содержания компонентов на значение предела текучести показало, что в массивных слитках Si-Ge с концентрацией Si до 40 ат.%-ов оно максимально. Возрастание предела текучести трактуется в рамках усиления взаимодействия дислокации с остаточными примесями вследствие флуктуации содержания сплава [33]. Наличие флуктуации состава приведёт к возникновению дальнодействующих полей внутренних напряжений. Они контролируют движение дислокаций. В случае сплавов на основе германия - Ge<sub>1-x</sub> Si<sub>x</sub> при X=0.022 внутренние напряжения эффективно понижают скорость движения дислокаций [34].

Исследована подвижность дислокаций в монокристаллах Si-Ge при стационарном и прерывистом нагружениях. Показано, что при малой концентрации Ge атмосфера Котрелла определяет динамическое торможение движущейся дислокации, в результате которого возрастает пороговое напряжение. При больших значениях концентрации Ge осуществляется перемешение перегибов вдоль дислокации в поле беспорядочных сил [35].

Проанализированы процессы зарождения и движения перегибов, определяющих подвижность дислокаций в кристаллах с высоким барьером Паиерлса. Обнаружена нестабильность скольжения дислокаций в твёрдых растворах Si-Ge и обсуждены механизмы линейного и нелинейного дрейфа перегибов. Экспериментальные результаты объяснены в представленной выше модели [35], учитывающей взаимодействие точечных дефектов с дислокациями и их перегибами [36, 37].

Изменения подвижности дислокаций в Si, легированном изовалентным элементом германия, а также электрически активными B, As и P наблюдалось в спектрах внутреннего трения моно- и поликристаллических сплавов Si-Ge, полученных методом Чохральского [38-40].

Показано, что с ростом концентрации германия от нуля до 2 ат.% происходит плавное понижение энергии активации движения краевых и винтовых дислокаций. С ростом концентрации донорных примесей (As, P) ускоренно уменьшаются активационные характеристики дефектов тогда, как в случае легирования бором их понижение менее значительно.

#### 1.2. Некоторые термоэлектрические характеристики сплавов Si-Ge

Кремний и германий являются элементами IV-группы Периодической системы Менделеева. Они кристаллизуются в гранецентрированную кубическую структуру типа алмаза [41]. Их атомы располагаются в вершинах, центрах граней и четырёх из восьми тетраэдричеких пустотах кристаллической решётки таким образом, что каждый атом имеет четырёх ближайщих соседей, расположенных вокруг него по вершинам тетраэдра и образуют электронную восьмёрку обобщением каждого электрона с соседним атомом. Параметр кристаллической решётки кремния составляет 5,416 Å, германия – 5, 648 Å[42].

Кремний и германий являются полупроводниковыми материалами с широкими запрещенными зонами (Si – 1,1 эB, Ge – 0,64 эB), поэтому величины их электропроводности при комнатной температуре меньше чем  $10^{-3}$ Om<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. Увеличение этого параметра достигается легированием донорными (P, A<sub>S</sub>) и акцепторными (B, Ga) примесями, которые при комнатной температуре образуют в них свободные носители тока с концентрацией ~ $10^{20}$ cm<sup>-3</sup> и тем самим увеличивают их электропроводность до  $10^3$  Om<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>.

Максимальная растворимость легирующих элементов фосфора, мышьяка, бора и галлия в кремний составляют  $8 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>,  $1 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>,  $4,7 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, и  $4 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> соответственно, а в германии –  $1 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>,  $3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>,  $1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и  $5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> соответственно [43].

Диаграмма состояния системы Ge-Si была разработана в 1940 году [42]. Сплавы готовылись совместным сплавлением исходных элементов в эвакуированных кварцевых ампулах и исследовались методами термического и рентгеновского анализов. Установлено, что германий и кремний образуют непрерывный ряд твёрдых растворов. Большая разность температуры между их ликвидусом и солидусом мешает получению гомогенного состава сплава Si-Ge. С повышением в сплавах содержания кремния постоянная их кубической кристаллической решётки (типа алмаза) линейно уменьшается от 5,648 Å (для чистого германия) до 5,416 Å (для чистого кремния) [41].

Плотность сплавов Ge-Si линейно уменьшается от плотности чистого германия 5,328 г·см<sup>-3</sup> до плотности чистого кремния 2,323 г·см<sup>-3</sup> [42], а твёрдость наоборот – линейно увеличивается от твёрдости чистого германия 860 кГ/мм<sup>2</sup> до твердости чистого кремния 1140 кГ/мм<sup>2</sup> [41].

Изменение микротвёрдости сплавов Ge-Si от изменения содержания компонент не линейное. С повышением в сплавах содержания кремния от 0 до 20 ат% их микротвёрдость сильно увеличивается от ~770 кГ/мм<sup>2</sup> (для чистого германия) до ~920 кГ/мм<sup>2</sup>. Дальнейшим ростом содержания кремния от 20 до 80 ат% изменение микротвёрдости сплавов происходит в меньшей степени (от ~920 кГ/мм<sup>2</sup> до ~1000 кГ/мм<sup>2</sup>), а от 80 до 100% – опять сильно увеличивается и достигает значение 1250 кГ/мм<sup>2</sup>, соответствующее чистому кремнию.

Ширина запрещённой зоны сплавов Ge-Si с изменением содержания компонентов также нелинейно изменяется. С повышением содержания Si до 20 ат.% ширина их запрешённой зоны сильно увеличивается от 0,64 (для чистого германия) до 0,88 эВ. С дальнейшим ростом содержания кремния от 20 до 60 ат.% возрастание ширины запрещённой зоны происходит в меньшей степени (от 0,88 до 0,93 эВ), а от 50 до 100 ат% Si – опять сильно увеличивается и достигает эВ, соответствующую чистому кремнию. По этой характеристике 1.1 термоэлектрические сплавы Ge-Si, содержащие больше 60 ат.%Si, при сравтемпературах нительно высоких будут оставаться примесными полупроводниками, что очень важно для создания высокотемпературного термоэлектрогенератора.

Абсолютное значение температурного коэффициента линейного термического расширения сплавов Si-Ge, с увеличением содержания германия постепенно увеличивается от значения для чистого кремния до значения для чистого германия. Этот фактор очень важен для термомеханического совмещения термоэлектрического сплава Si-Ge с коммутационным материалом и создания между ними термостойкого и низкоомного коммутационного перехода.

Образование твёрдого раствора Si-Ge приводит к резкому увеличению теплового сопротивления по сравнению исходными компонентами германия и кремния. Изменение этой характеристики для нелегированного и легированных

бором р-типа, мышьяком и фосфором п-типа сплавов Si-Ge в зависимости от содержания германия показано на рис.1.



Рис. 1. Изменение теплового сопротивления сплавов системы Si-Ge, нелегированных и легированных бором, мышьяком и фосфором [44]. Т=300К.

Судя по кривым, добавление к кремнию до 10 ат% германия сильно увеличивает его тепловое сопротивление. Найбольшое тепловое сопротивление имеют сплавы содержащие 50-70 ат.% кремния. Добавление легирующих добавок также сильно увеличивает тепловое сопротивление сплавов Si-Ge, особенно в сплавах содержащих более 50 ат.% кремния. Одной из причин увеличения теплового сопротивления сплавов Si-Ge, по сравнению с чистым германием и чистым кремнием, являются искажения, образованные взаимным замещением атомов этих элементов в их кристаллических решётках, на которых рассеиваются тепловые волны (фонони) и тем самым уменьшается решеточная теплопроводность сплавов. Аналогичное воздействие оказывают легирующие элементы бор, фосфор, мышьяк и другие, которые также хорошо растворяются в Si-Ge. Кроме этого, указанные искажения способствуют образованию таких дефектов, как дислокаций и вакансий, которые также повышают решеточную теплопроводность сплавов.

Значения теплового сопротивления сплавов Si-Ge с увеличением температуры увеличиваются, о чём свидетельствуют данные рис. 2 (взятая область сплавов найболее интересна для термоэлектрического метода преобразования).

Увеличение теплового сопротивления обусловлено увеличением амплитуды колебаний атомов кристаллической решётки и мелких дефектов, на которых более интенсивно рассеиваются тепловые волны, переносящие тепло.

Это обстоятельство положительно отражается на эффективность термоэлектрических сплавов Si-Ge.



Рис.2. Зависимость теплового сопротивления сплавов Si-Ge от содержания германия, при температурах : 1-300К, 2-600К, 3-900К[41].

Подвижности электронов и дырок в чистом германий составляют ~3000 и ~1800 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup> соответственно, а в чистом кремний – ~1250 и ~500 см<sup>2</sup>·B<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup> соответственно. Подвижности носителей тока в сплавах Ge-Si с увеличением содержания кремния от 0 до 20 ат% в 6 раз уменьшаются, при 20 - 60 ат% кремния – уменьшение незначительно, а при 60 - 100% кремния они увеличиваются постепенно до значений подвижности в чистом кремний. Уменьшение подвижности носителей тока вызвано увеличением искажений кристаллической решетки, на которых происходит рассеяние носителей тока.

Величины подвижности носителей тока в сплавах Si-Ge сильно зависят как от состава самого сплава, так и от содержания в него легирующих элементов. Об этом свидетельствуют данные, приводимые в таблице №1 [41].

По табличным данным подвижность носителей тока в сплавах Si-Ge в зависимости от концентрации примесей мышьяка и бора сильно уменьшаются, а от содержания германия её изменение происходит в меньшей степени – в особенности в глубоколегированных сплавах Si-Ge.

					Таблица 1			
лег. элементы	конц.	ат.% Ge						
	n, cm <sup>-3</sup>	0	10	16	30			
	$5 \cdot 10^{15}$	1300	800	550	-			
As	$3 \cdot 10^{18}$	190	160	130	-			
	$5 \cdot 10^{19}$	80	65	60	-			
	$4 \cdot 10^{20}$	65	55	50	-			
	$5 \cdot 10^{15}$	455	350	300	200			
	10 <sup>18</sup>	150	100	95	100			
В	10 <sup>19</sup>	60	55	50	55			
	10 <sup>20</sup>	43	38	35	37			

Изменение подвижности носителей тока U сплавов Si-Ge при разных концентрациях As и B в зависимости от содержания Ge. T=300K [8]. (U,  $cm^2 \cdot B^{-1} \cdot c\kappa^{-1}$ )

Характер изменения коэффициента Зеебека, удельного электросопротивления и теплового сопротивления сплава Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> от концентрации дырок, образованных бором показан на рис. 3.



Рис.3. Изменение  $\alpha(\blacktriangle)$ ,  $\rho(\triangledown)$  и 1/*x* (+) сплава Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> в зависимости от концентрации дырок.T=300К[44].

С увеличением в сплаве концентрации дырок, особенно до 15·10<sup>19</sup>см<sup>-3</sup>, коэффициент Зеебека и удельное электросопротивление сильно уменьшаются, а тепловое сопротивление – возрастает.

Изменения коэффициента Зеебека, удельного электросопротивления, теплового сопротивления и термоэлектрической эффективности сплава Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>

легированного фосфором и бором, с разной концентрацией носителей тока, в зависимости от температуры показаны в таблице 2.

Изменение  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $\chi$  и Z сплавов Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> легированных фосфором и бором, с разной концентрацией, в зависимости от температуры [11]. ( $\alpha$ ,мкВ·град<sup>-1</sup>;  $\rho$ ,10<sup>-3</sup> Ом·см;  $\chi$ ,10<sup>-2</sup> Вт·см<sup>-1</sup>·град<sup>-1</sup>; Z,10<sup>-3</sup> град<sup>-1</sup>)

кон	нцент-	цент- 300К				700К			1100К				
ра 10 <sup>-</sup>	ация <sup>-19</sup> см <sup>-3</sup>	α	ρ	χ	Z	α	ρ	χ	Z	α	ρ	χ	z
	6,7	160	1,3	5,41	0,36	240	3,2	4,17	0,43	360	4,0	4,65	0,7
Р	15	100	0,8	4,72	0,27	260	2,0	4,0	0,8	280	2,0	4,26	0,8
В	8,9	150	1,7	5,71	0,23	270	3,2	4,0	0,57	300	4,0	4,08	0,55
	18	120	0,9	5,38	0,3	230	2,0	4,39	0,6	260	2,4	4,26	0,66

Таблица 2

Согласно табличным данным, с увеличением температуры от 300 до 1100К все рассматриваемые параметры сплавов увеличиваются. При этом чем глубже степень легирования, тем больше абсолютное значение термоэлектрической эффективности преобразования.

По совокупности теплового сопротивления, ширины запрещённой зоны, глубины легирования и рабочей температуры наиболее приемлемым для термоэлектрических целей, являются кремний-германиевые сплавы, содержащие от 10 до 45 ат.% германия. Среди них для работы при температурах 900°С и выше целесообразно использовать сплавы содержащие 10-20 ат.% германия.

Первые серьёзные работы по практическому применению термоэлектрических сплавов системы Si-Ge были связаны с созданием реакторного термоэлектрогенератора «Ромашка». Они были начаты в Сухумском физико-техническом институте в 1958 году. Рабочими материалами ТЭГ были выбраны n- и p- типа сплавы Si<sub>0.93</sub>Ge<sub>0.07</sub>, легированные фосфором и бором соответственно [45,46]. Синтез сплавов проводился совместным сплавлением исходных компонентов высокочастотным нагревом в открытой кварцевой ампуле в атмосфере гелия. С целю получения гомогенного состава расплав сплава закаливался разбрызгиванием в специальную посуду, заполненную холодной водой. Полученные частицы сплава, с размерами 1-3 мм, измелчались в стальной ступке до размеров зёрен 10-30 мкм и далее горячо прессовались. Прессование проводилось в вакууме ~ 10 Па, при температуре 1300°С и усилии 450 кГ/см<sup>2</sup>, в течение 30 минут. Применялись графитовые прессинструменты (прессформа, шайбы и штоки). Термоэлектрические характеристики полученных материалов приведеы в табл. 3.

Значения  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $\chi$  и Z сплавов Si<sub>0,93</sub>Ge<sub>0,07</sub> легированных бором p-типа и фосфором [45]. T=300К.

Таблица 3

ТИП	α, мкВ. К <sup>-1</sup>	ρ, 10 <sup>-4</sup> Ом.см	χ, 10 <sup>-2</sup> Вт. см <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Z, 10 <sup>-3</sup> rp <sup>-1</sup>
р	20-105	7-8	9,2-6,6	0,19-0,21
n	110-130	9-11,5	5,4-5,7	0,25-0,28

Величины их термоэлектрической эффективности с увеличением температуры монотонно увеличиваются и при 1275К достигают 0,5·10<sup>-4</sup> град<sup>-1</sup> для материала р-типа и 0,6·10<sup>-3</sup> град<sup>-1</sup> для материала n-типа.

На основе указанных материалов, скомутированных графитом [47, 48], в 1964 году был создан впервые в мире реакторный ТЭГ «Ромашка» встроенного типа (ТЭГ размещался вокруг реактора на быстрых нейтронах). Несмотря на жёсткие условия радиационного излучения, ТЭГ успешно проработал при перепаде температур 970-500°С в течении 15000 часов.

В связи выполнением государственной программы С создания космического реакторного термоэлектрогенератора «БУК» в 1962 году перед поставлена задача разработке более СФТИ была по эффективного термоэлектрического материала на основе сплавов Si-Ge. По проведёнными комплексными электрофизическими, термомеханическими и структурными исследованиями в качестве такого материала были выбраны сплавы Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>, легированные бором р-типа и фосфором п-типа [49]. Оптимальные концентрации носителей тока в этих сплавах составляют ~2·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>, которым соответствуют максимальные значения их интегральной эффективности в заданном интервале температур 500-700°С [50].

Синетез и гомогенизация указанных сплавов проводились на высокочастотной установке зонного выравнивания. Полученные слитки измельчались в вихревой мельнице в порошок с крупностью зерен до 30 мкм и прессовались в вакууме ~10<sup>-2</sup> мм. рт.ст., при температуре 1250°С и усилии 450 кГ/см<sup>2</sup> в течении

30 мин. Прессинструменты графитовые. Полученный брикет диаметром 45 мм и высотой 40 мм разрезали алмазным диском на образцы нужных размеров. Изменение термоэлектрических характеристик полученных материалов от температуры для сплавов р- и п-типа проводимости показаны на рис.4 и рис.5 соответственно.



Рис.4. Температурные зависимости  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $\chi$ , z сплава Si-Ge p- типа проводимости: - Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> ( n=2·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>);  $\Delta$  - Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> ( n=3,2·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>); O - Si<sub>0,76</sub>Ge<sub>0,24</sub>; x - Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> [18].



Рис.5. Температурные зависимости  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $\chi$ , z сплава Si-Ge n- типа проводимости: - Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub>; • - Si<sub>0,72</sub>Ge<sub>0,28</sub>; O- Si<sub>0,76</sub>Ge<sub>0,24</sub>; x - Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>;  $\nabla$  - Si<sub>0,83</sub>Ge<sub>0,17</sub>[51].

Эти результаты наиболее надёжны потому, что они использовались в нескольких советских изделиях космического назначения, выпущенных в СФТИ.

Рассмотренные термоэлектрические сплавы Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> n- и p- типов проводимости по величине коеффициента линейного термического расширения совместимы с вольфрамом, что позволило разработать к ним низкоомные коммутационные переходы [52-54] и создать термостойкие термоэлектрические батареи. На основе этих батарей был создан космический реакторный термоэлектрогенератор «БУК» [50], который серийнно выпускался в опытном производстве СФТИ в 1969-1988 годах.

Термоэлектрические сплавы Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> давно привлекают внимание ученых многих стран. Полученные ими значения эффективности преобразования мало отличаются от приведенных результатов, полученных в СФТИ [51]. На основе этих материалов в США были созданы РИТЭГ-ы для электроснабжениямежпланетных и коммуникационных космических станции [55].

В работе [56] исследовались, тепловое сопротивление горячепрессованных термоэлектрических сплавов Si-Ge, легированных фосфором (п-типа) и бором (р-типа) в зависимости от размеров частиц зерен порошка. Указанные сплавы, синтезированные зонной плавкой, измельчались в выхревой, шаровой и планетарной мельницах до размеров зерен порошка 6,5-9,5; 2,5-4,5 и 5,5-8,0 мкм., соответственно. По полученным результатам дисперсность порошков сплава Si-Ge зависит от концентрации основных компонентов кремния и германия, от легирующей примеси фосфора или бора, от типа мельницы и от времени измельчения. Диспергированные порошки горячо прессовались и полученные образцы исследовались. Теплопроводность сплавов из порошков, измельчённых в различных мельницах, зависит от типа мельницы и от размера частиц порошка. Наибольшее тепловое сопротивление получены на образцах, прессованных из порошка с размером частиц 8-12 мкм.

Повышение эффективности термоэлектрических кремний-германиевых сплавов, путём изготовления из них мелкодисперсных порошков и горячего прессования, всё ешё остаётся не решённой проблемой. Теплопроводность металлокерамического образца Si<sub>0,635</sub>Ge<sub>0,365</sub> п-типа, спрессованного из порошка с размерами частиц менее 5 мкм на 30% меньше теплопроводности монок-
ристаллического образца того же материала [57], но отсутствие данных по α и ρ не даёт основания судить о величине его эффективности преобразования.

Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического сплава  $Si_{0,80}Ge_{0,20}$  легированного бором, путем введения в него наночастиц с размером 40 Å из инертных материалов  $Si_3N_4$ , BN, LaB<sub>6</sub>, ZrB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не дало заметное повышение термоэлектрической эффективности [58]. Исследуемые образцы готовились горячим прессованием механических смесей порошков термоэлектрического и инертного материалов при температуре 1250°C и отжигались при температуре 1275°C в течении 50 часов. Полученные образцы со сравнительно низкой теплопроводностю имели сравнительно низкие значения электропроводности и эффективности преобразования.

Разработка более гомогенных и эффективных термоэлектрических сплавов Si<sub>0,70</sub>Ge<sub>0,30</sub> легированных бором и фосфором, металлоактивационным синтезом, удовлетворительных результатов не дало [59]. Эффективность горячоспрессованных образцов из порошка полученного металлоактивационным синтезом, меньше чем аналогичных образцов, синтезированных зонной плавкой.

Зависимость подвижности носителей тока электронов и дырок в глубоколегированных сплавах Si-Ge, полученных по методу Чохральского исследовались в работе [60]. Легирующими элементами были использованы P, B, In и Ga. Исследуемые сплавы Si-Ge содержали 0,80-0,93 ат.% кремния. Концентрация носителей тока при комнатной температуре для нелегированного сплава составляла  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>, а легированных – бором  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>, фосфором  $5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, индием  $3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, галлием  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. С повышением температуры от 300К до 900К концентрация носителей тока нелегированного сплава увеличивается, от  $10^{15}$  см<sup>-3</sup> до  $8 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, а у остальных её увеличение незначительное. Одновременно, с повышением температуры подвижность носителей тока указанных материалов уменьшается, в особенности выше температуры 600К. Чем меньше концентрация носителей тока материалов, тем сильнее уменьшение их подвижности.

Зависимость термоэлектрических свойств сплавов Si<sub>0,80</sub>Ge<sub>0,20</sub>, легированных фосфором, галлием, бором, индием, сурьмой, фосфидом галлия и антимонидом индия приведена в работе [61]. Исследуемые образцы готовились методом горячего прессования смесей порошков исходных материалов.

37

Количество легирующих добавок составлял 0,1-0,4 ат.%. Некоторые образцы содержали одновременно по две легирующие добавки P+GaP, Ga+GaP, B+GaP, Sb+In, In+InSb. Определены параметр кристаллической решётки, электропроводность и коэффициент Зеебека полученных материалов при температуре 39°C. Изменения этих характеристик очень значительны. Они зависят как от легирующего элемента, так и от его содержания в материале. По приведенным значениям  $\alpha^2 \sigma$  лучшие результаты получены на образцах, легированных 0,4 ат% фосфором, 0,2 ат.% галлием и по 0,2 ат.% индия и сурьми. Приведённое значение термоэлектрической эффективности материала, легированного 0,4 ат% фосфором хорошо согласуется с приведёнными значениямы эффективности Si<sub>0,70</sub>Ge<sub>0,30</sub> n-типа, легированного фосфором.

Радиационная стойкость термоэлектрических сплавов системы Si-Ge после облучения образцов при низких температурах ( $T \le 373$ K) и флюенсе по быстрым нейтронам не выше ~ 2,5.10<sup>18</sup> см<sup>-2</sup> исследовались в работах [62, 63]. Поскольку вид и количество создаваемых облучением дефектов существенно зависят от температуры [64], то ясно, что использовать данные работ [62, 637] для оценки радиационной стойкости кремний-германиевых термоэлектрических сплавов в области рабочих температур 300-1373К нельзя. Для обоснования и обеспечения надёжной эксплуатаций космических бортовых ЯЭУ необходимо знание деградации свойств используемых в них термоэлектрических материалов.

Несмотря на относительную независимость термоэлектрогенераторов по отношению к физической природе источников тепла, применение ядерного топлива радикальным образом влияет на конструкцию, физические свойства конструкционных материалов, эффективность процессов преобразования, габаритные размеры, надёжность и ресурсную способность ЯЭУ в целом. Под влиянием нейтронов и жёсткого  $\gamma$  - излучения в полупроводниках происходят сложные структурно-фазовые преобразования, которые приводят к существенной деградаций макроскопических свойств исходных веществ.

Теплопроводность термоэлектрических сплавов системы Si-Ge в 3-4 раза превышает теплопроводности низкотемпературных и среднетемпературных термоэлектрических материалов, что является основной причиной сравнительно низкого значения их термоэлектрической эффективности. Столь высокая теплопровдность сплавов Si-Ge обусловлена высокой решеточной теплопро-

водностью, снижение которой, как показана на рис.1, достигается введением в них легирующих добавок бора, фосфора и мышьяка. Замещение атомов кремния или германия атомами легирующих элементов, как мы выше отметили, вызывает образование дефектов в кристаллической решетке сплава Si-Ge. На дефектах происходит рассеяние фононов и тем самым уменьшение решеточной теплопроводности сплава. С аналогичной целью в сплавах Si<sub>0.8</sub>-Ge<sub>0.2</sub> n- и р-типа проводимости был введён от 4 до 8 мол.% GaP [57]. Фосфид галлия состоит из элементов III и V группы Периодической системы Менделеева (эти элементы хорошо растворяются в сплавах Si-Ge) и является изоструктурным и изоэлектронным относительно сплавов Si-Ge. Значение теплопроводности полученных модифицированных сплавов на 30-40% меньше теплопроводности монокристалла Si<sub>0.80</sub>Ge<sub>0.20</sub>, не содержащего GaP. Паралельно происходит уменьшение электропроводности модифицированных материалов но, в результате длительного отжига при 1400К её значения увеличиваются до значении электропроводности немодифицированного сплава Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> n-типа. Основной причиной увеличения электропроводности, по мнению авторов, является увеличение растворимости фосфора в сплаве Si-Ge, при наличии в нем атомов галлия.

Влияние температуры отжига на термоэлектрические характеристики горячеспрессованных образцов из порошка модифицированного сплава Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub>+2 мол.% GaP описана в работе [65]. Измерения а, р и х проводились при температурах 25-1000°С. Образцы отжигались при температурах 1200°С, 1235°С и 1275°C от 8 до 100 часов. В отожженных образцах обнаружены мелкие включения, идентифицированные как Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и GaP. В результате отжига при температуре 1200°С электропроводность не увеличивается, а после отжига при температурах 1235°C и 1275°C её увеличение происходит на 30% и становится такой же как для стандартного сплава Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>, легированного только фосфором. Увеличение фактора мощности  $\alpha^2 \sigma$  авторы связывают с ростом подвижности носителей тока, что вызвано повышением степени гомогенности модифицированного материала. В результате отжига модифицированного материала теплопроводность не изменяется и остаётся на 30% ниже теплопроводности немодифицированного материала того состава. С учетом этого термоэлектрическая эффективность модифицированного материала получается на 30% больше эффективности немодифицированного (стандартного) n-типа. Причиной высокой эффективности материала такой

предполагается увеличение решёточного теплового сопротивления, а также концентрации и подвижности носителей тока

Аналогичные термоэлектрические характеристики приводятся для модифицированного сплава Si<sub>0,80</sub>Ge<sub>0,20</sub>+2 мол.%GaP n-типа в работе [66]. Там же указывается, что повышение эффективности модифицированного сплава p-типа не обнаружено. Для достижения этой цели, предлагается, совместно с GaP ввести в сплав Si-Ge большое количество бора.

Исследованые термоэлектрические характеристики модифицированных сплавов  $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ +GaP+P, с разным содержанием GaP и P приводятся в работе [67]. Исследуемые материалы синтезировались механоактивационным методом. Синтез проводился в твёрдостальной выбрационной мельнице, в среде чистого гелия. В мельнице загружались порошки Si и Ge в соотношении 80:20 и добавлялись к ним порошки GaP и P разного количества. Порошок синтезированного материала помещался в графитовую прессформу и прессовался в вакууме 10<sup>-7</sup> тор при температуре 1130°C и усилии 160 мПа, в течении 45 минут (при более длительном времени прессования частицы порошка укрупняются).

В результате исследования показано, что концентрация носителей тока зависит как от содержания GaP и P так и от продолжительности прессования. Выбраны оптимальные соотношения GaP и P и оптимальный режим прессования. Фактор мощности  $\alpha^2 \sigma$  полученных материалов меняется в пределах 30-35 мкВт·см<sup>-1</sup>· град<sup>-2</sup>, что соответстует значению этой характеристики для стандартного сплава n-типа [51]. Значения термоэлекрической эффективности указанных модифицированных материалов, по оценке авторов, в интервале температуры 300 - 1000°С составляет 0.93·10<sup>-3</sup> град<sup>-1</sup>, что хорошо совпадает с результатами полученными другими авторами для аналогичных модифицированных сплавов Si-Ge [57]. В модифицированном сплаве Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>+GaP+P номинальное содержание фосфора составляет 0,8-1,2 ат.%, фосфида галлия -0,6-0,8 мол.%, а оптимальная концентрация носителей тока –  $3.5-4.2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Основной причиной увеличения эффективности преобразования названо увеличение растворимости фосфора в сплаве  $Si_{0.8}Ge_{0.2}$  при введении в него GaP. При этом на 30-40% уменьшается теплопроводность по сравнению со стандартным термоэлектрическим сплавом Si<sub>0,8</sub>Ge<sub>0,2</sub> и за счёт этого увеличивается его эффективность.

40

Влияние ступеньчатого отжига (высокая температура – низкая температура - высокая температура) на термоэлектрические характеристики модифицированного сплава Si-Ge/GaP приведено в работе [68]. Исследуемые образцы готовились горячим прессованием порошка поликристаллического сплава Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>, модифицированного добавкой GaP. Плотность исследуемых образцов составляла 2,90-2,95г/см<sup>3</sup>. Измерения а и о проводились в интервале температуры 25-550°С, а структурные исследования – на шлифах до и после термической обработки. Отжиг одного исследуемого образца проводился при температурах 1200°С, 1100°С, 1000°С, 900°С, 800°С и 1200°С в течении двух часов, в указанной последовательности. После отжига при 1200°С значения α и  $\rho$  уменьшались, а значение  $\alpha^2 \sigma$  увеличилось на 30%. После последующего отжига этого же образца, при температуре  $1100^{\circ}$ C  $\alpha$  и  $\rho$  незначительно изменились, а после отжига при температурах 1000°С, 900°С и 800°С эти параметры практически не изменились. Завершающим отжигом при 1200°C α не изменилась, а ρ значительно уменьшилась, за счёт чего α<sup>2</sup>σ ешё увеличилась и при температуре 500°С достигла 40·10<sup>-6</sup> Вт·К<sup>-2</sup> ·см<sup>-1</sup>.

Аналогичные результаты получены на другом образце того же материала, который отжигался сначала при 1200°С, затем при 700°С, а в конце опять при 1200°С в течение 2ч. При таком отжиге максимальное значение  $\alpha^2 \sigma$  получилась 24 мкВт ·K<sup>-2</sup> ·cm<sup>-1</sup>, что значительно меньше полученного в предыдущем случае. Несмотря на это авторы этой работы полагают второй режим отжига найболее приемлемым.

По рассмотренным работам эффективность модиффицированных термоэлектрических сплавов Si-Ge/GaP n-типа на 30% превышает эффективность соответствующих им термоэлектрических сплавов Si-Ge, легированных фосфором. Несмотря на то, что эти результаты не сомнительны, механизм их объяснения не убедителен. Причиной этого является отсутствие работ, в которых комплексно были бы исследованы электрофизические и структурные характеристики модифицированных термоэлектрических материалов Si-Ge/GaP п- и р типа проводимости. В качестве таких материалов целесообразно использовать поликристаллические образцы, полученные по методу Чохральского. Они формируются в наиболее равновесных условиях что обеспечивает получение сравнительно гомогенных слитков с максимальной растворимостью в них легирующих элементов. Кроме этого поликристаллы, вытянутые по методу Чохральского содержат крупные кристаллы, которые по структуре наиболее совершенны (в смысле отсутствия межзеренных границ) и их структурные исследования позволят определить характер распределения в них основных и легирующих элементов. Это дасть возможность установить возможность достижениея высокой эффектиности модифицированного сплава Si-Ge/GaP n- типа.

## 2. Результаты и их обсуждение

# 2.1. Методы получения и исследования сплавов Si-Ge

## 2.1.1. Получение массивных кристаллов Si-Ge

Для выращивания массивных кристаллов применялась наиболее распространенная установка типа «Редмет», которая предназначена для выращивания кристаллов по методу Чохральского в непрерывном режиме. Она состоит из плавильной камеры, механизмов вращения и перемещения верхнего и нижнего штоков, вакуумного агрегата, системы электропитания, блока подачи и регулирования расхода инертного газа, блока водяного охлаждения и системы управления процессом плавки.

Вакуумная система установки «Редмет» содержит форвакуумный и диффузионный насосы, которые создают в плавильной камере вакуум ~  $10^{-4}$ Па. Плавильная камера изготовлена из нержавеющей стали, содержит смотровое окно и охлаждается проточной водой. Цилиндрический нагреватель изготовлен из графита с рабочим объемом Ø=120 мм, h= 150 мм. Графитовая чашка размещённая в объеме нагревателя насаждена на вертикальный крутяшийся стальной шток, охлаждаемый проточной водой. Кварцевый тигель, в котором происходит плавление шихты, размещён в графитовом тигле.

Задачей подготовки вакуумной системы является обеспечение предельно допустимой нормы натекания в плавильную камеру не более  $6,6\cdot10^{-4}$  Па·м<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup> (натекание – количество газа, поступающее в закрытый объем через различные неплотности соединений, вследствие десорбции газа из стенок сосуда или системы и др.).

Шихта определённого состава помещается в кварцевый тигель и плавится с повышением температуры нагревателя. После плавления шихта выдерживается

при температуре 1500° С в течение 1-го часа. Регулированием мощности нагревателя осуществляется управления технологическим процессом выращивания кристаллов. После наладки системы поддержания и регулирования температуры расплава, установка считается готовой для проведения исследований.

На установке возможно получение массивных моно- и поликристаллических сплавов Si-Ge диаметром 15-40 мм и длиной 50-70 мм. Поликристалические слитки получаются при скоростях вращения в противоположных направлениях тигля и штока с затравкой – 10 об/мин. и 0.45 об/мин. соответственно. Скорость вытягивания кристалла из расплава составляет 0.25 мм/мин.

#### 2.1.2. Методика изучения микроструктуры

Микроструктура изучалась с помощью оптического микроскопа «Neophot-21» на шлифах приготовленных травлением в растворе H<sub>2</sub>O:HF:Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в соотношении 3:3:1. Шлифы готовились на плоскости образца, перпендикулярной направлению выращивания кристаллов.

## 2.1.3. Методики рентгеновских исследований структуры

Для исследований структуры кристаллов Si -Ge применялись следующие методы рентгеноструктурного анализа:

1. Фазовый анализ;

2. Прецизионное измерение периода решетки;

3. Анализ формы рентгеновских линий.

Для исследований использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М. При всех указанных методах применялось характеристическое рентгеновское излучение Cu Ka.

Для фазового анализа проводились съемки дифрактограмм в интервале углов 20-140 град. Образцы в виде порошка наносились слоем толщиной 0.5-1.0 мм на поверхность кварцевой кюветы. Во избежание влияния текстуры образцы при съемке вращались.

Точное значение периода решетки определялось по одной линии (533). Принимались меры по уменьшению влияния расходимости пучка (вертикальной и горизонтальной) за счет применения щелей Солера. В тех случаях, когда требовалась особо высокая точность проводилась съемка нескольких линий с последующей аппроксимацией к углу 180 град. Точность также несколько повышалась при использовании в расчетах положения центра тяжести линии, а не положения максимума.

Анализ формы рентгеновских линий позволяет получить информацию о количестве и типе дефектов кристаллического строения. Использовались два основных метода – метод аппроксимаций и гармонического анализа.

Для всех методов применялся непосредственный вывод информации с ФЭУ дифрактометра через АЦП непосредственно на компьютер. Это обеспечивает повышение чувствительности рентгеновского анализа за счет более качественного разделения сигнала и фона. Облегчается проведение рутинных расчетов, повышается объективность полученных результатов.

Локальный рентгеноспектральный анализ проводился на установке Link - 860/500 (фирма "Link-Analytikal", Англия).

## 2.1.4. Измерение микротвёрдости

Для изучения микротвёрдости были сделаны срезы массивных кристаллов в плоскостях, перпендикулярных оси роста. Поверхности образцов подвергались механической полировке и химическому травлению. Измерения производились при комнатной температуре в условиях дневного освещения методом Виккерса на стандартной установке ПМТ-3. Измерения диагонали отпечатка деформации на поверхности образца производились 5 раз. микротвердость определяли по известной формуле:

$$H = \frac{1854 \cdot P}{C^2} \tag{1}$$

где Р-нагрузка, С-усредненное значение длины диагонали отпечатка.

На поверхности образца деформации производились алмазной пирамидой при нагрузке 20 и скоростью движения 2мм/сек. Погрешность измерения микротвердости составляет ≈5%.

#### 2.1.5. Дилатометрический метод исследования термического расширения

Действие индуктивного дилатометра основывается на измерении индуктивного тока в катушке, возникающего в следствие изменения длины образца в процессе нагрева-охлаждения. Градуировку изменения длины образца производили микрометром. Определение удлинения и коэффициента термического расширения производили в следующей последовательности: из графика зависимости удлинения от температуры, полученного на двухкоординатном самописце, определялось обсолютное значение удлинения  $\Delta l$  в выбранном температурном интервале. Значение коеффициента термического расширения расчитывался по известной формуле:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T},\tag{2}$$

где *l* - начальная длина образца, за которую принимается ее длина при комнатной температуре.

Измерения в цикле нагрева-охлаждения производились со скоростью 3°С/мин. Относительное удлинение *∆l* определялось с точностью 3%, а коэффициент термического расширения – с точностью 5%.

Схема индуктивного дилатометра представлена на рис. 6.



Рис. 6. Блок-схема дилатометра с индуктивным датчиком.

1. Исследуемый образец; 2.Кварцевая трубка с горизонтальной опорой; 3. Направляющий кварцевый стержень; 4. Кварцевая оправа; 5. Опорная плита измерительного устройства; 6. Стеклянный вакуумный колпак; 7. Механический регулятор индикатора; 8. Пластина для регулировки индуктивности; 9.Микрометр; 10. Пружина держателя пластины регулировки индуктивности; 11.Электромагнитные катушки; 12. Нагреватель.

#### 2.1.6. Методы измерения модуля сдвига и внутреннего трения

Основную деталь установки для измерения внутреннего трения составляет установленный вертикально крутильный маятник. На оси маятника закрепляется исследуемый образец с помощью механических зажимов или огнеупорного клея. Размеры образцов 0,5·0,5·(10-15)мм<sup>3</sup>. Допускаются круглые, квадратные или прямоугольные поперечные сечения образцов. На горизонтальной оси маятника расположены магнитные грузики, массу и растояние от вертикальной оси которых можно регулировать, с целью изменения частоты колебаний маятника. Возбуждение крутильных колебаний происходит парой электромагнитов, расположенных симметрично грузов. На пересечении вертикальной и горизонтальной осей расположено отражающее зеркало, отраженный от него луч света фиксируется на прозрачной оптической шкале. Регулированием тока в электромагнитах возможно изменение угла закручивания и амплитуды колебаний образца.

Изучение температурной зависимости динамического модуля сдвига и внутреннего трения образцов осуществляется методом регистрации частоты крутильных колебаний и логарифмического дегремента затухания. Измерения производились в интервалах температуры и частоты соответственно 20-800°С и 0,5-5,0Гц. В процессе измерений возможно изменение амплитуды крутильного колебания в интервале  $1 \times 10^{-5} \div 5 \times 10^{-3}$ . Измерения производились со скоростью нагрева-охлаждения 1÷3.°С/ мин. Схема измерительной установки дана на рис.7.



Рис.7. Схема установки для измерения внутреннего трения при крутильных колебаниях. 1-образец; 2-разъемная печь; 3-штанга с изменяющимися грузами; 4-пара электромагнитов; 5-отражающее зеркало; 6-источник светового луча; 7-прозрачная оптическая шкала; 8-датчик фотодиодов; 9-измеритель частоты; 10-счетчик; 11-выпрямитель; 12-терморегулятор; 13-вакуумметр.

Абсолютная величина модуля сдвига при комнатной температуре определялась методом сравнения с эталоном идентичным размером.

Исследуемый образец и эталон (медный) устанавливались на вертикальной оси крутильного маятника и определялись частоты их колебаний. Модуль сдвига определялся по формуле [63]:

$$G = \frac{G_0 \cdot f^2}{f_0^2},$$
 (3)

где G<sub>0</sub> и f<sub>0</sub> значения модуля сдвига и частоты эталона. Погрешность определения модуля сдвига составляет 3%.

Величина внутреннего трения определяется по формуле [64]

$$Q^{-1} = \frac{1}{\Pi N} \ln \frac{An}{A_{n+N}},$$
(4)

где N число колебаний, которые совершаются при уменьшении амплитуды  $A_n$  до  $A_{n+N}$ .

Энергия активации релаксационного процесса определяется по формуле [64]:

$$H = \frac{k \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{f_2}{f_1},\tag{5}$$

где к- постоянная Больцмана, T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub> – температуры максимумов релаксационного внутреннего трения на частотах f <sub>1</sub>и f<sub>2</sub>.

Частотный фактор релаксационного процесса определялся по формуле:

$$\tau_0^{-1} = 2\pi f_{\max} \cdot \exp(\frac{-H}{k \cdot T_{\max}}), \qquad (6)$$

где H – энергия активации процесса, f<sub>max</sub> и T<sub>max</sub> частота и температура при максимуме внутреннего трения.

Величина относительной деформации кручением вычислялась из известногго соотношения:

$$\varepsilon = \frac{rL}{lR},\tag{7}$$

где г-радиус образца, *l*-длина, R-расстояние от отражающего зеркала до оптической шкалы, L-отклонение луча на шкале от нулевой отметки.

Зависимость критической амплитуды колебаний от температуры в модели струны Гранато-Луке вычисляется по формуле [66]:

$$\mathcal{E}_{kp} \approx \frac{kC^{1/2} \cdot T}{G \cdot b^3} \exp(\frac{H}{kT}), \qquad (8)$$

где: Н-энергия связи дислокации, k- постоянная Больцмана, Т-температура при измерении,  $\varepsilon_{kp}$ - амплитуда колебаний, соответствующая резкому увеличению внутреннего трения, С-концентрация точечных дефектов на дислокациях, G-модуль сдвига, b-вектор Бьюргерса.

Предел упругости оценивался по формуле [67]:

$$\sigma = \varepsilon_{\rm KP} \cdot G, \tag{9}$$

# 2.1.7. Методики измерения электрофизических и термоэлектрических параметров

Электрофизические характеристики определялись при комнатной температуре 4-зондовым компенсационным методом в постоянном магнитном поле с напряженностью ≅ 5000Эрст. в режиме прохождения через исследуемый образец постоянного тока. Размеры образцов 2х4х(10-12) мм<sup>3</sup>.

В начале вычислялся коэффиициент Холла

$$R = \frac{V \cdot d}{I \cdot H},\tag{10}$$

где H – напряженность магнитного поля, *d* - ширина образца, *V* - э.д.с Холла, Iвеличина тока проходящего через образец.

Далее вычислялась концентрация носителей тока:

$$n=\frac{1}{e\cdot c\cdot R},$$

(11)

где е – величина заряда электрона, с – скорость света в вакууме.

Подвижность носителей тока вычислялась из известной формулы:

$$\mu = \frac{\sigma}{e \cdot n},\tag{12}$$

где  $\sigma = \frac{I}{S}$ , *S* - площадь попереченного сечения образца.

Теплофизический стенд типа измерительной схемы Петрова [69] позволяет одновременно проводить измерение всех трёх термоэлектрических параметров, что является принципиальным для получения достоверных значений коэффициента термоэлектрической эффективности – Z.

На рис.8. изображено устройство для измерения теплопроводности. Оно состоит из опорного фланца 1, в котором имеются отверстия 2, для вывода из - мерительных проводов, испытуемого образца 3, термопар 4, для измерения температуры, отводы которых расположены кольцевыми витками на внутренней поверхности теплового экрана 5, нагревательного элемента 6, создающего поток тепла через образец, защитного колпака7, снабженного нагревателем 8, препятствующим утечке тепла с образца и нагревательного элемента 6 в окружающее пространство; груз 9, служит для притяжения нагревательного элемента 6 к образцу 3 для улучшения теплового контакта. Пространство между образцом 3 с нагревательным элементом 6 и тепловым экраном 5 с защитным клапаном 7 заполнено теплоизоляционной засыпкой 10 из размолотого пеношамотного кирпича.



Рис. 8. Устройство для измерений коэффициента теплопроводности - χ; коэффициента Зеебека – S и удельной электропроводности – σ.

Работает устройство следующим образом. Испытуемый образец 3 предварительно высверленными в нем отверстиями устанавливают на фланце 1. В отверстия вставляют штифты, к которым привариваются термопары 4. Термопарные, токовые и потенциальные провода располагают кольцевыми витками (1-2 витка) диаметром, равным внутреннему диаметру теплового экрана и выводят через отверстия 2 в опорном фланце. Затем устанавливают тепловой экран 5. К образцу с помощью груза 9 прижимают нагревательный элемент 6. На тепловой экран опускает защитный колпак 7 с нагревателем 8. По окончании монтажа пространство между образцом с нагревательным элементом и тепловым экраном с защитным колпаком заполняют теплоизоляционной засыпкой 10.

По измеренным значениям мощности нагревателя нагревательного элемента, с учетом известных значений теплопроводности теплоизоляционной засыпки, изоляции проводов, их массы, радиуса образца, экрана и т.д. судят о теплопроводности испытуемого образца.

Описанное расположение измерительных проводов 4 способствует тому, что тепловой поток, проходящий по ним, отбирается от защитного колпака 7 и теплового экрана 5. Электроизоляция проводов и сами провода практически не изменяют величины теплопроводности той части засыпки, которая примыкает к образцу 3 и нагревательному элементу 6. Все это уменьшает отвод тепла от нагревательного элемента и образца по теплоизоляционной засыпке вдоль испытуемого образца и позволяет более точно по сравнению с известным прототипом определить поправку.

Для оценки погрешности измерений проведены испытания на известной и усовершенствованной установках. Если в известной установке тепловой поток по проводам отбирается от нагревательного элемента, по измеряемой электрической мощности которого и рассчитывается коэффициент теплопроводности, то в данном устройстве этот тепловой поток отбирается от защитного колпака со своим автономным нагревателем.

Особое внимание обращалось на измерение коэффициента теплопроводности, т.к. оно является наиболее сложным.

Известны два метода измерения коэффициента теплопроводности (χ) – стандартный и нестандартный. Для измерения χ был выбран стандартный метод измерения, т.к. он является более точным и прямым методом измерения.

Необходимо отметить, что основные трудности в измерении теплопроводности стационарным методом при высоких температурах связаны с определением эффективного теплового потока, протекающего через образец, с измерением градиента температуры на нём и с химической активностью исследуемых веществ.

Теплопроводность вычисляется по обычной формуле для стационарного режима:

$$\chi = \frac{(W - \Delta q) \cdot l}{\varphi \cdot \Delta T},$$
(13)

50

где W– электрическая мощность, развиваемая нагревателем; l – расстояние между термопарами;  $\phi$  – площадь поперечного сечения образца;  $\Delta T$  – перепад температуры на длине l.

Термо-э.д.с. *α* определяется одновременно с измерением теплопроводности по э.д.с. E<sub>S</sub> между одноимёнными концами термопар. Отсюда абсолютная термо-э.д.с. вещества вычисляется следующим образом:

$$\alpha = \frac{E_s}{\Delta T} \pm \alpha_0, \tag{14}$$

где знак берётся в зависимости от типа проводимости в измеряемом веществе. Наряду с термо-э.д.с. проводится измерение электропроводности - σ.

Измерительная система позволяет существенно снизить (~ в 2 раза) время и погрешность измерений (χ, α, ρ). Последная не превышает 3-5 %.

# 2.2. Исследование структуры, электрофизических и физико-механических свойств сплавов Si-Ge

# 2.2.1. Микроструктура поликристаллических сплавов Si-Ge

Микроструктура и дефекты исследовались по сечению и высоте нелегированного и легированных сплавов Si-Ge. В структуре исходного сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> наблюдаются зерна светлой и темной фазы различного размера (рис. 9.)



Рис. 9. Микроструктура сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>; x400

Кристаллы светлой фазы характеризуются преимущественно плоскими границами раздела. Плоские сечения кристаллов имеют довольно правильные геометрические формы, близкие к ромбам, квадратам, параллелепипедам. Внутри отдельных кристаллов наблюдаются круглые субграницы, большое количество двойников, границ раздела двойников, плотность дислокаций низкая. Сечения описанных геометрических форм соответствуют, вероятно, кристаллам ромбической, кубической или комбинированных форм. Темная фаза представлена отдельными зернами различного размера с круглыми границами раздела. Обнаруженная неизвестная фаза названа Х-фазой. Описанная выше структура и образование Х-фазы часто наблюдается в сплаве с содержанием германия ≥15%.

Легирование бором с концентрацией 5·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> приводит к четкому разделению светлой и темной фазы, повышению плотности дислокаций, выстраиванию дислокаций в цепочки (рис. 10.).



Рис. 10. Микроструктура сплава Si\_{0,85}Ge\_{0,15}:B(5 \cdot 10^{18} \mbox{см}^{-3}); a, б - x100, в - x500

Увеличение содержания бора до 2,4·10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> приводит к увеличению светлой фазы, возникновению свирл-дефектов, повышению разнозернистости и резкому увеличению концентрации двойников (рис.11.).



Рис. 11. Микроструктура сплава  $Si_{0,85}Ge_{0,15}{:}B(2,4{\cdot}10^{19}\,\text{см}^{\text{-3}});$ а, б-х100; в - х500

Легирование бором с концентрацией до 1,2·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup> приводит к увеличению плотности дислокаций, формированию полосчатой структуры чередующихся плоскогранных зерен светлой и темной фазы, увеличению концентрации и толщины двойников (рис.12.).



Рис. 12. Микроструктура сплава Si\_{0,85}Ge\_{0,15}:B(1,2\cdot10^{20}\,\text{см}^{\text{-3}}); а, б – x100; в – x500

Увеличение концентрации бора до 1,8·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup> (рис. 13.) приводит к значительному увеличению темной фазы. При этом плотность двойников резко уменьшается, усиливается разнозерность светлой фазы, растет зерно темной фазы, плотность дислокаций увеличивается. В структуре светлой фазы наблюдаются неупорядоченное распределение двойников.



Рис. 13. Микроструктура сплава Si\_{0,85}Ge\_{0,15}:B(1,8\cdot10^{20}\,\text{см}^{\text{-3}}); а, б – x100; в – x500

Легирование мышьяком (3·10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>) уменьшает содержание светлой фазы, приводя к формированию зерен различной величины и формы, в матрице наблюдается понижение плотности двойников. Наблюдаются также цепочки дислокаций (рис. 14.).



Рис. 14. Микроструктура сплава Si\_{0,85}Ge\_{0,15}:As (3·10^{19} \, \text{см}^{\text{-3}}); а, б – x100; в – x500

Увеличение содержания мышьяка (3·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>) приводит к увеличению размеров зерен темной фазы, образованию границ раздела двойников и концентрации «свирл-дефектов» (рис.15.).



Рис. 15. Микроструктура сплава Si\_{0,85}Ge\_{0,15}:As (3  $\cdot 10^{20}$  см  $^{\cdot 3});$  а, б – x100; в – x500

# 2.2.2. Рентгеновское дифракционное и спектральное изучение структуры сплава Si-Ge

Для идентификации твердых растворов Si-Ge на основе кремния проведен рентгеноструктурный анализ. Результаты исследований представлены на рис. 16-18. Анализ рентгенограммы, представленной на рис. 16., показывает, кроме основных дифракционных максимумов, принадлежащих твердому раствору Si-Ge с ГЦК решеткой типа алмаза, в области углов 20-30° дополнительные дифракционные максимумы. При сравнении рентгенограммы, полученной в данной работе, с рентгенограммами, ранее полученными методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа в работах [10-12], дополнительные дифракционные максимумы идентифицированы как твердый раствор Si-Ge с ромбическим типом решетки.

t=850% T=1,5 vac	L		h	L	L	L	L			K.	_r_
t=580°C t=1,540c	L	Si <sub>ouxiii</sub>	si <sub>ouxm</sub>	Si <sub>oux</sub>		r	r	r_	in	h	k
t=560°C T=1.5um	L	Si <sub>ouxu</sub>				k	k	K.	r	k	ur
t = 200°C T= 540C	ls		m siouki	Ilsioux		K	k	×		X	i
t = 280°C τ=3 vac 	Js	Si <sub>oup</sub>		n sion		k	h	k		J	k
t = 280°C T = 1.540C	J	Si <sub>POME</sub>	Біоцки			h	h	r		k	ik
t = 280°C t = 1 vec	ľ	"Si <sub>POME</sub>	5 Si <sub>oliki</sub>	, [ <sup>10</sup>	(400)	(33))	(422)	1510 K	(440) 	(531) K	(620)
) <del></del> =	30	40	50	60	70	80.	90	100	i nic	5	20, spad



Рис. 16. Штрих-диаграмма Si(a), и дифрактограмма сплава Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub> (б)

На дифрактограмме сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>, легированного мышьяком (рис.17.) наблюдаются сильные линии, соответствующие отражениям от плоскостей (111), (220), (311), (400) и т.д., характерными для кристаллической решетки типа алмаза.



Рис. 17. Участок дифрактограммы сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>:As

Аналогичные дифрактограммы получены для исследуемого сплава Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>:В.



Рис. 18. Участок дифрактограммы сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>:В

Особенностями всех дифрактограмм является:

- смещение всех линий в сторону меньших углов, по сравнению с дифрактограммой чистого кремния;
- расщепление практически всех дифракционных максимумов на два или более компонент;
- величина расщепления Δθ возрастает по мере увеличения угла дифракции θ. На малых углах, для линий (111), (220) расщепление практически незаметно. Для линии (533), имеющей еще достаточно большую интенсивность, расщепление фиксируется на всех образцах (рис. 19.).



Рис.19. Участок дифракторгаммы сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>:As

Величина расщепления Δθ наименьшая для образца Si-Ge-B и составляет 0,1 град. Для образцов Si-Ge - 0,5 град, а для образца Si-Ge-As - 0,34 град.

Смещение линий по отношению к образцам чистого кремния свидетельствует об увеличении периода кристаллической решетки в сплавах. Это указывает на встраивание в решетку кремния атомов германия (замещение атомов кремния германием). Такое замещение, очевидно, должно приводить к увеличению межплоскостных расстояний т. к. атомы германия имеют больший радиус (0,133 нм у германия и 0,115 у кремния). Тоже относится и к ионным радиусам – 0,055 нм у Ge4+ и 0,04 нм Si4+. Более необычным фактом является расщепление дифракционных линий. Расщепление указывает на изменение типа кристаллической решетки, понижение ее симметрии.

Замена одного из атомов в решетке кремния атомом германия, что соответствует концентрации германия 12,5 ат. %), приводит к появлению на дифрактограммах сверхструктурных отражений. Самый интенсивный из них соответствует межплоскостному расстоянию d=0,242 нм и интенсивности 0,131 от максимальной. Максимальной интенсивностью обладает линия (111).

На реальных дифрактограммах сильные линии, соответствующие указанному d, не наблюдаются. На некоторых дифрактограммах присутствуют чрезвычайно слабые аномалии фона, которые возможно являются такими сверхструктурными отражениями, но их интенсивность менее 0.001 от максимальной.

Более реальной причиной расщепления линий может быть трансформация кубической решетки кремния вдоль одной из осей куба (появление тетрагональности). Образцу Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> соответствует степень тетрагональности с/а=1.0022, образцу Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>:В -с/а=1.0018, а образцу Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>:As -c/a=1.002.

Анализ профиля линий (533) для сплавов Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>, Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>:В, Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>:Аз позволяет выявить и провести расчет параметров кристаллической решетки двух твердых растворов Si-Ge, образующихся в исследуемых сплавах. Результаты расчета межплоскостных расстояний, параметров решеток твердых растворов Si-Ge, образующихся в исследуемых сплавах, приведены в таблице 4.

Результаты расчета межплоскостных расстояний, параметров решеток твердых растворов Si-Ge, образующихся в исследуемых сплавах

Таблица	4
---------	---

Сплавы		2Θ	d,	А	a, Å		
Si-Ge	$\Theta_1$	Θ2	$d_1$	$d_2$	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	
Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub>	137,26	-	0,8271	-	5,4224	-	
Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,</sub> 15:B	135,72	136,10	0,8338	0,8326	5,4676	5,4597	
Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,</sub> 15:As	135,52	135,85	0,8321	0,8312	5,4568	5,4506	

Изучено распределение компонентов (Si, Ge) и легирующих элементов (B, As) в сплавах  $Si_{0.85}Ge_{0.15}$ ,  $Si_{0.85}Ge_{0.15}$ :B,  $Si_{0.85}Ge_{0.15}$ :As (рис.20.,a,б и табл.5-7).





Рис. 20. Распределение компонентов (Si, Ge) и легирующих элементов в сплаве  $Si_{0.85}Ge_{0.15}$ :В

												гаол	ица э
Элемент		Точки распределения элементов											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Si	86.2	87.3	82.8	83.1	80.9	84.8	86.7	88.2	82.5	82.6	85.1	87.3	86.2
Ge	13.9	12.8	17.2	16.9	19.1	15.2	13.4	11.8	17.5	17.4	14.9	12.7	13.9

Распределение элементов между фазами и структурными составляющими в сплаве Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> в головной части слитка

Распределение элементов между фазами и структурными составляющими в сплаве Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> в донной части слитка Таблица 6

													таол	лца О
Элемент		Точки распределения элементов												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Si	89,6	86,0	74,8	73,6	73,3	87,9	80,2	78,1	95,4	86,4	84,0	90,6	75,7	76,3
Ge	10,5	14,0	25,2	26,4	26,8	12,2	19,8	21,9	4,71	13,6	16,0	9,5	24,4	23,8

Состав твердых растворов, образующихся в сплавах  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$  и  $Si_{0.85}Ge_{0,15}{:}B$ 

сплав	I твердыі	й раствор	II тверды	ΔGe, %	
	Si, %	Ge, %	Si, %	Ge, %	
Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub>	87,0	13,0	83,0	17,0	4,0
головная часть					
Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub>	87,4	12,6	80,6	19,4	6,8
донная часть					
Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> B	87,8	12,2	83,9	16,1	3,9

Установлено, что в исследуемых сплавах наблюдаются два твердых раствора Si(Ge) с различной концентрацией кремния и германия. Применяемая статистическая обработка данных локального рентгеноспектрального анализа методом поинтервальных сверток данных, имитирующих функцию распределения [73] заключается в следующем: диапазон изменения исследуемого признака разбивали на п равных интервалов и подсчитывали число случаев в каждом интервале. Применяемая методика позволила учесть, наглядно представить и выявить два твердых раствора в сплавах Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> и Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>:В (рис. 21. и 22.).

Таблица 7



Рис.21. Свертки распределения германия по сечению слитка сплава Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>

а – распределение германия в головной части;

б – распределение германия в донной части;



Рис. 22. Свертки распределения германия по сечению слитка сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>B

Анализ рис. 21 и 22 свидетельствует о том, что в сплаве Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> образуется примерно равное количество I и II твердых растворов (50/50) с различной концентрацией кремния и германия. В головной части слитка разность содержания германия в твердых растворах I и II ( $\Delta$ Ge, %) составляет  $\approx$ 4%, а в донной части слитка  $\Delta$ Ge $\approx$ 6%. Легирование бором приводит к увеличению количества I твердого раствора  $\approx$  в 2 раза, и уменьшению количества II твердого раствора,  $\Delta$ Ge для этого же сплава составляет  $\approx$ 4%. Следовательно, легирование бором приводит к уменьшению фазовой и химической неоднородности сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>. аналогичные результаты наблюдаются и при легировании мышьяком.

# 2.2.3. Микротвердость поликристаллических сплавов Si-Ge

Определены значения микротвердости отдельных структурных составляющих исследуемых сплавов с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 20 г. На рис. 23. приведены средние значения микротвердости матрицы, X-фазы, «свирл-дефектов», двойников и дислокаций в сплавах Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> и Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>B. Сопоставление полученных данных свидетельствует, что легирование бором повышает микротвердость как матрицы, так и Х-фазы, что обусловлено растворимостью бора в твердых растворах Si-Ge по типу замещения и развитием при этом в кристаллической решетке твердого раствора напряжений сжатия. В тоже время мышьяк практически не влияет на микротвердость этих составляющих структуры. Увеличение в исследуемых сплавах содержания легирующих элементов (бор, мышьяк) приводит к повышению микротвердости дефектных областей (дислокаций и двойников), что подтверждает данные о неравномерном распределении легирующих элементов в структуре сплавов, и, как следствие – развитие напряжений, вызывающих возникновение дефектов кристаллической решетки.





Рис. 23. Средние значения микротвердости структурных составляющих сплавов  $Si_{0.85}Ge_{0.15}$  (a) и  $Si_{0.85}Ge_{0.15}$ :В

Из рис. 23. видно, что значение микротвердости отдельных областей сплавов Si-Ge сильно не различаются друг от друга. Наличие относительно больших значений микротвердости в местах скопления дефектов может быть связано со взаимной блокировкой отдельных дефектов в узлах их пересечения. Отжиг в вакууме при 850°C в течении 5 ч. вызывает слабое увеличение микротвердости сплавов Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>, Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>:B, Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>:As.



Рис. 24. Микротвердость исследуемых сплавов после термической обработки

## 2.2.4. Неупругие свойства поликристаллических сплавов Si-Ge

# 2.2.4.1. Спектры внутреннего трения и модуля сдвига нелегированного сплава Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>

Исследуемый образец характеризуется относительно небольшой концентрацией носителей заряда-доноров ~ $10^{14}$ см<sup>-3</sup>. Поэтому сведено к минимуму влияние электроннов проводимости на его физико-механические характеристики. В их специфическом изменении решающее значение имеет наличие разнообразных структурных дефектов и высокое содержание германия. Оба фактора обуславливают образование больших неоднородно распределенных полей упругих деформаций в кристаллической решетке сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>.

Развитая поликристаллическая структура, повышенная концентрация структурных дефектов и источников локализованных деформаций атомов германия создают условия для возникновения богатого максимумами температурного спектра внутреннего трения. В действительности в спектре внутреннего трения на частоте 0,8 Гц обнаруживаются широкие взаимоналоженные максимумы при температурах 110, 400, 510, 615 и 720°С (рис.25. 1'). В области температур 20-350°С наблюдается слабый фон внутреннего трения, сопровож-

даемый практически независящим от температуры модулем сдвига. Первый максимум имеет уширение и небольшую интенсивность. Вплоть до высоких значений (~ $5 \cdot 10^{-3}$ ) его высота не зависит от амплитуды деформаций. Этот максимум характеризуется энергией активации, равной 0,90 эВ и частотным факторам  $5 \cdot 10^{14}$  сек<sup>-1</sup>.



Рис.25. Спектры внутреннего трения (1,2,3) и модуля сдвига (1') сплава  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ . 1, 1'- исходное состояние; 2 - отжиг 850°С, 5ч.; 3 - циклическая деформация при 600°С, N=200.

Другой особенностью спектра внутреннего трения является наличие амплитудной зависимости критической температуры начала экспоненциального фона и максимумов внутреннего трения в области температур 400-900°С. Последнее обстоятельство согласно теоритическим моделям неупругости обуславливается движением различных дефектов дислокационного происхождения.

Релаксационные процессы рассеяния энергии механических колебаний, наблюдаемые при 400, 510, 615 и 720°С характеризуются значениями энергии активации, равными 1,55; 1,70; 1,88 и 2.15 эВ. Указанным релаксационным процессам соответствуют следующие величины частотного фактора:  $3 \cdot 10^{14}$ ,  $6 \cdot 10^{13}$ ,  $5 \cdot 10^{12}$  и  $4 \cdot 10^{11}$  сек<sup>-1</sup>. Повышенные значения частотных факторов являются

свидетельством наличия сильной локализации дефектов структуры, ответственных за релаксационные рассеяния крутильных колебаний.

При циклическом воздействий образуются новые вакансий и дислокаций на поверхности образца. Одновременно происходит отрыв значительной части имеющихся дислокаций от примесных атмосфер. В результате этого дислокаций становятся более подвижными и в процессе миграции в поле напряжений преодолевают пониженные потенциальные барьеры, образованные в реальной структуре образца при никлической деформации.

В исходном образце наблюдается сложный характер температурного спектра модуля сдвига (рис. 25. 1'). Обращает на себя внимание тот факт, что температуры наблюдаемых особенностей на кривой модуля сдвига совпадают с температуры наблюдаемых особенностей на кривой модуля сдвига совпадают с температуры бо0°С на кривой модуля сдвига обнаруживаются ступеньки насыщения и приращения модуля сдвига. Такое аномальное изменение модуля сдвига связано с одновременным проявлением нескольких релаксационных и гистерезисных процессов. В данном интервале температур точечные дефекты обладают достаточной диффузионной активностью. Они перемещаются в направление дислокаций, оторвавшихся от примесных атмосфер и закрепляют их в новых положениях. Такого рода изменение дислокационной структуры может быть основной причиной динамического механического упрочнения, обнаруживаемого в виде ступеньчатого возрастания модуля сдвига в интервале температур 400-850°С.

Отжиг в вакууме при 850°С в течении 5 ч. устраняет большинство термически нестабильных дефектов, преимущественно распределенных в поверхностных слоях, обуславливает диффузионное насыщение примесных атмосфер вокруг различных дислокаций и сильно ограничивает их подвижность. В результате отжига уменьшается концентрация дефектов и интенсивность внутреннего трения при 450-800°С. В отожженном образце наблюдается слабая температурная зависимость фона в широком интервале температур.

В последнее время появились работы [72,74], утверждающие о возможности образования фазового превращения в структуре монокристаллического кремния. Процесс ярко выражается в монокристалах с минимальной концентрацией дислокаций и атомов примесей.

Отжиг в вакууме 10<sup>-3</sup>Па при 850°С в течении 5ч подавляет максимум около 100°С, почти на один порядок уменьшает интенсивность остальных макси-

63

мумов, увеличивает до 800°С критическую температуру начала экспоненциального фона внутреннего трения. При этом расширяется область амплитудно-независимого затухания колебаний вплоть до относительной деформации ~  $5 \cdot 10^{-4}$ . Такого рода трансформация спектра внутреннего трения происходит вследствие понижения концентрации подвижных дислокаций в объемной части образца. Указанные структурные изменения не оказывают влияния на наклон кривой Q<sup>-1</sup>(T) в области температур ≥800°С. Предполагается, что отжиг не изменяет основной механизм, ответственный за экспоненциальное увеличение внутреннего трения в области высоких значений температур.

Циклическая деформация при 600°С (число циклов 200, амплитуда деформации-5.10<sup>-4</sup>) изменяет концентрацию и распределение структурных дефектов. Соответственно в температурном спектре внутреннего трения обнаруживаются резкое увеличение интенсивности и расщепление на несколько составляющих широкого максимума в области 450-500°С. В результате деформации приблизительно на 30°С уменьшается критическая температура, при которой начинается резкая экспоненциальная температурная зависимость фона внутреннего трения. Циклическая деформация практически не влияет на интенсивность рассеяния колебательной энергии в интервале температур от комнатной до 300°С. Отсутсвие амплитудной зависимости процесса рассеяния энергии колебаний и модуля сдвига дают основание предполагать, что неупругое поведение сплава Si-Ge в области температур 200-300°С связано с дефектами недислокационного происхождения. Ими могут быть изолированные вакансии и комплексы атом примеси-вакансия. Такие точечные дефекты, стабильны до 400-450°С [25].

Наблюдаемые спектры внутреннего трения и динамического модуля сдвига в поликристаллическом сплаве Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> отображают сложное строение структуры, в которой наблюдается разнозеренное строение матрицы, области с разным содержанием германия, а также включения новой Х-фазы.

Анализ спектров внутреннего трения показывает, что вышеперечисленные особенности структуры сплава Si-Ge термически стабильны. Отжиг при 850°C в течении 5 ч. весьма слабо влияет на их энергетические и силовые характеристики, что отражено в изменении активационных параметров процессов релаксационного рассеяния энергии крутильных колебаний.

64

# 2.2.4.2. Спектры внутреннего трения и модуля сдвига сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>, легированного бором

Структура объемных поликристаллических сплавов кремний-германий на основе кремния, легированного бором находится в деформированном состоянии из-за действия внутренних напряжений, связанных с неоднородным распределением легирующих атомов бора и технологических примесей. Эти напряжения релаксируют при образовании дислокационной структуры, в которой обнаруживаются отдельные двойники и их пакеты, области локализованного сдвига и дисперсные включения. На структурно-чувствительные свойства значительное влияние могут оказать границы раздела областей с разным содержанием германия. Сложный характер взаимодействия дислокаций различного типа между собой и с другими дефектами определяет особенности структурно-чувствительных свойств, в том числе динамического модуля сдвига и спектра внутреннего трения сплава Si<sub>0.83</sub>Ge<sub>0.15</sub>, в широком интервале температур.

Исследуемые образцы содержат бор до концентрации  $\approx 1.10^{17}$ см<sup>-3</sup> и  $1.10^{19}$ см<sup>-3</sup>. Это дает возможность экспериментально исследовать влияние концентрации бора на физико-механические характеристики сплавов Si-Ge. На кривой температурной зависимости внутреннего трения образца Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>, легированного бором с концентрацией  $1.10^{17}$ см<sup>-3</sup> на частоте крутильных колебаний  $\sim 0.9$  Гц обнаруживаются максимумы вблизи температур 180, 425, 520, 640, и 750°C (рис.26.)



Рис.26. Спектры внутреннего трения (1,2) и модуля сдвига (1', 2') сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>:В 1,1'- концентрация бора  $1\cdot 10^{17}$ см<sup>-3</sup>; 2,2'- концентрация бора  $1\cdot 10^{19}$ см<sup>-3</sup>

Выше температуры 800°С наблюдается резкое возрастание фонового внутреннего трения. Выделение из фона отдельных максимумов затруднительно изза их сильного перекрывания в относительно небольшой области температур, что приводит к искажению и уширению максимумов. Образованная ими полоса характеризуется высокой относительной интенсивностью внутреннего трения. Оно связано с существованием сильно искаженной, деформированной реальной структуры сплава, набором подвижности разнообразных дефектов дислокационного происхождения.

Температурный спектр внутреннего трения термически нестабилен. Поэтому для установления релаксационной природы отдельных максимумов необходимо его измерение на другом, исходном образце идентичного состава. На повышенной до 5,6 Гц частоте колебаний все максимумы перемещаются в направлении высоких температур. При этом их интенсивности уменьшаются почти на 10-15%. В формировании спектра внутреннего трения ответственны релаксационные и гистерезисные процессы рассеяния колебаний. Наличие последних подтверждается резкой амплитудной зависимостью затухания при амплитудах знакопеременной деформации >5·10<sup>-5</sup>. В области амплитудных значений деформации  $5 \cdot 10^{-5}$ .-1·10<sup>-3</sup> изменение интенсивности рассеяния энергии колебаний носит обратимый характер.

Расчеты по частотному сдвигу дали следующие значения энергии активации для указанных максимумов внутреннего трения: 1.05, 1.3, 1.40, 1.65 и 2.10 эВ. Соответствующие значения частотного фактора равны:  $1 \cdot 10^{14}$ ,  $8 \cdot 10^{13}$ ,  $4 \cdot 10^{13}$ ,  $5 \cdot 10^{12}$ ,  $2 \cdot 10^{11}$  сек<sup>-1</sup>. В координатах  $l n Q^{-1} - 1/T$  высокотемпературный фон описывается прямой линией, что указывает на экспоненциальный характер его изменения в зависимости от обратной абсолютной температуры. Оценка по величине наклона прямой дает величину энергии активации 1,0эВ для фона внутреннего трения исходного образца в интервале 800-900К. Ее относительно высокое значение обусловлено возрастанием роли вакансий в релаксационном внутреннего трения плоских дефектов типа границ раздела зерен блоков и двойников. Значение критической температуры начала фона внутреннего трения плоских пературы начала фона внутреннего трения плоских спектра перемещается на 15-20°C в сторону высоких температур. Оно более отчетливо обнаруживается после отжига при 850°C в

течении 0,5ч. В результате отжига резко уменьшается интенсивность релаксационных максимумов и фона внутреннего трения.

Такой характера изменения интенсивности спектра обусловлен блокированием колеблющихся дефектов, а также уменьшением концентрации точечных дефектов вследствие отжига. После отжига на 15%-ов увеличиваются значения энергии активации максимумов внутреннего трения. Наиболее заметно увеличение активационных характеристик максимума в области 780°С. Энергия активации процесса возрастает до 2,2эВ, а частотный фактор имеет значение  $5 \cdot 10^{-11}$  сек<sup>-1</sup>. При отжиге устраняются центры релаксации, ответственные за появление максимума. Вблизи комнатной температуры заметно понижается также концентрация дефектов, ответственных за релаксационное рассеяние энергии колебаний в окресности 425°С. В области комнатной температуры затухание колебаний носит амплитудно-независимый характер, вплоть до амплитудной деформации ~1·10<sup>-3</sup>, что свидетельствует об участии в релаксации дефектов, не имеющих дислокационное происхождение.

В исходном образце в области температур 400-800°С динамический модуль сдвига характеризуется заметной температурной зависимостью (рис.26,1'). Его наибольшее понижение наблюдается в области 500-800°С, где внутреннее трение характеризуется повышенной интенсивностью. Понижение модуля сдвига обуславливается несколькими взаимоналоженными процессами. В результате на релаксационное перераспределение дефектов накладываются другие процессы, в частности отрыв дислокаций от слабых центров закрепления, приводящий к динамическому разупрочнению образца. Раскрепление дислокации может быть также обусловлено увеличением растворимости бора с ростом температуры, что приводит к обеднению примесной атмосферы различных дислокаций. Другие процессы, связанные с миграцией примесных атомов в направление дислокаций, могут ограничивать их движение и вызвать динамическое механическое упрочнение структуры сплава Si-Ge. Такого характера сложные процессы перестройки дефектов является причиной скачкообразного изменения модуля сдвига в области температур от 400 до 850°С. Следовательно в реальной структуре сплава Si-Ge, легированного бором до умеренной концентрации (~1·10<sup>17</sup>см<sup>-3</sup>) одновременно протекают процессы динамического разупрочнения и упрочнения, т.е. процессы

разблокирования и блокирования различных дефектов дислокационного присхождения.

В исходном состоянии абсолютная величина модуля сдвига сплава Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub> легированного бором с концентрацией 1.10<sup>17</sup>см<sup>-3</sup> составляет 4500 кГ/мм<sup>2</sup>. После отжига при 850°С, в течении 0.5 ч. его значение возрастает до 46500 кГ/мм<sup>2</sup>. Последующая циклическая деформация при комнатной температуре (амплитуда деформации  $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ ) практически не влияет на модуль сдвига. После циклической деформации при 450°С (число циклов-200, амплитуда деформации 5.10<sup>-3</sup>) значение модуля сдвига при комнатной температуре понижается до 4100 кГ/мм<sup>2</sup>. Выдержка образца в течении 20 ч. при этой температуре не изменяет величину модуля сдвига. Следовательно в этом состоянии диффузионное перераспределение примесных атомов и вакансии, приводящее к закреплению дислокаций, отсутствует. Эффективное закрепление дислокаций точечными дефектами происходит в процессе отжига при 600°С, в 1ч. циклически деформированного образца. Сплав Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>, течении легированный бором до концентрации 1·10<sup>19</sup>см<sup>-3</sup> характеризуется высоким фоном внутреннего трения и максимумами при температурах 100, 410, 500, 615 и 730°С (рис.26. 2'). При температурах максимумов наблюдаются дефекты модуля сдвига. Вблизи температур 615 и 730°С совместно с дефектами модуля сдвига появляются его прирашения, сведетельствующее о динамическом упрочнении структуры в процессе непрерванного нагрева. По сравнению со спектром сплава Si-Ge с низкой концентрацией бора, в сплаве с концентрацией бора ~10<sup>19</sup>см<sup>-3</sup> максимумы перемещены в сторону низких температур на 10-15°С. Соответсвенно они характеризуются пониженными значениями энергии активации в среднем на 15-20%. Очевидно высокое содержание бора в решетке Si-Ge облегчает зарождение и миграцию перегибов на краевых и винтовых дислокациях и других дефектов (вакансий, атомы примесей). Оно отображается в уменьшении критической температуры начала экспоненциального фона рассеяния энергии колебаний и критической амплитудной деформации, при которой модуль сдвига и внутреннее трение становятся зависимыми от аплитуды колебательной деформации.

Отжиг при 850°С, в течении 0,5ч. сильно понижает интенсивность релаксационных процессов в области 400-730°С, практически подавляет максимум при 100°С. Наблюдается также смещение осталных максимумов на 10-25°С в сторону высоких температур. Одновременно уменьшается глубина спада и приросты модуля сдвига при критических температурах. Предполагается, что при отжиге происходит обогащение атмосферы точечных дефектов, приводящее к закреплению сегментов и перегибов на дислокациях.

Циклическая деформация при 490°С (амплитуда деформации ~5·10<sup>-3</sup>,число циклов - 200) вызывает термомеханический отрыв дислокаций от точек закрепления и их смещение в плоскости скольжения. Часть освобожденных дислокаций закрепляется в новых точках, а другая часть под действием внешнего напряжения движется, преодолевая сопротивление потенциального рельефа криталлической решетки. В таком состоянии для перемещения дислокаций затрачивается относительно меньшая энергия, что отражается в уменьшении энергии активации релаксационных процесов деформированного сплава Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>:В.

Сравнительный анализ показывает, что при низком уровне легирования акцепторные примеси бора оказывают тормозящее влияние на образование и перемещение различных дислокаций. В области, свободной от дислокаций в местах расположения атомов бора возникают локализованные деформаций сжатия. Оно ведет к локальному возрастанию сил межатомных взаимодействий. локальное Результатом такого рода изменений является увеличение потенциального барьера при движении дислокации. Этим объясняется возрастание активационных характеристик максимумов релаксационного внутреннего трения и абсолютной величины модуля сдвига сплава Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>, слаболегированного бором.

Повышением концентрации бора до 1·10<sup>19</sup>см<sup>-3</sup> происходит заполнение одномерной дислокационной зоны носителями тока - дырками. Оно ослабляет электрическое торможение дислокаций, в результате которого увеличевается подвижность последних и соответственно, понижается величина модуля сдвига.

Таким образом можно сделать заключение, что при низких концентрациях бор упрочняет, а при высоких концентрациях порядка  $1 \cdot 10^{-19}$  см<sup>-3</sup> разупрочняет кристаллическую структуру сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>. Это обстоятельство имеет важное значение для управления механическими и пластическими свойствами сплавов Si-Ge.

69

# 2.2.4.3. Спектры внутреннего трения и модуля сдвига сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>, легированного мышьяком

Легирование сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> мышьяком обуславливает возникновение локальных областей деформации растяжения вблизи атомов мышьяка и образование примесной атмосферы вокруг различных дислокаций. Первое обстоятельство ведет к локальному ослаблению сил межатомных взаимодействий, а второй фактор – к торможению дислокации и как следствие к упрочнению материала. При высоких концентрациях ближе 1·10<sup>19</sup>см<sup>-3</sup> значительное ослабляющее влияние оказывает электронная подсистема в зоне проводимости. Свободные электроны заполняют одномерную дислокационную зону, что приводит к освобождению дислокаций от электрических сил сцепления с кристаллической решеткой. Эти особенности отчётливо отображаются в температурных спектрах структурно-чувствительных физикомеханических характеристик динамического модуля сдвига и внутреннего трения.

Ниже приводятся результаты изучения внутреннего трения и модуля сдвига поликристаллического сплава  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ , сильнолегированного мышьяком (~1·10<sup>19</sup>см<sup>-3</sup>). Поликристаллический образец сплава  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ , легированного мышьяком, характеризуется п-типом проводимости. Средняя плотность дислокаций в относительно крупных кристаллах ~5·10<sup>4</sup>см<sup>-2</sup>.

Измерение ВТ и модуля сдвига проводили в диапазонах частоты крутильных колебаний 0,5-5 Гц, температуры 20-850°С и относительной колебательной деформации от 5·10<sup>-5</sup> и до 5·10<sup>-3</sup>. Абсолютное значение модуля сдвига определяли из известного соотношения  $G = G_0 \frac{f^2}{f_0^2}$ , где G<sub>0</sub> и f<sub>0</sub> – модуль сдвига и частота колебаний эталонного образца (ванадий электролитический), G и f – модуль сдвига и частота колебаний исследуемого образца. Точность опреледеления составляет ~5%. Активационные характеристики И интенсивность релаксационного ВТ определяли по стандартной методике [1]. В температурном спектре BT на частоте крутильных колебаний 0,8 Гц наблюдаются максимумы при температурах 110, 410, 500, 630 и 720°С (рис.27.1 '). Они наложены на фон ВТ, которое имеет повышенную интенсивность в области 400-850°С. Максимум при 110°С характеризуется большим уширением.



Рис.27. Спектры внутреннего трения (1,2) и модуля сдвига (1',2') поликристаллического сплава  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ : As 1,1'- исходное состояние 2,2'- отожженное при 850°С, 10ч.

Это сведетельствует о существовании широкого спектра релаксации элементарных актов миграции дефектов в поле знакопеременного напряжения. Близкое расположение в температурном спектре и физическое уширение сильно искажают форму отдельных максимумов внутреннего трения.

Выше критической величины относительной колебательной деформации, равной  $5 \cdot 10^{-5}$  в области 400-850°С проявляется амплитудная зависимость интенсивности ВТ. В этом интервале температур проявляются процессы диссипации энергии колебаний гистерезисного происхождения. Оно обнаруживается в понижении интенсивности максимумов ВТ в случае повышения частоты колебаний до 5,5 Гц ( рис.27.2'). Температуры максимумов изменяютя с изменением частоты колебаний образца. Это показывает их релаксационное происхождение.

Расчеты энергии активации методом частотного сдвига релаксационных максимумов показывают низкие значения по сравнению с нелегированным сплавом. Соответствующие частотные факторы также понижаются. Для максимума около  $110^{\circ}$ С значение частотного фактора близко к величине  $5 \cdot 10^{13}$ с<sup>-1</sup>, что сведетельствует о высокой степени локализации дефектов, движение которых обуславливает релаксационное рассеяние механических колебаний. Остальные, более интенсивные максимумы, проявляющие амплитудную зависимость, имеют значительно пониженные частотные факторы. Максимумы

наблюдаемые при 410, 500, 630 и 720°С характеризуются значениями энергии активации – 1,60, 1,70, 1,80 и 1, 95 эВ, а также часотного фактора  $7 \cdot 10^{12}$ ,  $5 \cdot 10^{12}$ , 2·10<sup>12</sup> и 8·10<sup>11</sup> сек<sup>-1</sup> соответственно. Модуль сдвига исхдного и отожженного образцов имеет значения: 4500 и 4700кГ/мм<sup>2</sup> соответственно. Отмеченные особенности характерны для процессов, связанных с движением протяженных дефектов дислокационного происхождения. Они обнаруживают также термическую нестабильность. Их интенсивность при кратковременных выдержках вблизи критических температур максимумов сильно понижается. Кратковременный отжиг при температурах максимумов стимулирует диффузию примесей к дисслокациям и обогащает атмосферу точечных дефектов вокруг дислокаций. Такая перестройка примесей вблизи ядер дислокаций в состоянии ограничить подвижность последних и, соответственно, понизить интенсивность релаксационных процессов деформационного характера. В отожженном состоянии на 15-20% увелииеваются значения энергии активации релаксационных процессов в области 400-800°С. Это сведетельствует об усилении торможения сегментов и перегибов на дислокациях, участвующих в процессах релаксации.

На кривой температурной зависимости динамического модуля сдвига наблюдаются провалы в области максимумов ВТ (рис. 27.2'). В окрестности 400°С наблюдается относительно большой дефект модуля сдвига. При температурах других максимумов ВТ дефекты модуля сдвига имеют малые величины.

Отжиг в вакууме ~10<sup>-3</sup> Па при 850°С в течении 0,5 ч уменьшает фон ВТ в интервале 20-800°С, полностью подавляет максимум в окрестности 110°С и значительно понижает интенсивность остальных релаксационных максимумов (рис. 27.2′). После отжига образца температурный спектр ВТ проявляет термическую стабильность по сравнению с исходным спектром. Его изменение при повторном измерении в ходе неперерывного нагрева практически не обнаруживается. Отжиг также повышает критическую амплитуду колебательной деформации, при которой интенсивности максимумов ВТ становятся зависящими от амплитуды колебаний.

Дальнейший отжиг в вакууме при 850°С в течение 1 ч почти полностью устраняет температурную зависимость фона ВТ, вплоть до 800°С. В этом состоянии спектр ВТ не меняется в процессе измерения в цикле нагрева-охлаж-
дения. Очевидно, что повышение его термической стабильности обуславливается отжигом поверхностных дефектов, а также блокированием дислокаций вследствие обогащения их примесных атмосфер. В этом состоянии дальнейшее увеличение энергии активации релаксационного ВТ не происходит.

Циклическая деформация (число циклов 200) при высокой амплитудной относительной деформации ~5·10<sup>-3</sup> около температуры 600°С вызывает восстановление температурного фона ВТ, резкое увеличение интенсивности и ширины деформационных максимумов, наблюдаемых при температурах 380, 500 и 620°С. Максимумы ВТ после деформации оказываются смещенными в сторону низких температур на 10-15°С. После циклической деформации спектр ВТ обнаруживает повышенную термическую нестабильность. При его повторном измерении в процессе непрерывного нагрева наблюдается уменьшение почти на 50% интенсивности ВТ в области 400-850°С. Однако оно не сопровождается полным исчезновением температурной зависимости фонового рассеяния колебательной энергии образца. При циклической деформации происходит отрыв сегментов дислокаций от слабых центров закрекпления. В новом положении дислокаций приобретают большую свободу миграции за счет образования удлиненных сегментов на дислокациях. Деформация при повышенной амплитуде колебаний может стимулировать зарождение новых дислокаций непосредственно на поверхности и их продвижение в глубину образца. Таким образом возможно возникновение дислокационной структуры с разбавленной атмосферой точечных дефектов.

Описанные возможные изменения реальной дислокационной структруры могут привести к локальному ослаблению сил межатомных взаимодействий. В действительности, на кривой температурной зависимости относительной величины модуля сдвига после циклической деформации обнаруживается заметное понижение модуля сдвига в интервале 400-850°С. Его дополнительное уменьшение имеет место при температурах максимумов ВТ. В интервале 400-850°С модуль сдвига нелинейно уменьшается. По-видимому, выше критической точки 400°С понижение модуля сдвига, преимущественно, определяется ослаблением ковалентных междуатомных сил под давлением свободных носителей тока, образованных вследствие термической ионизации атомов кремния и германия. К изменению состояния структуры образца чувствительно значение абсолютного модуля сдвига. Оно в исходном состоянии образца Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>:As составляет 4600кГ/мм<sup>2</sup>. Отжиг при 850°С в течение 1 ч усиливает закрепление дислокаций точечными дефектами, снижает уровень неоднородных термических напряжений в объеме образца, ведет к уменьшению концентраций вакансий. Эти изменения обуславливают возрастание модуля сдвига до 4750кГ/мм<sup>2</sup>.

Последующая высокоамплитудная циклическая деформация (~5·10<sup>-3</sup>) при 650°С (число циклов деформации – 250) вызывает образование свежих дислокаций, а также отрыв сегментов на существующих закрепленных дислокациях. В этом состоянии абсолютное значение модуля сдвига понижается до 4400кГ/мм<sup>2</sup>. Отмеченные изменения модуля сдвига характерны для твердых тел, содержащих дислокаций [12].

Следует отметить, что циклическая деформация, приводящая к радикальному изменению спектра ВТ отожженного образца, не восстанавливает максимум в области 110°С, т.е. при деформации кручением не образуются дефекты, ответственные за этот релаксационный процесс. Можно предположить, что деформация не сопровождается образованием вакансий и их комплексов в оъеме образца. Это обсоятельство, а также величина энергии активации ~0,9эВ, близкая к энергии миграция вакансии в кристаллической решетке кремния, дают основание релаксационный процесс в окрестности 110°С отнести к процессу миграции вакансий под воздействием внешнего знакопеременного напряжения. Это предположение подтверждается также отсутствием амплитудной зависимости интенсивности максимума ВТ.

Этим также обуславливается понижение активационных характеристик дислокаций в сплаве Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>, легированного донорной примесью мышьяком.

Сложное содержание температурного спектра ВТ в исследуемом поликристаллическом сплаве  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$  обусловлено наличием дислокаций, что характерно для структуры материалов на основе кремния [76]. Активационные характеристики максимумов внутреннего трения в сплаве  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$  сходны с аналогичными характеристиками неупругих свойств в монокристаллическом кремнии n- и p- типа проводимости [13]. На основании сравнительного анализа полученных экспериментальных результатов и литературных источников предполагается, что наблюдаемые в сплаве  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ :Аs релаксационные максимумы ВТ и дефекты модуля сдвига при температурах 410 и 720°С обусловлены движением единичного и двойного перегибов на 60-градусных краевых дислокациях соответственно. Релаксационное рассеяние колебательной энергии при температурах 500 и 630°C связано с зарождением единичного и двойного перегибов на винтовых дислокациях.

Наблюдаемое понижение активационных характеристик дислокационных максимумов ВТ в сплаве Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>, легированном мышьяком, видимо, обуславливается локальным растяжением кристаллической решетки вблизи атома мышьяка, характеризуемого относительно большим атомным радиусом (~1,18А). Свободные носители тока – электроны уменьшают электронную составляющую энергии торможения различных дислокаций (в большей степени краевых дислокаций), что уменьшает энергетический барьер Пайерлся для активации движения дислокаций.

## 2.2.5. Исследование амплитудой зависимости модуля сдвига и внутреннего трения в сплавах Si-Ge.

Измерение частоты и декремента затухания упругих колебаний в широком интервале колебательной деформации дает ценную информацию о внутреннем трении и микропластической деформации твердых тел, в частности массивных кристаллов кремний-германий. Данные о микропластичности получаются при измерениях механических модулей и декремента упругих колебаний в области больших деформаций. В этом случае в материале образца возникает нелинейное, амплитудозависимое изменение частоты колебаний и интенсивности внутреннего трения. К сожалению в этом аспекте сплавы кремний-германий мало исследованы. Практически отсутствует анализ различных микроструктурных механизмов амплитудной зависимости внутреннего трения (АЗВТ) и динамических модулей упругости в широком интервале температур и амплитуд колебательной деформации в сплавах Si-Ge в исходном состоянии и после различных термомеханических обработок. Чтобы получить более ясное представление о микромеханизмах АЗВТ и динамике дефектов в сплавах системы Si-Ge, было предпринято исследование АЗВТ и модуля сдвига при крутильных колебаниях массивных кристаллов Si-Ge в широком интервале амплитуд колебательной деформации.

Тонкие стержни с размерами  $0,5 \times 0,5 \times (10-15)$  мм<sup>3</sup> вырезали из слитка нелегированного сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> алмазным диском. После снятия поврежденного слоя в полирующем растворе образец закрепляли огнеупорным клеем на основе каолина на вертикальной оси крутильного маятника. Измерительная установка позволяет измерить ВТ и частоту крутильных колебаний при относительных амплитудах колебательной деформации от 5·10<sup>-5</sup> до 1·10<sup>-2</sup>. В этой области амплитуд деформации при различных фиксированных температурах в сплавах Si-Ge могут проявляться микропластические и усталостные явления.

На рис. 28. представлены зависимости внутреннего трения и относительной величины модуля сдвига сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> от амплитуды колебательной деформации, при комнатной температуре. Кривая A3BT показывает трехстадийное изменение.



Рис.28. Амплитудная зависимость относительной величины модуля сдвига (а) и внутреннего трения (б) сплава  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ . T=20°C

На первой стадии, соответствующей интервалу 5·10<sup>-5</sup>- 2·10<sup>-4</sup>. колебательной деформации, ВТ незначительно увеличивается, а динамический модуль сдвига практически не изменяется. В области амплитуд колебательной деформации 2·10<sup>-4</sup> - 3·10<sup>-3</sup> ВТ линейно возрастает и модуль сдвига понижается приблизительно линейно в зависимости от амплитуды колебаний.

В области амплитуд деформации от 5·10<sup>-5</sup> до 3·10<sup>-4</sup> изменение ВТ и модуля сдвига полностью обратимы. В цикле возрастания-убывания амплитудной деформации появляется замкнутая петля гистерезиса ВТ и модуля сдвига. Найбольшее гистеризисное расхождение указанных характеристик наблюдаются при амплитудах 8·10<sup>-4</sup> - 1·10<sup>-3</sup>.

При амплитудах деформации больших 3·10<sup>-3</sup> начинается резкое нелинейное возрастание внутреннего трения и понижение модуля сдвига. В цикле возрастания-убывания амплитудной колебательной деформации образуется разомкнутая петля гистерезиса ВТ. Соответственно, при низких амплитудных деформациях фиксируется явное пониженное значение модуля сдвига.

Такого рода изменения A3BT или модуля сдвига свидетельствует о проявлении необратимых изменений в дислокационной структуре исследуемого сплава. Можно предполагать, что в области комнатной температуры в кристаллах сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> при амплитудных значениях колебательной деформации 3·10<sup>-3</sup> начинается микропластическая деформация.

Циклическая деформация при амплитудах колебательной деформации  $\approx 5 \cdot 10^{-3}$  (число циклов 200, температура деформации-комнатная) вызывает повышение фона внутреннего трения в области малых амплитуд колебаний (5 $\cdot 10^{-5}$  -  $3 \cdot 10^{-4}$ ). Однако, при этом сохраняется прежний характер его незначительного увеличения. При росте амплитуды колебаний до  $1 \cdot 10^{-4}$  уменьшается первая критическая амплитуда колебательной деформации, при которой начинается линейное возрастание ВТ с повышенной скоростью. Заметно понижается также вторая критическая амплитуда колебательной деформации, при которой возникает микропластическая деформация сплава. В деформированном образце обратимое гистерезисное изменение ВТ и модуля сдвига вновь наблюдается при амплитудах колебательной деформации, непревосходящих  $\varepsilon_{2 \text{кр}}$  ( $\approx 1 \cdot 10^{-3}$ ).

Последующий отжиг при 600°С, в течении 5 ч. понижает фон ВТ на первой стадии его амплитудной зависимости, ослабляет его линейное возрастание на второй стадии колебательной деформации, увеличивает значение первой и второй критических амплитуд колебательной деформации вплоть до их исходных величин. При данной термической обработке маловероятно отжиг дисло-

каций, образованных при микропластической деформации. Более вероятно при отжиге в области 600°С образование примесной атмосферы вокруг свежих дислокаций, которое ограничивает их подвижность и вызывает динамическое упрочнение образца. Оно проявляется в возрастании модуля сдвига, критических величин амплитудной колебательной деформации и ослаблении возрастания ВТ при росте амплитуды крутильных колебаний.

Отжиг при более низкой температуре порядка 400°С также приводит к некоторому упрочнению материала образца  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ , однако требуется более длительное время (~10ч.) для полного восстановления  $\varepsilon_{1 kp}$  и  $\varepsilon_{2 kp}$  до исходных значений. Очевидно при относительно низких температурах отжига распад комплексов примесь-вакансия и диффузия продуктов распада в направлении ядер дислокации протекают медленно и требуется продолжительная термообработка для образования атмосферы точечных дефектов при различных дислокациях в структуре сплава  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ . Следует также отметить, что наблюдаемая микропластическая деформация и последующая термическая обработка изменяют дислокационную, а не решеточную составляющую динамического модуля сдвига, что весьма важно для анализа процессов неупругости в сплавах Si-Ge.

В области амплитуд колебательной деформации  $5 \cdot 10^{-5} \cdot 3 \cdot 10^{-11}$  на кривой амплитудной зависимости модуля сдвига наблюдается весьма слабое линейное уменьшение, которое при первой критической амплитудной колебательной деформации переходит в ускоренное приблизительно линейное понижение модуля сдвига. При снижении амплитудной деформации кривая модуля сдвига располагается ниже его восходящей ветви и при низких амплитудах колебательной деформации, близких к  $5 \cdot 10^{-5}$  совпадает с его исходной величиной. Таким образом, в одном цикле возрастания – убывания амплитудных значений колебательной деформации образуется замкнутая петля гистерезиса модуля сдвига. Максимальное гистерезисное расхождение кривых подъема и спада модуля сдвига обнаруживается в той области амплитуд колебаний, в которой ВТ проявляет максимум в изменении гистерезисного типа.

Согласно теоретических моделей [76, 77] замкнутые петли гистерезиса неупругих характеристик обнаруживается в процессе разблокирования и последующего блокирования колеблющихся сегментов дислокаций, взаимодейстаующих с атмосферой точечных дефектов (примесные атомы, вакансий и

78

их простые комплексы). В этом представлении естественно предположить, что при изменении модуля сдвига в ходе постепенного возрастания амплитудной колебательной деформации в структуре сплава дислокационные сегменты находятся в закрепленном состоянии. В процессе постепенного снижения амплитудной деформации большинство дислокационных сегментов из-за отрыва от точек закрепления удлинены и способны совершать высокоамплитудные колебания. Это расширяет локализованные области в структуре образца, в которых межатомные силы взаимодействия ослабляются, что в эксперименте обнаруживается в понижении модуля сдвига.

Отжиг увеличивает концентрацию точечных дефектов в атмосфере дислокации. Одновременно возрастает концентрация точек закрепления сегментов непосредственно в ядрах дислокаций. Это усиливает взаймодействие дислокационного сегмента с точками закрепления, а при большой концентрации примесей в атмосфере затрудняется перемещение сегмента, оторванного от центра закрепления. Эти изменения являются основной причиной возрастания модуля сдвига и ослабления его гистерезисного изменения в процессе отжига в области пониженной до 400°С температуры.

При деформациях, больших  $\geq \varepsilon_{kp,2}$  петля гитерезиса модуля сдвига размикается т.к. начинается процесс освобождения и последующего необратимого перемешения дислокационных сегментов. Возможно также, что при  $\varepsilon_{2kp}$  начинается процесс зарождения новых, незакрепленных петель дислокаций в структуре сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>. Таким образом, в материале образца Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> при амплитудных колебаниях  $\geq \varepsilon_{kp,2}$  в области комнатной температуры возможно проявление микропластической деформации. Внешним воздействием в виде отжига и высокотемпературной деформации возможно управление условиями возникновения микропластической деформации в массивном кристалле сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>.

Повышение температуры измерения до 700°С не вызывает радикальные изменения A3BT нелегированного сплава  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ . С ростом температуры измерения происходит увеличение фона BT и скорости уменьшения модуля сдвига с возрастанием амплитуды колебаний. Критические значения амплитуды колебальной деформации  $\varepsilon_{\text{кp}\cdot 1}$  и  $\varepsilon_{\text{kp}\cdot 2}$  также понижаются. Исходя из допущения, что термическое расширение образца в области 20-700°С практически не влияет

79

на момент инерции крутильного маятника, определяли частоты крутильных колебаний исследуемого и эталонного образцов при заданных фиксированных температурах и низких амплитудных колебаниях (~5 $\cdot$ 10<sup>-5</sup>). Далее абсолютные величины модуля сдвига сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> расчитывали методом сравнения значений квадрата частоты колебаний экспериментального и эталонного образцов. При критических значениях  $\varepsilon_{\kappa p}$ .1 и  $\varepsilon_{\kappa p}$ .2 определяли величины предела упругости при сдвиге. Характеристики физико-механических свойств исследуемого сплава приведены в таблице 8.

Легирование бором с повышенной до1·10<sup>19</sup>см<sup>-3</sup> концентрацией заметно увеличивает структурно-чувствительные характеристики сплава Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>. При комнатной температуре в 2,5 раза увеличиваются критические величины амплитудной деформации и почти в два раза увеличивается абсолютное значение модуля сдвига. Ещё в большей степени возрастают (4-5 раз) значения I и II пределов упругости при сдвиге. Тенденция роста указанных физикомеханических характеристик сохраняется с увеличением температуры их измерения. Следовательно можно утверждать, что легирование бором с концентрацией ~1·10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> вызывает значительное упрочнение сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>. Наблюдаемое возрастание критических величин амплитуды колебательной деформации  $\epsilon_{\text{кр}\cdot 1}$  и  $\epsilon_{\text{кр}\cdot 2}$  свидетельствует об усилений торможения ростовых дислокаций остаточными примесями и атомами бора. Возрастание значения абсолютного модуля сдвига обуславливается двумя существенными факторами эффективным торможением дислокаций и сжатием кристаллической решетки в областях растворения легирующих атомов бора. Согласно теоретическим представлениям [78] последний фактор может изменять силовые постоянные приблизительно на 10-12%. Исходя из этого можно заключить, что резкое, многократное увеличение модуля сдвига сплава Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>, легированного бором, связано с эффективным торможением дислокаций атомами бора.

Легирование мышьяком ведет к понижению физико-механических характеристик исследуемого сплава Si-Ge. На кривых внутреннего трения и модуля сдвига сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> фиксируются явно пониженные значения  $\varepsilon_{kp\cdot1}$  и  $\varepsilon_{kp\cdot2}$ , и слабое уменьшение абсолютного модуля сдвига. Соответственно уменьшается значение предела упругости при сдвиге (см. таблица 8). Такого характера изменение структурно-чувствительных физико-механических характеристик обуславливается упругой дефориацией растяжением, локализованной в области распределения атомов мышьяка, и ослаблением сил взаимодействий со свободными носителями тока, находящихся в зоне проводимости сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>:As.

При низких концентрациях (< $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>) легирование бором или мышьяком приблизительно одинаковым образом влияет на структурно-чувствительные свойства сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>. Обе примеси упрочняют его структуру, т.к. они расплагаются в атмосферах, а также непосредственно в ядрах дислокаций. При этом они закорачивают сегменты на дислокациях и затрудняют их открепление. Определенной части оторванных сегментов приходится преодолевать при движении сопротивление со стороны атмосферы точечных дефектов, в составе которой имеются растворенные атомы бора или мышьяка.

Физико-механические характеристики сплавов системы	Si	-0	Зe	;
--	----	----	----	---

Таблица 8

Сплавы системы Si-Ge	Темпе- ратура, °С	I критиче- кая амп- литуда, є 10 <sup>4</sup>	II критичес- кая ампли- туда, є 10 <sup>4</sup>	Модуль сдвига, 10 <sup>3</sup> кГ/мм <sup>2</sup>	І предел упруго- сти кГ/мм <sup>2</sup>	II предел упругос- ти кГ/мм <sup>2</sup>
	20	2.0	30.0	3.0	6.0	90.0
	150	1.7	26.8	2.8	4.76	75.04
	250	1.52	23.7	2.64	4.06	63.3
Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub>	350	1.35	20.6	2.61	3.52	53.76
	500	0.82	18.7	2.58	2.11	48.24
	600	0.68	16.4	2.53	1.72	41.49
	650	0.55	15.5	2.47	1.35	38.28
	700	0.40	14.0	2.40	0.96	33.6
	20	5.5	70.0	5.8	31.9	406
Si Ca P	300	4.35	67.0	5.10	22.12	341.7
$S_{10,85} Ge_{0,15} Ge_{$	400	4.15	62.6	4.60	19.09	287.95
(~110 CM)	500	4.05	59.3	4.38	17.74	259.7
	600	3.6	57.4	4.35	15.66	243.7
	700	3.0	56.0	4.30	12.9	240.1
	20	0.9	20.0	1.85	1.66	37.0
	200	0.78	17.0	1.76	1.37	32
Si <sub>0,85</sub> Ge <sub>0,15</sub> :As	350	0.67	13.5	1.67	1.12	22.5
$(\sim 1.10^{19} \text{cm}^{-3})$	500	0.55	10.6	1.55	0.95	16.43
	600	0.42	9.8	1.42	0.60	13.92
	700	0.30	8.5	1.30	0.39	11.05

Тормозящее действие примесных атомов значительно ослобляется при повышении их концентрации вплоть до ~10<sup>19</sup>см<sup>-3</sup>. В этом случае носители тока –

электроны и дырки заполняют разорванные связи в ядрах дислокаций. Оно приведит к уменьшению силы торможения электрического происхождения и как следствие наблюдается повышение подвижности различных дислокаций в сплаве Si-Ge.

## 2.2.6. Термоэлектрические свойства легированных сплавов Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>:As и Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> :B

Исследованы электрофизические характеристики сплавов Si-Ge при комнатной температуре с применением эффекта Холла. Исследуемый сплав Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> имеет проводимость n- типа и весьма низкую электронную концентрацию (~10<sup>15</sup>см<sup>-3</sup>). Электронный тип проводимости обусловлен остаточными примесями.

Результаты измерений электрофизических характеристик представлены в таблице 9.

Электрофизические свойства поликристалических сплавов системы Si-Ge

Т	аблина	9
-	асынца	

	Исходное с	состояние	После отжига 850°С в течении 10ч			
Сплавы Si-Ge	Концентрация носителей заряда, см <sup>-3</sup>	Подвижность $cm^2 \cdot v^{-1} \cdot s^{-1}$	Концентрация носителей заряда, см <sup>-3</sup>	Подвижность см <sup>2</sup> · v <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>		
Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub>	$4 \cdot 10^{14}$	350	$1,5 \cdot 10^{15}$	300		
Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> :B	$17 \cdot 10^{19}$	75	$5,0.10^{19}$	60		
Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> :As	$1.10^{19}$	250	$1,2.10^{15}$	230		

Видно, что подвижность электронов в массивном нелегированном сплаве выше, чем в металлокерамическом образце идентичного состава. Аналогичная ситуация наблюдается в случае легирования раздельно бором или мышьяком.

В температурном интервале 20-800°С исследованы термоэлектрические характеристики указанных сплавов. Результаты измерений представлены в таблице 10.

Термоэлектрические характеристики сплавов Si-Ge

Таблица 10

	Темпе-	Конц.н	Элект-	Коэффи-	Теплопро-	Коэффиц.
	ратура	осител	ропро-	циент	водость,	эффективн.
Сплавы Si-Ge	изме-	ей	водность,	Зеебека,	$\chi, 10^{-2}$	преобразова
	нения,	тока,	σ,	α,	BT·см <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	ния, Z,
	T, °C	см <sup>-3</sup>	Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$10^{-6} \cdot B \cdot K^{-1}$		$10^{-3} \cdot \mathrm{K}^{-1}$
	30	$5 \cdot 10^{19}$	540	180	7,1	0,27
	60		570	200	6,9	0,33
Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> :As	250		425	285	6,5	0,53
	500		375	335	6,1	0,69
	720		230	355	5,5	0,53
	800		250	360	5,4	0,60
	30	$2 \cdot 10^{19}$	430	245	10,5	0,19
Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> :B	250		295	265	9,4	0,22
	500		220	300	8,7	0,23
	720		170	330	8,6	0,22
	800		155	330	8,7	0,19

Измерения показали, что плавное понижение теплопроводности происходит в согласии модельных представлений [79]. Начиная с температуры 600°С рост коэффициента Зеебека сплава Si-Ge, легированного мышьяком замедляется. При этом имеет место заметное увеличение электронной проводимости.

Расчеты показали заметное увеличение коэффициента эффективности термоэлектрического преобразования сплава, легированного мышьяком. Его незначительное возрастание наблюдается в сплаве, легированного бором до относительно небольшой концентрации (~10<sup>19</sup>см<sup>-3</sup>), что очевидно связано с низкой подвижностью дырок в исследуемом сплаве.

# 2.2.7. Исследование закономерностей и механизмов влияния реакторного облучения на электрофизические свойства кремний - германиевых сплавов

Необходимость продолжения исследований изменения термоэлектрических параметров сплавов кремний-германия в поле излучения ядерных реакторов обусловлено растущими потребностями бортовой энергетики околоземных и межпланетных спутников и является актуальной проблемой современного радиацинного материаловедения [80, 81]. Для обоснования и обеспечения исправной безопасной работы бортовых (ЯЭУ) с высоким ресурсом работоспособности необходимо установление-прогнозирование степени деградации полупроводниковых И других макроскопических свойств термоэлектрических материалов при реакторном облучении. В радиационном материаловедении проблемы прогнозирования деградации свойств облученных материалов до конца не решены. В настоящее время нет достаточных экспериментальных данных и завершенной полной теории, позволяющий прогнозировать деградацию свойств облученных материалов. Поэтому, в каждом конкретном случае необходимо проведение длительных И дорогостоящих реакторных полномасштабных испытаний ЯЭУ.

## 2.2.7.1. Исследование влияния реакторного облучения на термоэлектрические свойства кремний-германиевых сплавов

В последние годы прошлого столетия, термоэлектрическом В приборостроении, внимание разработчиков вновь привлёк «встроенный» вариант ядерной термоэлектрической энергетической установки (ЯТЭУ), который имеет целый ряд преимуществ перед ЯТЭУ с теплоносителем [82]. Однако, практическая реализация «встроенного» варианта ЯТЭУ наталкивается на ряд проблем, главная из которых – радиационная деградация термоэлектрических свойств материалов ТЭГ [82, 83]. Именно нахождение термоэлектрических и конструкционных материалов ТЭГ в сильных полях ядерной радиации, где флюенсы нейтронов могут достигать и даже превышать 10<sup>20</sup> см<sup>-2</sup>, является характерной особенностью систем преобразования энергии на основе ядерных реакторов. Поэтому исследование радиационной стойкости термоэлектрических материалов и, особенно, сплавов Si-Ge при высоких флюенсах является актуальной проблемой [83].

Радиационная стойкость термоэлектрических сплавов системы Si-Ge после облучения образцов при низких температурах (T≤373 K) и флюенсе по быстрым нейтронам не выше ~2,5·10<sup>18</sup> см<sup>-2</sup> исследовались в работах [83, 62-63]. Поскольку вид и количество создаваемых облучением дефектов существенно зависит от температуры [64], то ясно, что использовать данные работ [83, 62-63] для оценки радиационной стойкости кремний-германиевых сплавов в области рабочих температур (773-973 K) нельзя.

84

В настоящей работе изложены основные результаты реакторных испытаний сплавов  $Si_{0,7}Ge_{0,3}$  при температурах в диапазоне 773-973 К с набором флюенса по быстрым нейтронам до ~4,0·10<sup>20</sup> см<sup>-2</sup>.

Исследования проводились на водо-водяном энергетическом реакторе (ВВР-М) Института Ядерных исследований (ИЯИ) Академии Наук Украины в условиях, максимально приближённых к реальным условиям работы ядерных энергетических установок. В качестве донорной примеси образцов сильнолегированного сплава  $Si_{0,7}Ge_{0,3}$  электронной проводимостью (п-типа) применялся фосфор (Р), а сплав дырочной проводимостью (р-типа) был легирован бором (В) с различным содержанием изотопов <sup>10</sup>В и <sup>11</sup>В.

Технология изготовления образцов и конструкция физмакета описаны в работе [83]. Методика измерения и обработки экспериментальных результатов включали регистрацию величин значения коэффициента термоэлектродвижущей силы ( $\alpha$ ) и удельного электросопротивления ( $\rho$ ) образцов до облучения (соответственно  $\alpha_0$  и  $\rho_0$ ) и в процессе облучения (соответственно  $\alpha_{\phi}$  и  $\rho_{\phi}$ ) в зависимости от флюенса по быстрым нейтронам ( $\Phi$ , см<sup>-2</sup>) на информационно-измерительном комплексе "Муссон". После этого строились зависимости отно-сительного изменения коэффициента термоэлектродвижущей силы  $\alpha_{or.}=\alpha_{\phi}/\alpha_0$  и удельного электросопротивления  $\rho_{or.}=\rho_{\phi}/\rho_0$  образцов от флюенса по быстрым нейтронам и проводился соответствующий анализ. Точность измерений  $\alpha$  и  $\rho$  в среднем за весь период облучения составляла ~8-10 %.

Полученные в экспериментах некоторые результаты испытаний предсталены на рисунках 29 и 30 в виде дозовых зависимостей  $\alpha = f(\Phi)$  и  $\rho = f(\Phi)$  для электронных и дырочных образцов соответственно. Здесь же приведены графики изменения температуры облучаемого образца в процессе облучения. Значительные скачки температуры объясняются нестабильностью энергетического режима реактора, частыми аварийными остановками. Вид дозовых зависимостей типичен для физики радиационных процессов – начиная с некоторого «порогового» значения флюенса  $\Phi$  оба кинетических параметра начинают возрастать, причём  $\rho$  более чувствительно к облучению, чем  $\alpha$ .



Рис.29. Дозовые зависимости  $\alpha$  и  $\rho$  в образцах электронного  $Si_{0,7}Ge_{0,3}$  при температуре экспозиции  $T_{\Im}$  = 773 K

Возрастание α и ρ в облучаемых полупроводниках связано, в основном, со следующими процессами [84]:

- Вводимые облучением дефекты кристаллической решётки (кластеры дефектов) создают в материале систему энергетических барьеров, а рассеяние носителей заряда на барьерах приводит к увеличению α и ρ;
- Захват носителей заряда на пограничные энергетические состояния, связанные с кластерами дефектов, сопровождающийся связыванием части атомов легирующей примеси в комплексы и переход их из электроактивного в нейтральное состояние, обедняет объём неповреждённой матрицы (М) свободными носителями заряда, что приводит к увеличению α и ρ;
- Наличие в материале кластеров дефектов, изолированных от М барьерами, приводит к уменьшению проводящего сечения образца, искажению распределения токовых линий и возрастанию ρ. Влияние этого фактора на величину α значительно более слабое.

Как в электронных, так и в дырочных образцах имеют место аномалии в дозовых зависимостях  $\alpha$  и  $\rho$  в области флюенсов ~10<sup>19</sup> см<sup>-2</sup>. Здесь монотонный рост обоих параметров сменяется падающими участками с последующим

увеличением вплоть до выхода на насыщение. Насыщение дозовых зависимостей  $\alpha = f(\Phi)$  и  $\rho = f(\Phi)$  свидетельствует о переходе материала в квазиравновесное состояние, когда устанавливается динамическое равновесие между процессами зарождения новых кластеров дефектов и распадом и перестройкой старых.

Исследования показали, что в области флюенсов, соответствовавших аномалиям дозовых зависимостей, резко менялась и температура экспозиции Т<sub>2</sub>, причём на половине образцов экспериментальной сборки Т<sub>э</sub> скачком уменьшалась (рис. 30, а), а на остальных – увеличивалась (рис. 30, б). Аномалии наблюдались и в том, и в другом случаях. Причины обнаруженных явлений пока неясны. Можно высказать предположение, что причиной немонотонности дозовых зависимостей электрофизических свойств облучаемых образцов является перекрытие отдельных кластеров дефектов в материале и образование суперкластера, пронизывающего весь образец. Появление в образце второго проводящего канала должно приводить к снижению α и ρ. Оценка объёмной доли f кластеров дефектов в исследуемых сплавах при флюенсе  $\sim 1.10^{19}$  см<sup>-2</sup> дает значения f≈0,3-0,5, так что перекрытие кластеров дефектов может быть обосновано и в рамках теории протекания. Косвенным свидетельством в пользу высказанного предположения может служить и наблюдаемый сдвиг аномалий в n-Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> в сторону больших Ф по сравнению с p-Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>. Качественно это можно объяснить особенностью легирующей примеси: изотоп <sup>10</sup>В, составляющий ~20 % от общего количества введённой в сплав лигатуры, имеет большое сечение захвата (~4000 бн) тепловых нейтронов. Осколки (n, α)реакций взаимодействия медленных нейтронов с атомами <sup>10</sup>В обладают большой кинетической энергией и дополнительно (по сравнению с n-Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> сплавом) повреждают матрицу. Следовательно, при равных флюенсах концентрация кластеров дефектов в дырочном материале будет больше, чем в электронном, и перекрытие произойдёт при меньшей дозе облучения. В работе [85] указывалось, что замена изотопа  $^{10}$ В на изотоп  $^{11}$ В позволяет значительно повысить радиационную стойкость сплава p-Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>.

На рисунках 29 и 30 пунктиром отмечены электросопротивления образцов, измеренные при комнатной температуре на холодном реакторе.

87



Рис.30. Дозовые зависимости  $\alpha$  и  $\rho$  в дырочном  $Si_{0,7}Ge_{0,3}\,$  при T\_3=673 K (a) и T\_3=773 K (б)

Видно, что на всех образцах при флюенсах  $\Phi < 10^{19}$  см<sup>-2</sup> сохраняется исходный «металлический» тип температурной зависимости р, а при  $\Phi > 4 \cdot 10^{19}$  см<sup>-2</sup> он меняется на полупроводниковый. Характерно, что смена типа происходит в области аномалий. В p-Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> отличия низкотемпературных и высокотемпературных значений р незначительны, причём, чем выше температура экспозиции, тем при больших флюенсах наступает насыщение. Известно [84], что повышение температуры экспозиции при облучении приводит к увеличению доли более стабильных кластеров дефектов, скорость образования которых замедлена по сравнению с более стабильными. В дырочном материале, в отличие от электронного, эти закономерности прослеживаются довольно отчётливо. В электронных образцах изменение температуры экспозиции с 673 К до ~823 К практически не сдвигает момент насыщение ( $\Phi \sim 1.10^{20} \text{ см}^{-2}$ ), а сами дозовые зависимости, выхода на представленные в относительных единицах, почти точно накладываются друг на друга. Можно предположить, что в электронном сплаве спектр кластеров дефектов в этом температурном интервале существенно не изменяется.

На основе экспериментально полученных результатов можно по сплавам  $Si_{0,7}Ge_{0,3}$  оценить вклады в интегральное электросопротивление облучаемых образцов от рассеяния носителей на барьерах кластеров дефектов ( $\rho_c$ ) и обеднения матрицы свободными носителями заряда ( $\rho_M$ ). При этом измеряемое при облучении электросопротивление  $\rho_{\Phi}$  можно рассматривать как сумму вкладов обоих механизмов  $\rho_{\Phi} = \rho_c + \rho_M$ . Расчёт проводился для ограниченного диапазона флюенсов ( $1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>  $\div 1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-2</sup>). В этом диапазоне с достаточной уверенностью можно считать, что измеряемый коэффициент термоэлектродвижущей силы определяется свойствами неповреждённой облучением

матрицы и его рост отражает обеднение матрицы свободными носителями заряда. Тогда из графиков зависимости  $\alpha = f(\rho_{M})$ , при фиксированной температуре, можно определить  $\rho_{M}$  для данного флюенса и расчитать  $\rho_{c}$ .

На рис. 31. представлены дозовые зависимости  $\rho_{\rm M}$  и  $\rho_{\rm c}$  для электронных (а) и дырочных (б) образцов сплава Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub>. Из анализа полученных характеристик следует, что основной вклад в рост электросопротивления облучаемого дырочного сплава вносит механизм обеднения матрицы носителями заряда. В электронном материале, начиная с флюенса  $\Phi$ >6·10<sup>18</sup> см<sup>-2</sup>, превалирует механизм рассеяния носителей на кластерах дефектов.

Здесь следует подчеркнуть, что в кремне-германиевых термоэлектрических сплавах и в отсутствии облучения идут процессы старения, связанные с распадом твёрдого раствора и выделением легирующей примеси во вторую фазу [84]. Процессы старения сопровождаются уменьшением концентрации свободных носителей заряда в материале и увеличением  $\alpha$  и  $\rho$ . Однако оценки показывают, что в условиях проведённого эксперимента вклад от процессов старения наиболее нестабильного электронного сплава не превышает ~6-8 % от общего изменения  $\rho$ , а в дырочном сплаве и того меньше (~1 %).



Рис.31. Дозовые зависимости электросопротивлений неповреждённой матрицы ( $\rho_{\rm M}$ ) и материала с кластерами дефектов ( $\rho_{\rm c}$ ) в электронном (а) и дырочном (б) сплавах Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> при T<sub>3</sub>=773 K

Для начальных этапов облучения, когда  $\Phi < 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ , из имеющихся данных можно оценить средний радиус кластеров дефектов в сплавах Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub>, использовав простейшую сферическую модель кластеров дефектов [64]. Это имеет важное значение, так как согласно [80] изменение электрофизических свойств материала при высокотемпературном облучении в реакторе при ~773 К

обусловлено, в основном, именно образованием кластеров дефектов, в объёме которых находится до 100 атомов легирующей примеси, а число первично смещённых атомов кремния и германия превышает 1000. Весь процесс смещения атомов в каскаде завершается за время  $\sim 10^{-13}$  с. За время  $\sim 10^{-12}$  с. полученная кинетическая энергия передаётся решётке и только успевает реализоваться хаотическое, подобное жидкости, распределение атомов. При этом средний объём кластера V<sub>c</sub> можно определить из соотношения

$$f = 1 - \exp\left[-V_c W \cdot \Phi\right] \tag{15}$$

где f – объёмная концентрация кластеров дефектов в облучаемом материале, W – макроскопическое сечение их образования (для реакторного спектра W≈0,16 см<sup>-1</sup>).

Для эффективной проводимости  $\sigma_e$  среды с кластерными дефектами теория эффективной среды даёт выражение

$$\sigma_{\rm e} = \sigma_{\rm \phi} = \sigma_{\rm M} \frac{(1 - Lx)(1 - f)}{1 - Lx(1 - f)} \tag{16}$$

где  $\sigma_{\phi}$  – проводимость облучаемого материала;  $\sigma_{M}$  – проводимость неповреждённой матрицы, а Lx – коэффициент деполяризации, характеризующий форму включения ( $0 \le Lx \le I$ ).

Сравнение уравнений (15) и (16) для Vc даёт выражение:

$$Vc = \frac{1}{W \cdot \Phi} \ln \frac{\sigma_{\Phi} Lx + \sigma_{M} (1 - Lx)}{\sigma_{\Phi}}$$
(17)

На рис. 32. приведены кривые дозовых зависимостей среднего радиуса кластеров, рассчитанные в предположении сферической формы кластерных дефектов (Lx=1/3). Все кривые подобны и имеют максимумы при  $\Phi \approx 9 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. В электронном материале кривые для температур экспозиции 673 К и 773 К различаются мало, а в дырочном материале с уменьшением T<sub>3</sub> объём кластеров увеличивается.



Рис.32. Расчётные дозовые зависимости среднего радиуса кластеров r<sub>c</sub> в облученных сплавах  $Si_{0,7}Ge_{0,3}$  электронного (3, 4) и дырочного (1, 2) типов при T<sub>3</sub>= 673 K (2, 4) и T<sub>3</sub>= 773 K (1, 3)

Уменьшение  $r_c$  с увеличением  $\Phi$  (при  $\Phi > 1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>) может быть связано с распадом какого-либо кластера дефектов в материале. С другой стороны, следует учитывать и несовершенство расчетной модели – форма кластера дефектов, например, может сильно отличаться от сферической. Однако пересчёт экспериментальных данных на эллипсоидальную форму кластера дефектов, незначительно меняя численные значения, оставляет неизменным качественный вид расчётных кривых.

Изменения удельного сопротивления в зависимости от дозы облучения быстрыми нейтронами в рамках теории эффективной среды проведено в работе [80], где получено, что характерные размеры кластеров дефектов равны в n- и p- Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> соответственно 4 и 4,4 нм при флюенсе ~ $10^{20}$  см<sup>-2</sup>. Эти результаты хорошо согласуются с полученными в данной работе значениями r<sub>c</sub> если их экстраполировать в сторону больших флюенсов.

На ряде образцов сплавов Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub>, облучённых в реакторе в различных температурных интервалах 673-873 К и набравших различные дозы по быстрым нейтронам были проведены серии изохронных (20 мин) отжигов с шагом через 50 К в интервале 473-823 К. Было установлено, что отжиг радиационных

дефектов в этих сплавах протекает в три стадии (493, 603, 743 К), что весьма близко к соответствующим значениями для чистого кремния. При этом, чем выше температура экспозиции при облучении и больше набранный флюенс, тем выше должна быть температура восстанавливающего отжига. Полученные в этих экспериментах данные позволяют предположить, что рабочий ресурс ЯТЭУ на кремний-германиевых сплавах можно увеличить при помощи программированных внутризонных восстанавливающих отжигов.

Суммируя полученные экспериментальные результаты, можно сделать следующие практически важные выводы:

- «Пороговые» значения флюенсов быстрых нейтронов, по достижению которых в кремний-германиевых сплавах начинается резкое возрастание электросопротивления и термоэлектродвижущей силы, составляют Ф≈6·10<sup>18</sup> см<sup>-2</sup> для электронного материала и Ф≈1·10<sup>18</sup> см<sup>-2</sup> – для дырочного.
- 2. Впервые для сплавов Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> наблюдался выход на насыщение дозовых зависимостей  $\alpha = f(\Phi)$  и  $\rho = f(\Phi)$  при флюенсах  $\Phi \approx 1 \cdot 10^{20}$  см<sup>-2</sup> в электронном материале и  $\Phi \approx 2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-2</sup> в дырочном.
- 3. К концу реакторного облучения коэффициенты термоэлектродвижущей силы увеличились по сравнению с начальным значением в ~1,8-2 раза в электронном и в 1,4-1,7 раза в дырочном материале; электросопротивление в электронном материале увеличилось в 20-23 раза, а в дырочном – в 6-8 раз.
- 4. Радиационную стойкость дырочного сплава  $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ , легированного бором, можно значительно повысить путём замены изотопа <sup>10</sup>В на изотоп <sup>11</sup>В.
- 5. Можно предположить, что термоэлектрические модули из сплава Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> в поле радиации реактора будут отличаться ресурсоспособностью, которую можно дополнительно увеличить путём программированных внутризонных восстанавливающих отжигов.

## 2.2.7.2. Механизм изменения электропроводности кремний - германиевых сплавов при облучении в реакторе

Для прогнозирования, технического обоснования и обеспечения безопасной эксплуатации, бортовых ЯЭУ необходимо установление механизма деградации полупроводниковых свойств материалов ТЭГ.

Отсутствие достаточных экспериментальных результатов и завершенной теории не позволяют прогнозирование деградации свойств облученных материалов. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо проведение полномасштабных длительных реакторных испытаний ТЭГ. В предыдущем разделе приведены результаты влияния облучения быстрыми нейтронами до флюенсов  $\Phi_6=4.10^{20}$ , н·см<sup>-2</sup> на термоэлектрические параметры сплавов n- и р-Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub>. Облучение проводилось в реакторе со смешенным энергетическим спектром нейтронов.

Экспериментально наблюдаемые закономерности сдвига электропроводности и термоэлектродвижущей силы в  $n-Si_{0,7}Ge_{0,3}$  в сторону больших флюенсов по сравнению с  $p-Si_{0,7}Ge_{0,3}$  безусловно связаны наличием в легирующих примесях 20% нуклидов <sup>10</sup>В. Продукты распада нуклидов <sup>10</sup>В (He, Li) при поглощении высоким сечением тепловых нейтронов обладают большой кинетической энергией и дополнительно (по сравнению с  $n-Si_{0,7}Ge_{0,-}$ сплавом) повреждают матрицу. Следовательно, при равных флюенсах облучения концентрация кластеров дефектов в материале дырочной проводимости будет больше, чем в электронном.

В данном разделе оценен вклад облучения атомами гелия и лития в уменьшении электропроводности сплавов p-Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub>.

В предыдущем разделе для характеристики радиационной повреждаемости сплавов использовано общее количество облучающих нейтронов, приходящихся на единицу площади мишени за время t, с – флюенс облучения  $\Phi$ =F·t, час·см<sup>-2</sup>. Где, F, час·см<sup>-2</sup>·c<sup>-1</sup> поток бомбардирующих нейтронов на единицу площади мишени в единицу времени.

Для установления закономерностей и механизмов радиационной повреждаемости, деградации макроскопических свойств твердых тел необходимо знание не только количества бомбардирующих нейтронов-флюенса, но и число возникающих смещенных атомов (вакансии)- радиационных дефектов.

93

Физически болеее обоснованной мерой радиационного порвеждения является доза облучения равная полному числу смещений (вакансии), приходящихся на атом облучаемой мишени – D<sub>сна</sub> [86]. Она указывает сколько раз сместился с узлов кристаллической решетки каждый атом при облучении флюенсами  $\Phi$ , час  $\cdot$  см<sup>-2</sup> нейтронов. Это относительное отношение смещенных атомов (см)-N<sub>см</sub>, см<sup>-3</sup> к атомной плотности мышени-N<sub>SiGe</sub>, см<sup>-3</sup>, т.е. N<sub>см</sub>, см<sup>-3</sup>/N<sub>SiGe</sub>, см⁻³=Dсм, %. Общая повреждающая доза- ΣD, % облучения p-Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> представляет суммарную повреждающую дозу смещенных атомов при упругих столкновениях атомов гелия и лития-D<sup>яд</sup>, % и быстрых нейтронов - D<sup>уп</sup>, % с атомами мишени (He, Li, B, Si, Ge). В случае n-Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> доза облучения ΣD, % только суммарная повреждающая доза смещенных атомов при упругих столкновениях быстрых нейтронов-D<sup>уп</sup>, % с атомами мишени (P, Si, Ge). В предложенном разделе оценено количество радиационных дефектов -смешенных атомов в сплавах n- и p-Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>.

В расчетах не учтены распределение энергетического спектра нейтронов в реакторе, эволюция и отжиг радиационных дефектов. Расчет произведен для быстрых нейтронов с энергией 100 кэВ и тепловых нейтронов.

Ивестно, что нуклиды <sup>10</sup>В при захвате тепловых нейтронов с сечением 3.837 барна [87] расщепляются по схеме: <sup>10</sup>В+n  $\rightarrow$ <sup>4</sup>He (1471 кэв)+7Li (839 кэв)+ $\gamma$  (471 кэВ) 93%, <sup>10</sup>В+n  $\rightarrow$  <sup>4</sup>He (1777 кэВ)å+7Li (1010 кэВ) 7%.

Повреждающая доза облучения сплавов завысит от ядерно-физических констант нейтронов (сечения поглощения и упругих столкновении), энергии и массы первычносмещенных атомов матрицы и продуктов распада, но не завысит от температуры мишени. Расчет повреждающей дозы облучения производился аналогично методике описанной в работе [88]. Расчет полной энергии бомбардирующих частиц выделенной в каскаде упругих столкновений с атомами мишени произведен методом интерполяции по известным табличным значениям иона и мишени [89]. Дозы облучения расчитивались с помощью модифицированной каскадной функции выражением [86]: D=0,4Ф·E<sub>v</sub>/E<sub>д</sub>·N, см %. Где Ф, час·см<sup>-2</sup> флюенс облучения, Е<sub>v</sub>. кэВ –полная энергия бомбардирующих частиц выделяемая в каскадах упругих столкновений с атомами мишени, Е<sub>д</sub>=15 эВ предельная енэргия смещения атомов с узлов кристаллической решетки N=4,83 $\cdot 10^{22}$ , at/cm<sup>3</sup> мишени. атомная плотность мишени-Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>. Максимальный флюенс облучения быстрыми нейтронами равен  $\Phi_6$ =4.10<sup>20</sup>, час·см<sup>-2</sup>, при потоке F<sub>6</sub>=2,3·10<sup>13</sup>, час·см<sup>-2</sup>. Величина потока тепловых нейтронов F<sub>T</sub>=3.74·10<sup>13</sup>, час·см<sup>-2</sup> а  $\Phi_{T}$ =6,5·10<sup>20</sup>, час·см<sup>-2</sup>. В расчетах не учтена рекомбинация, отжиг, эволюция образованых вакансий и смешенных атомов (деффекты считаются "замороженными"). В таком приближении расчетные величины повреждающей дозы облучения выражают только суммарную величину образованных вакансий или смещенных атомов. Следующей радиационной характеристикой является изменение состава мишени. В случае реакторного облучения р-Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> изменение <sup>10</sup>В приходящихся на атом мишени и определяется выражениями: D'<sub>1</sub>= N<sub>He</sub>/N<sub>SiGe</sub>, % и D'<sub>2</sub>=, N<sub>Li+He</sub>/N<sub>SiGe</sub>, %.

В таблице сведены результаты влияния реакторного облучения на удельную электропроводность сильно легированных сплавов кремния-германия электронной и дырочной проводимости

Изменение удельной электропроводности сильнолегированных n- и p-Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> сплавов при облучении в реакторе

Таблица 11

Дсм	D'.	D'.	ሐ	ሐ	0/0	
%	$N_{\text{He}}/N_{\text{SiGe}}$	N <sub>He,Li</sub> /N <sub>SiGe</sub> ,	$\Psi_{6,}$	$\Psi_{T,}$	p/p <sub>0</sub>	Тип
	%	%	II CM			
D <sup>яд</sup> =62.5						
$D^{yn}=11.6$	$8.28 \cdot 10^{-2}$	$1,66 \cdot 10^{-1}$	$4.0 \cdot 10^{20}$	$6,5 \cdot 10^{20}$	6-8	$p-Si_{0,7}Ge_{0,3}$
2D=74.1					20.22	
$D^{xx}=0$ $D^{y\pi}=12.0$			4.0.1020	6 5 1020	20-23	n- Sia-Geaa
$\Sigma D = 12.0$ $\Sigma D = 12.0$			4.0.10-0	6,5.10-		n- 51 <sub>0,7</sub> 60 <sub>0,3</sub>
D <sup>94</sup> (25						
$D^{\gamma} = 62.5$ $D^{\gamma \pi} = 5.0$	8 <b>2</b> 8 10 <sup>-2</sup>	1 66 10 <sup>-1</sup>	1 72 1020	$2 < 10^{20}$	6-7	p-SiazGeaa
D=67.5	8.28.10	1,00.10	1.72.10	2.6.10	0 /	p 510,7500,3
D <sup>яд</sup> -0						
$D^{y_{II}} = 6.63 \cdot 10^{-1}$			$1.72 \cdot 10^{20}$	$2.6 \cdot 10^{20}$	20	n- Si <sub>0.7</sub> Ge <sub>0.3</sub>
$\Sigma = 6.03 \cdot 10^{-1}$			1.72 10	2.0 10		0,7 0,5
$D^{\text{sg}}$ -3.66.10 <sup>-1</sup>					1.1-	
$D^{y_{II}} = 2.00 \ 10^{-2}$	5.16·10 <sup>-4</sup>	$1.03 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{18}$	$1.63 \cdot 10^{18}$	1.25	p- Si <sub>0,7</sub> Ge <sub>0,3</sub>
$\Sigma = 2.5 \ 10^{-1}$						
D <sup>яд</sup> =0						
$D^{d}=3.0\cdot10^{-2}$			$1.0 \cdot 10^{18}$	$1.63 \cdot 10^{18}$	1,25	n- Si <sub>0,7</sub> Ge <sub>0,3</sub>
$\Sigma D=3.0\cdot 10^{-2}$						
D <sup>яд</sup> =0						
$D^{y\pi}=1.76 \cdot 10^{-1}$			$6.0 \cdot 10^{18}$	$9.75 \cdot 10^{18}$	2,7	n- Si <sub>0,7</sub> Ge <sub>0,3</sub>
$\Sigma D=1.76 \cdot 10^{-1}$						

В таблице также приведены расчетные значения основных радиационных характеристик бомбардирующих частиц и условия облучения. Следует отметить, что полное выгорание нуклидов <sup>10</sup>В происходит при облучени флюенсами тепловых нейтронов равной  $\Phi_{\rm r}=2,6\cdot10^{20}$ , н·см<sup>-2</sup>.

Сравнение результатов показывает, что при равных флюенсах облучения быстрыми нейтронами  $\Phi_6$ =4.0·10<sup>20</sup>, 1.72·10<sup>20</sup> и 1.0·10<sup>18</sup>, н·см<sup>-2</sup> доза облучения и, следовательно, радиационная повреждаемость р-Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> существенно выше, чем n- Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub>. При этих и любых флюенсах облучения быстрыми нейтронами в p-Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> в отличие от n- Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> появляются примесные атомы гелия и лития, продукты распада нуклидов <sup>10</sup>В, которые радикально меняют состав мишеней.

Наблюдаемые закономерности сдвига электропроводности и термоэлектро движущей силы в n-Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> в сторону больших флюенсов  $\Phi_6 = 6.0 \cdot 10^{18}$ , н·см<sup>-2</sup> по сравнению с p-Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub>  $\Phi_6 = 1.0 \cdot 10^{18}$ , н·см<sup>-2</sup> объясняется приблизительно одинаковыми значениями дозы облучения  $\Sigma Dcm = 1.76 \cdot 10^{-1}$ , % и  $\Sigma Dcm = 3.95 \cdot 10^{-1}$ , % мишени, соответственно.

Известно, что в облученных металлах [90] и других материалах образуются высокостабыльные гелиево-многовакансионные комплексы, которые во многом определяют протекающие радиационные явления. Влияние высокостабильных гелиево-многовакансионных комплексов было обнаружено на физико-механическме свойства облученных в реакторе и ионами гелия борсодержащих материалах [91,92].

При облученнии в реакторе p-Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> из-за высокой подвижности межузельных атомов гелия в мишени образуются высокостабильные гелиевомноговакансионные комплексы. Наличие гелия в облученных p-Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> сплавах способствуют образованию и накоплению дополнительных комплексов дефектов кристаллической структуры радиационного происхождения. Эволюция гелиево-многовакансионных комплексов в облученных материалах удовлитворително объясняют экспериментально наблюдаемые закономерности изменения электропроводности n-Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> и p-Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> с увеличением повреждающей дозы и температуры облучения.

Таким образом, в развиваемой модели о различной повреждающей способности бомбардирующих частиц и изменения состава мишени проведено

единое описание закономерностей и установление механизмов изменения электропроводности n-Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> и p-Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> при обучении в реакторе.

В данной модели установлены критерии и единый механизм аморфизации кремния, германия и других полупроводников при облучении любыми частицами (электронами, нейтронами, легкими и тяжелыми ионами) [93]. В этой же модели осуществлено установление закономерностей и механизмов изменения прочностных свойств облученных различными ионами карбида бора и бора [94,95].

Единое описание закономерностей и установление механизмов изменения электропроводности при облучении в реакторе сплавов соответствуют расчетным значениям повреждающей дозы облучения и образования высоко стабильных гелиево-многовакансионных комплексов. Влияние литиевых примесных атомов на термоэлектрические параметры дырочного материала не установлено.

## 2.3. Исследование структуры, электрофизических и физико- механических свойств сложнолегированных сплавов Si-Ge

#### 2.3.1. Микроструктура поликристаллических сплавов Si-Ge-GaP

Изучение микроструктуры и дефектов образцов сплавов  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ , легированных GaP (2 и 5 мол.%) и бором, показало, что структура сплавов существенно неоднородна. В структуре сплава  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ -GaP (2 мол.%) и дополнительно легированного бором наблюдается большое количество двойников, границ и пакетов двойников, "свирл-дефектов", являющихся стоками дислокаций (рис. 33, а). Матричная фаза характеризуется закономенрным расположением цепочек дислокаций, между которыми располагаются области, свободные от дислокаций (рис. 1, б).

В структуре сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>-GaP (5 мол.%) и дополнительно легированного бором наблюдается значительно меньшее количество двойников и "свирлдефектов", границы и пакеты двойникования отсутствуют (рис. 34.). Матричная фаза сплава существенно неоднородна: в ней наблюдаются области скопления дислокаций с повышенной плотностью ( $10^{11}$ - $10^{12}$  см<sup>-2</sup>), расположенных как неупорядоченно, так и в виде отдельных цепочек (рис. 34, а), а также области, свободные от дислокаций. В структуре обнаружены темные включения неправильной формы, вызывающие развитие напряжений в матрице вокруг них (рис. 34, б). Это приводит к формированию областей локализованного сдвига (рис.35.). Методами локального рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов эта фаза идентифицирована как фосфид кремния (SiP), легированный германием и галлием в малых количествах.



Рис. 33. Микроструктура сплава Si-Ge-GaP (2 мол.%)



Рис. 34. Микроструктура сплава Si-Ge-GaP(5 мол.%)



Рис.35. Области локализованного сдвига в сплаве Si-Ge-GaP(5 мол.%)

## 2.3.2. Рентгеновское дифракционное и спектральное изучение структуры сплава Si-Ge-GaP

Методом локального рентгеноспектрального анализа изучено распределение компонентов (Si, Ge) и легирующих элементов (Ga, P, B) в структуре исследуемых сплавов (рис. 36-38). Анализ полученных данных свидетельствует об образовании двух твердых растворов Si-Ge в исследованных сплавах: концентрация германия в I и II твердом растворе сплава Si-Ge- 2 мол.% GaP +B составляет ~14,0 % и ~15 % соответственно, и ~15 % и ~18 % в сплаве Si-Ge-5 мол.% GaP +B (рис.39, таблица 12).







Рис. 36. Распределение элементов в сплаве Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>(2мол.%)GaP





Рис. 37. Распределение элементов в сплаве Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>(5мол.%)GaP







Рис. 38. Распределение элементов в сплаве Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>(5мол.%)GaP



Рис. 39. Свертки распределения кремния и германия, свидетельствующие об образовании двух твердых растворов в сплавах  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ -(2мол.%)GaP+B (a) и  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ -(5мол.%)GaP+B (б)

											Табл	ица 12
сплав	I твердый раствор			II твердый раствор			SiP					
	Si	Ge	Ga	Р	Si	Ge	G	Р	Si	Ge	Ga	Р
							а					
Si-Ge-GaP(2мол.%)+В	85,6	13,9	0,15	0,31	83,9	15,45	0,3	0,5				
Si-Ge-GaP (5 мол.%)+В	83,6	14,2	0,42	1,98	80,5	17,8	0,69	1,0	39,82			60,17

Состав фаз в сплавах Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>(2мол.%)GaP+В и Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>(5мол.%)GaP+В

Степень легирования GaP ( 2% или 5% мол.) меняет количественное соотношение твердых растворов Si-Ge: увеличение концентрации GaP (5 мол. %) приводит к увеличению в структуре сплава количества I твердого раствора (с концентрацией ~14 % Ge) в сравнении со сплавом, содержащем 2 мол.% GaP, примерно в 3 раза. Установлено, что оба твердых раствора (рис. 39, а, б) легированы Ga, P и B в небольших количествах (табл.1). Однако концентрация фосфора во всех случаях превышает содержание галлия ~ 2-5 раз. Такое распределение компонентов и легирующих элементов в структуре сплава существенно сказывается на электрофизических свойствах.

Следует отметить, что сплав Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>-(2мол.%) GaP+B по распределению элементов более однороден, чем сплав с 5 мол.% GaP и наиболее однороден из всех исследованных в работе сплавов (рис. 39.). К тому же в сплаве Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>-(5мол.%)GaP+B обнаружена фаза на основе фосфора и кремния, (вероятно SiP), легированная германием и галлием (табл.12, рис. 38.).

Методом фазового рентгеноструктурного анализа изучен фазовый состав исследуемых сплавов. На дифрактограммах сплавов (рис. 40, а и 41, а) кроме линий, соответствующих твердому раствору Si-Ge с алмазной решеткой, присутствуют дополнительные максимумы, свидетельствующие об образовании твердого раствора Si-Ge с другим типом решетки. Положение этих максимумов соответствует положению ранее зафиксированной фазы Si<sub>оцк</sub> [96, 97]. Легирование приводит к развитию напряжений в решетке этой фазы и трансформации ее в ОЦТ, о чем свидетельствует расщепление максимумов всех линий кремниевого твердого раствора.





Рис. 40. Дифрактограмма сплава Si\_{0,85}Ge\_{0,15} -(2мол.%)GaP+B (а) и профильлинии (533) исследуемого сплава (б)





Рис. 41. Дифрактограмма сплава Si\_{0,85}Ge\_{0,15}-(5мол.%)GaP+B (а) и профиль линии (533) исследуемого сплава (б)

Определена степень тетрагональности ОЦТ фазы. Профиль линии (533) Si-Ge твердого раствора ГЦК<sub>алмаз</sub> решетки свидетельствует о наличии двух твердых растворов. Определены параметры кристаллической решетки твердых растворов I и II в исследуемых сплавах (таблица 13).

Сплав	20		d,	Å	a, Å		
	$2\Theta_1$ $2\Theta_2$		d <sub>1</sub>	$d_1$ $d_2$		a <sub>2</sub>	
Si-Ge-GaP(2 моль%)+В	135.49	135.66	0.8322	0.8317	5.4572	5.4541	
Si-Ge-GaP(5 моль%)+В	135.73	136.20	0.8315	0.8301	5.4525	5.4437	

Параметры кристаллических решеток твердых растворов І и ІІ в сплавах Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>-(2мол.%)GaP+B и Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>-(5мол.%)GaP+B

### 2.3.3. Микротвердость сложнолегированных сплавов Si-Ge-GaP

Изучена микротвердость исследуемых сплавов с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке 20 Г. Определена микротвердость матрицы, Х-фазы [72], двойников, областей с повышенной плотностью дислокаций (рис. 42.). Результаты измерения микротвердости свидетельствуют о неоднородности структуры и фазового состава сплавов. Легирование GaP и В понижает микротвердость в сравнении с исходным сплавом Si-Ge, что согласуется с данными о снижении энергии взаимодействия в решетке Si при легировании Ga, P, B. Увеличение количества GaP до 5 мол.% на значения микротвердости матрицы и X-фазы влияет незначительно. На рисунке 2 приведены свертки значений микротвердости X-фазы (рис. 43, а, в) и матрицы (рис.43, б, г), подтверждающие данные рентгеноструктурного и локального рентгеноспектрального и металлографического анализов о неоднородности структуры и многофазности исследуемых сплавов.



Таблица 13







Рис. 43. Свертки значений микротвердости структурных составляющих сплавов Si-Ge-GaP(2 мол.%) (а, б) и Si-Ge-GaP(5 мол.%) (в, г)

### 2.3.4. Неупругие свойства сплавов Si-Ge легированных фосфидом галлия

Внутреннее трение и относительный модуль сдвига поликристаллического образца Si-Ge-GaP (2мол.%) в области крутильных колебаний ~ 1Гц, изучались в температурном диапазоне 20-800°C. Измерения производились при амплитудах колебаний 5·10<sup>-5</sup>, при которых зависимость интенсивности внутреннего трения от амплитуды колебаний в сплавах системы Si-Ge не наблюдается.

Температурный спектр внутреннего трения содержит много максимумов. Они выявлены при температурах 100, 375, 390, 470, 560 и 670°С (Рис.44.). Первый максимум характерен для совершенной структуры монокристалла кремния [5].



Рис. 44. Внутреннее трение  $(Q^{-1})$  и относительный модуль сдвига  $(G/G_0)$  сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> легированного фосфидом галлия (2мол.%) 1,1' –  $(Q^{-1})$  и G/G<sub>0</sub> (T), исходное состояние; 2,2' - $(Q^{-1})$  и G/G<sub>0</sub> (T), после отжига при 850°C, 50ч.

В отличии от спектра внутреннего трения кремния, комплексно-легированный поликристалл Si-Ge-GaP характеризуется при комнатной температуре сильной зависимостью внутреннего трения от амплитуды колебаний. Этот факт показывает наличие развитой дислокационной структуры сплава Si-Ge-GaP. Температура максимумов внутренего трения зависит от частоты колебаний, что свидетельствует об их релаксационном характере. Значение энергии активации максимумов внутреннего трения определены методом частотного смещения: 0,80; 1,40; 1,50; 1,65; 1,85 и 2.00эВ. Соответствующие значения частотных факторов равны  $5 \cdot 10^{14}$ ,  $5 \cdot 10^{13}$ ,  $6 \cdot 10^{12}$ ,  $2 \cdot 10^{12}$ ,  $1 \cdot 10^{12}$  и  $3 \cdot 10^{11}$  сек.<sup>-1</sup>. Интенсивность внутреннего трения в температурном диапазоне 300-700°C уменьшается на ~15% при сравнительно высокой частоте ~5Гц. Зависимость интенсивности от частоты характерна для процесса рассеяния энергии гистерезисного типа. В случае повторного измерения спектра внутреннего трения интенсивность релаксационных максимумов уменьшается на ~40%. Значительно увеличивается амплитуда колебаний при которой появляется амплитудно зависимое внутреннее трение вблизи комнатной температуры.
В процессе крутильных колебаний деформация при комнатной температуре фактически не отражается на форме и интенсивности спектра, полученного при повторном измерении. Циклическая деформация при амплитуде ~  $10^{-3}$  около температуры 700°С значитеьно увеличивает (~20%) интенсивность спектра внутреннего трения. Высокоамплитудная колебательная деформация сплава в области 700°С может вызвать микропластическую деформацию структуры образца. В результате этого могут усиливаться процессы рассеяния энергии колебаний релаксационного и гистерезисного происхождений. В действительности после деформации при 700°С наблюдалось заметное возрастание интенсивности указанных максимумов, их смещение на 15-20°С в сторону низких температур, а также резкое усиление амплитудной зависимости затухания в области комнатной температуры при пониженной до 1·10<sup>-4</sup> амплитуде колебаний.

После отжига при 850°С в течение 50ч в вакууме в температурном спектре внутреннего трения и модуля сдвига наблюдается резкое понижение фонового рассеяния энергии колебаний, значительное уменьшение интенсивности релаксационных процессов, сведение к минимуму скачков аномального спада и приращения модуля сдвига в области температур 200-650°С. В отожженном сплаве амплитудная зависимость неупругих свойств не наблюдаются вплоть до амплитудных значений деформации ~5·10<sup>-3</sup>. Видимо при отжиге устраняются подвижные дефекты (примеси, вакакнсии, перегибы на дислокациях, находящихся в приповерхностных областях кристалла). Вместе с тем в объемной части возможно диффузионное насыщение примесной атмосферы различных дислокаций, что сильно затрудняет движение дислокации в поле напряжения. В результате такой перестойки сводится к минимуму вклад различных дислокаций во внутреннем трении.

Циклическая деформация отожженного образца в релаксаторе при 700°С с амплитудой колебаний равной ~ $5 \cdot 10^{-3}$  (число циклов 200) ведет к возрастанию интенсивности фона и максимумов внутреннего трения и увеличению глубины спада модуля сдвига при температурах релаксационных максимумов, наблюдаемых в интервале 200-650°С. В деформированном образце на 15-20% уменьшаются значения энергии активации процессов, наблюдаемых при температурах 390, 470, 560 и 760°С. Согласно расчету деформация уменьшает

на 10-15% величину модуля сдвига по сравнению с модулем сдвига отожженного сплава.

В процессе колебательной деформации происходит отрыв дислокаций от точек закрепления. В результате этого облегчается движение дислокаций в незакрепленном состоянии и как следствие происходит динамическое разупрочнение структуры сплава Si-Ge-GaP. Такие изменения характерны для деформированных металлов и их сплавов [1,15], в которых динамическое механическое упрочнение обуславливается взаимодействием дислокаций с подвижными точечными дефектами.

Отмеченные особенности температурного спектра внутреннего трения характерны и для сплава с большим содержанием фосфида галлия в шихте (5мол.% GaP). Очевидно из-за ограниченной растворимости Ga и P в указанных образцах легирование Ga или Р реализуется практически до одинакового уровня. Согласно структурным исследованиям в сплаве Si-Ge, с большим содержанием GaP (5 мол.%) наблюдается дефекты относительно низкой плотности. Видимо этим обуславливается понижение интенсивности фона внутреннего трения и релаксационного процесса в области 650-670°С. Эти изменения практически не отражаются на значения энергии активации и частотного фактора указанного релаксационного максимума внутреннего трения. Однако в сплаве Si-Ge-GaP(5мол.%) высокотемпературный фон начинает плавное возрастание с малым наклоном кривой Q<sup>-1</sup>(T). Следовательно можно сделать заключение, что в исследованном сплаве дефекты, участвующие в создании фона внутреннего трения имеют низкую концентрацию. Важно также отметить, что в исходном сосоянии на кривой динамического модуля сдвига уменьшены спады при критических температурах максимумов внутреннего трения, в особенности в области 450°С. Соответственно аномальное возрастание модуля, следущее за его спадом, также уменьшается. Такого рода изменения силовой характеристики видимо связаны с замедлением движения дефектов в структуре под действием напряжения и температуры.

Отжиг оказывает относительно слабое влияние на содержание и интенсивность температурного спектра внутреннего трения сплава Si-Ge-GaP (5 мол.%). Это сведетельствует о высокой термической стабильности дефектов, принимающих участие в процессах неупругости.

]	Отжиг, 850°С, 50ч					
Сплавы Si-Ge-GaP	Температура	Энергия	Частотный	Темп.	Энерг.	Частот.
	максимума	активации	фактор	°C	актв. эВ.	факт.
	°C	эВ	сек-1			сек-1
	100	0,80	5.1014	115	0,95	8.1014
	375	1,40	5.1013	380	1,50	4.1014
$Si_{0,85}Ge_{0,15}$ +	390	1,50	6.1012	405	1,65	1.1013
+(2мол%) GaP	470	1,65	2.1012	490	1,75	5.1013
	560	1,85	1.1012	580	1,90	1.1013
	670	2,00	3.1011	700	2,10	4.1012
	115	1,10	1.1014	1,20	1,20	5.1014
	380	1,55	3.1014	3,90	1,65	3.1014
$Si_{0,85}Ge_{0,15}$ +	415	1,70	7.1013	4,20	1,80	7.1013
+(5мол%) GaP	500	1,80	2.1013	5,20	1,92	2.1013
	580	1,95	5.1012	6,00	2,05	7.1012
	705	2,15	3.1012	7,30	2,25	2.1012

Активационные характеристики релаксационных процессов в сплавах Si-Ge, с различным содержанием GaP

### 2.3.5. Температурный спектр внутреннего трения сплавов Si-Ge, легированных GaP и B

В структуре сплава Si-Ge-GaP, легированного бором вокруг атомов замещения бора появляются напряжения сжатия. Их частичная компенсация возможна напряжениями растяжения существующих вокруг атомов германия и других элементов (Ga, P). Это обстоятельство обусловливает изменение энергетических условий, зарождения движения и дефектов в структуре сплава Si-Ge-GaP-B.

Возможные вышеуказанные изменения отразятся в температурном спектре структурно-чувствительного внутреннего трения (ВТ). Действительно, в температурном спектре (ВТ) поликристаллического Si-Ge-GaP, легированного бором, выявлены максимумы при температурах 100, 200, 370, 460, 550 и 650°С (рис.1.).

Максимумы накладываются на интенсивный фон. Фон ВТ начинает резкое возрастание с температуры 750°С. Указанная температура на 50°С ниже, чем начальная температура экспоненциального фона сплава Si-Ge-GaP. Для обоих сплавов характерен высокий фон ВТ в интервале температур 200-500°С.

Указанные релаксационные максимумы ВТ характеризуются энергиями, с активизации, равными 0,80; 1,30; 1,40; 1,50; 1,60 и 1,80 эВ. Частотный фактор равен соответственно: 7·10<sup>11</sup>, 1,50·10<sup>13</sup>, 4,50·10<sup>11</sup>, 1·10<sup>13</sup>, 4·10<sup>10</sup> и 4,5 ·10<sup>10</sup> сек<sup>-1</sup>. Максимумы ВТ сплава Si-Ge-GaP, легированного бором, сдвинуты в сторону низких температур и соответственно понижены значения энергии активации.

Таблица 14



Рис. 45. Спектры внутреннего трения (1,2,3) и модуля сдвига (1', 2') сплава Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> легированного GaP (2мол.%) и В. 1,1'- исходное состояние, 2,2' - отожжённое, 850°C, 50ч. 3 - циклически деформированное, 700°C,  $\varepsilon_{\text{маx}}$ =5·10<sup>-3</sup>.

Необходимо отметить, что в образцах, легированных бором, релаксационные процессы характеризуются низкой интенсивностью при температурах 530-630°С. Они близки по своим характеристикам с максимумами Si.

В легированом бором сплаве зависимость интенсивности максимумов прявляются при пониженной до  $5 \cdot 10^{-5}$  амплитуде колебательной деформации. Это сведетельствует о наличии больших внутренних напряжений в фазах, присутствующих в структуре исследуемого сплава. Значения частотного фактора на один порядок ниже по сравнению с частотными факторами сплава Si-Ge-B, что указывает на значительное увеличение активационных объемов, в пределах которых происходит релаксационное рассеяние энергии колебаний.

В исходном образце наблюдается ступеньчатое понижение модуля сдвига, характерное для разитой дислокационной структуры взаимодействующий с подвжными точечными дефектами. В процессе непрерывного нагрева такие точечные дефекты диффундируют из объема кристалла в направление ядер различных дислокаций. При этом происходит усиление блокирования последних, в результате которого на кривой температурной зависимости появляются участки насыщения между критическими температурами максимумов внутреннего трения.

В литературе известны аналогичные релаксационные процессы также сильно зависящие от амплитуды колебательной деформации. Анализ амплитудного – температурных спектров внутреннего трения позволит выделить в высокочистом аллюминий [96] и керамических образцах графитоподобного нитрида бора [97] компоненты, обусловленные границами раздела зерен и собственно дислокационной релаксацией. Наряду с этим следует отметить, что наличие в реальной структуре многокомпонентного сплава Si-Ge-GaP-B в области 200-500°С имеет место гистерезисное изменение коэффициента линейного теплового расширения. В этой области температур модуль сдвига изменяется скачкобразно и релаксационное интенсивное внеутреннее трение проявляет ярковыраженную зависимость от амлитуды колебаний.

Отжиг при 850°С в вакууме в течение 50ч. ведет к радикальному изменению реальной структуры образца т.к., в спектре внутреннего трения наблюдаются уменьшение интенсивности фонового внутреннего трения приблизительно вдвое, увеличение температуры и активационных характеристик релаксационно-гистерезисных процессов рассеяния энергии колебаний возрастание модуля сдвига сплавов и заметного его снижения при релаксационных максимумах внутреннего трения.

Последующая циклическая деформация при 700°С ( $\varepsilon_{max} \approx 5 \cdot 10^{-3}$ , число циклов – 200) очевидно не влияет на фазовый состав сплава, однако она в состоянии вызывать микропластическою деформацию т.е. термомеханический отрыв сегментов на сильнозакрепленных дислокациях, а также зарождение новых дислокации. Эти изменения обуславливают возрастание фонового внутреннего трения, понижение температуры и активационных характеристик релаксационных процессов, увеличение дефектов модуля сдвига при температурах максимального внутреннего трения. Под воздействием высокотемпературной циклической деформации практически полностью востанавливаются исходные спектры внутреннего трения и модуля сдвига.

На характеристики структурно–чувствительных физико-механических свойств (внутреннее трение, модуль сдвига, критическая амплитудная деформация) может оказывать сильное влияние изменение состояния границ раздела

фаз, зерен и двойников. Незаблокированные примесями границы раздела дислокационного происхождения обладают определенной подвижностью и при колебательной деформации принимают участие в релаксационных процессах, а также в формировании фонового внутреннего трения. В областях границ раздела существуют протяженные сильно деформированные области, в которых сильно ослаблены силы межатомных взаимодействий. В результате модуль сильно понижается по сравнению с образцом, свободного от структурных дефектов.

Указанная термическая обработка не в состоянии полностью устранить границы раздела из-за больших значений энергий их активации в ковалентных кристаллах, однако она может вызывать диффузионное насыщение примесями (Ga, P, B) границы раздела и сильно заблокировать их. Предполагается, что следствием этого является заметное увеличение модуля сдвига и энергии активации высокотемпературных максимумов внутреннего трения, а также подавление фонового рассеяния энергии колебаний в области температур от комнатной до 300°С.

В литературе отсутствуют сведения о релаксации по границам раздела фаз и двойников в кристаллах кремния и сплавах на его основе. Известно единственная работа, в которой сообщается о наличии зернограничного внутреннего трения в поликристаллическом кремнии [24]. Указано довольно низкое значение энергии активации (≅1,3 эВ), что маловероятно для кристаллов с ковалентными силами связи. Изучено внутреннее трение и модуль упругости амофного кремния, полученного трехэлектродным ионно-плазменным напылением [98]. На частотах ~500Гц при температуре 700К наблюдался релаксационный максимум с энергией активации 1,7эВ. Предполагается, что при указанной температуре приосходит релаксация структуры под действием упругого поля при наличии дефектов типа оборванных связей при локальном ослаблении структуры в процессе перестройки оборванных связей в поле напряжений.

Исходя из анализа результатов исследования реальной структуры и спектров внутреннего трения и модуля сдвига, а также литературных данных, можно сделать заключение, что в области повышенных температур (400-800°C) в релаксационных процессах могут участвовать двойникующие и зернограничные дислокации, а также плотные скопления границ раздела фаз в сложнолегированном сплаве Si-Ge-GaP-B.

## 2.3.6. Амплитудная зависимость внутреннего трения и модуля сдвига сплавов Si-Ge-GaP

Многокомпонентные сплавы на основе Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> содержит многообразные дефекты структуры-вакансии, примеси и их комплексы, включения новой фазы, области твердых растворов Si-Ge с различной концентрацией германия, беспорядочное распределение дислокаций, отдельные двойники и скопления тонких двойников, зерна с широким набором размеров и формы. В такой сложной реальной структуре исследуемых сплавов естественно ожидать проявления различных процессов механической релаксации и пластичности в поле периодического напряжения.

Изучение внутреннего трения и модуля сдвига сплава Si-Ge-GaP (2мол.%) показало их многостадийное изменение в области амплитуд колебательной деформации 5.10<sup>-3</sup>-1.10<sup>-2</sup> при комнатной температуре (рис. 46.).



Рис.46. Амплитудная зависимиость внутреннего трения (1,2,3) и модуля сдвига (1',3') сплава  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$  легированного GaP (2 мол %) и В 1,1'-измерение при 20°C 2 - измерение при 100°C 3,3'- измерение при 300°C.

На кривой Q<sup>-1</sup>( $\epsilon$ ) обнаруживаются два критических значения амплитуды деформации  $\epsilon_{\text{кp-1}}$  и  $\epsilon_{\text{кp-2}}$ . При значениях амплитуды циклической деформации выше первой критической амплитуды  $\epsilon_{\text{кp-1}}$  внутреннее трение становится амплитуднозависимым. В интервале амплитуд деформаций  $\epsilon_{\text{кp-1}} < \epsilon < \epsilon_{\text{кp-2}}$  график амплитудной зависимости внутреннего трения имеет вид слабо возрастающей линейной зависимости. При амплитудах деформаций  $\epsilon > \epsilon_{\text{кp-2}}$  интенсивность

роста внутреннего трения резко увеличивается. Различие в характере развития эффектов внутреннего трения в области амплитуд колебательной деформации ниже и выше  $\varepsilon_{\rm kp\cdot 2}$  заключается в масштабах смещения дислокаций под действием внешнего напряжения.

В области  $\varepsilon < \varepsilon_{\kappa p \cdot 2}$  приложение закономерного напряжения характеристики дислокационной структуры не изменяются т.к. после снятия нагрузки остаточное приращение внутреннего трения отсутствует. При этом образуется замкнутая петля гистерезиса т.е. кривые верхнего и нижнего краев петли гистерезиса сходятся в конечную точку.

Увеличение до 100°С температуры измерения также показало трехстадийное изменение внутреннего трения в зависимости от амплитуды деформации. При этом слабо понижается  $\varepsilon_{\text{кp}\cdot 1}$ . Более заметно понижение второй критической амплитуды знакопеременной деформации. В области  $\varepsilon < \varepsilon_{\text{кp}\cdot 2}$ амплитуд деформации увеличивается площадь замкнутой петли гистерезиса и имеет максимальную величину при  $\varepsilon \simeq \varepsilon_{\text{кp}\cdot 2}$ . Указанные изменения хода кривой  $Q^{-1}(\varepsilon)$  обусловлены облегчением преодоления потенциального барьера движущейся дислокацией.

Повышение температуры измерения до 300°С ведет к дальнейшему возрастанию интенсивности внутреннего трения, значительному уменьшению критических значений  $\varepsilon_{\text{кp}\cdot 1}$  и  $\varepsilon_{\text{кp}\cdot 2}$  амплитуды деформации, образованию открытой петли гистерезиса внутреннего трения. Площадь под кривой открытой петли гистерезиса внутреннего трения резко увеличивается при возрастании амплитудной деформации за пределами  $\varepsilon_{\text{кp}\cdot 1} > \varepsilon_{\text{кp}\cdot 2}$ . Одновременно увеличивается остаточное приращение интенсивности внутреннего трения при низких амплитудах  $\varepsilon \cong 5 \cdot 10^{-5}$  колебательной деформации. Естественно предполагать, что при высокотемпературном нагружении в области 300°С в структуре образца происходит размножение свежих, а также термомеханический отрыв имеющихся дислокаций.

Таким образом согласно проведенным измерениям  $Q^{-1}(\varepsilon)$  при различных фиксированных температурах при амплитудах деформации больших  $\varepsilon_{\kappa p \cdot 2}$  в исследуемом сплаве всегда регистрируется остаточная микродеформация, обусловленная необратимым смещением дислокаций.

Механизмы гистерезисного внутреннего трения базируется на представлениях о взаимодействии дислокаций с расположенными вокруг них атмосферами точечных дефектов. При определенных температурах примеси приобретают некоторую подвижность и начинают перемещаться в направление движущейся дислокации. При изменении знака внешнего направления дислокаций на обратном пути встречаются сопротивление со стороны движущихся точечных дефектов. В результате таких изменений появляется зависимость внутреннего трения от времени. Действительно при  $300^{\circ}$ С наблюдается изменение временной зависимости внутреннего трения в сплаве Si-Ge-GaP. В процессе выдержки при  $300^{\circ}$ С заметно уменьшается площадь петли гистерезиса внутреннего трения. Характерным для кривой Q<sup>-1</sup>( $\varepsilon$ ) при  $300^{\circ}$ С является наличие максимума внутреннего трения. Со стороны больших значений амплитуды деформации к указанному максимуму примыкает область спада внутреннего трения, что является следствием повторного закрепления движущейся дислокации в поле хаотически расположенных в решетке точечных дефектов.

Высота максимума на кривой  $Q^{-1}(\varepsilon)$  понижается с повышением температуры измерения. Его полное подавление происходит в области 800-850°C. Очевидно с повышением температуры ускоряется диффузия точечных дефектов из дислокационной атмосферы в направление объёма кристаллической решетки находящейся вдали от дислокации, а также процесс выделения комлексов и дисперсных фаз на границах раздела различного происхождения. Модуль сдвига в широкой области амплитуды дефоромации также носит многостадийный характер (рис. 1,1). Вплоть до первой критической амплитуды деформации  $\varepsilon_{\kappa n}$ изменение модуля сдвига практичнски отсутствует. Его приблизительно линейное понижение наблюдается в области амплитуды колебательной деформации єкр.1<є< єкр.2. Начиная с критической точки єкр.2 модуль сдвига нелинейно понижается. В области амплитуд деформации є< єкр.2. изменение модуля сдвига обратимо. Повышение температуры измерения до 100°С позволяет обнаруживать замкнутую петлю изменения модуля сдвига гистерезисного типа, а при 300°C на кривой модуля сдвига появляется разомкнутая петля гистерезиса, т.е. при низких амплитудах деформации кривые подъема и спуска модуля сдвига расходятся. В результате микропластической деформации структура сплава оказывается в разупрочненном состоянии.

В процессе выдержки при 300°С уменьшается площадь разомкнутой петли гистерезиса на кривой амплитудной зависимости модуля сдвига. В случае появления при 300°С максимума  $Q^{-1}(\varepsilon)$  на кривой амплитудной зависимости модуля сдвига обнаруживается спад, глубина последнего уменьшается вплоть до устранения при повышении температуры измерения до 800-850°С.

Отжиг при 850°С и последующее охлаждение со скорости 3°С/мин до комнатной температуры на 15-20% увеличивает значения  $\varepsilon_{\text{кp-1}}$  и  $\varepsilon_{\text{кp-2}}$  критической амплитуды колебательной деформации сплава Si-Ge-GaP (2 мол%). Заметно понижается интенсивность фона внутреннего трения в области амплитудных значений деформации  $\varepsilon < \varepsilon_{\text{кp-1}}$ ; уменьшается наклон кривой Q<sup>-1</sup>( $\varepsilon$ ) в области линейного подъема внутреннего трения  $\varepsilon_{\text{кp-2}}$ , однако практически не изменяется характер нелинейного возрастания внутреннего трения в интервале амплитуд колебательной деформации  $\varepsilon < \varepsilon_{\text{кp-2}}$  и Q<sup>-1</sup>( $\varepsilon$ ) в области  $\varepsilon < \varepsilon_{\text{кp-2}}$  подчиняется экспоненциальной зависимости :

$$\mathcal{E}_{\kappa p \cdot I} \cong \kappa \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{c}^{1/2} \cdot exp(-\frac{\Delta U}{\kappa T}), \qquad (18)$$

где,  $\Delta U$  – эффективное значение энергии связи дислокации с примесным атомом, С – концентрация примесей в атмосфере вокруг дислокации Т – абсолютная температура при которой происходит измерение спектра Q<sup>-1</sup>( $\epsilon$ ). Из представленной зависимости ясно, что повышение значения  $\epsilon_{\rm kp-1}$  при отжиге связано с ростом концентрации атомов примеси в атмосфере дислокаций. Оно ведет к усилению взаимодействия дислокации с атомом примеси, к уменьшению длины колеблющихся сегментов на дислокациях и как следствие этого происходит понижение внутреннего трения.

Отжиг при достаточно высокой температуре (≅850°С) по аналогии кремния [25] может стимулировать образование компексов и дисперсных фаз, содержащих атомы кислорода. Они приемущественно образуются в узлах пересечения полных дислокаций и границ раздела зерен, двойников и фаз. В результате таких изменений возможно резкое увеличение энергии, необходимой для отрыва дислокаций от узлов их пересечения или границ раздела, закрепленных выделениями дисперсных фаз и кислородосодержащими комплексами.

Отжиг, ведущий к изменениям в примесной атмосфере вокруг различных дислокаций, оказывает также влияние на характер амплитудной зависимости

модуля сдвига. Его влияние выражается в уменьшении спада модуля сдвига в области высоких значений амплитуды колебательной деформации (ε>ε<sub>кp</sub>) и сведены к минимальной величине площади замкнутой петли гистерезиса.

Циклическая высокоамплитудная деформация предварительно отожженного образца при амплитуде  $\varepsilon \le 5 \cdot 10^{-3}$  (число циклов-200) ведет к увеличению фона внутреннего трения, наклона кривой Q<sup>-1</sup>( $\varepsilon$ ), понижению значений критических амплитуд деформации  $\varepsilon_{\text{кp}-1}$  и  $\varepsilon_{\text{кp}-2}$  на 20 и 10% соответственно, а также увеличению площади замкнутых петель гистерезисного изменения внутреннего трения и модуля сдвига при температурах измерений, равных 20, 100 и 300°С. Очевидно при циклической деформации большая часть дислокаций отрывается от сильных и слабых центров закрепления. Возможно также образование новых дислокаций. В общих случаях дальнейшее перемещение дислокации происходит в свободном, незакрепленном состоянии.

Характер амплитудной зависимости неупругих свойств сплавов Si-Ge-GaP практически не изменяется при увеличении содержания фосфида галлия в шихте или дополнительного легирования бором до концентрации, равной 1.10<sup>20</sup>см<sup>-3</sup>. В каждом конкретном сплаве измненяются в основном значения критических амплитуд деформации, величины площади петли гистерезиса внутреннего трения и модуля сдвига. Эти изменения показывают упрочняющее влияние легирования бором и слабое разупрочнение при возрастании концентрации галлия и фосфора в твердом растворе Si-Ge и X-фазе. Результаты расчета физико-механических характеристик многокомпонентных сплавов Si-Ge приведены в таблице 15. Многокомпонентные сплавы Si-Ge содержащие Ga, P и В в резличных концентрациях, практически имеют сходные реальные стуктуры. В их структуре наблюдаются твердые растворы Si-Ge с разным содержанием германия, Х-фаза обогащенная в различной степени галлием и фосфором, разнозернная поликристаллическая структура матрицы и Х-фазы, содержащие в большом количестве дислокаций, пакеты деформационных двойников, свирлдефекы и области неоднородно распределенной локализованной деформации по механизму сдвига.

Перечисленые структурные особенности обусловливают наличие сложных многостадийнных изменений внутреннего трения и модуля сдвига в зависимости от амплитуды колебательной деформации.

	I	1			Таб	лица 15	
Образцы	Темпе-	Модуль	Ι	II	Пределы		
	ратура,	сдвига,	критическая	критическая	упругости,		
	°C	$10^{3}  \kappa\Gamma/mm^{2}$	амплитуда	амплитуда	кΓ/	MM <sup>2</sup>	
			колебаний,	колебаний,	Ι	II	
			x10 <sup>4</sup>	x10 <sup>4</sup>			
$Si_{0,85}Ge_{0,15}+$	20	3,6	0,8	30	30,8	108	
+2мол.%GaP	150	3,45	0,6	25	21,7	86	
$(\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3})$	250	3,40	0,45	20	15,8	72	
	350	3,30	0,40	13,0	13,2	43	
	450	3,20	0,30	11,0	9,6	35	
	550	3,15	0,20	10,0	6,3	31,5	
	650	3,10	0,15	8,0	4,5	24	
$Si_{0,85}Ge_{0,15}$ +	20	4,0	1,2	31,0	48	124	
+2мол.%GaP+	150	3,9	1,0	28,5	39	111,5	
$+B(\sim 5.10^{19} \text{ cm}^{-3})$	250	3,75	0,90	23,0	34	86,2	
	350	3,50	0,80	16,0	28	56,0	
	450	3,40	0,70	14,5	21,8	49,3	
	550	3,85	0,50	12,0	16,7	46,20	
	650	3,30	0,35	10,5	11,5	34,65	
$Si_{0,85}Ge_{0,15}$ +	20	3,45	0,70	26,0	24,10	89,7	
+5мол.%GaP+	150	3,20	0,6?	23,0	19,2	73,6	
$+(\sim 10^{20} \text{cm}^{-3})$	250	3,20	0,55	19,5	17,6	62,4	
	350	3,15	0,40	17,0	12,6	53,5	
	450	3,10	0,30	11,5	9,3	35,7	
	550	3,0	0,20	9,0	6,0	27,0	
	650	2,85	0,10	7,5	2,85	21,37	
$Si_{0.85}Ge_{0.15}$ +	20	3.5	1,00	28,5	35,0	96,75	
+5мол.%GaP+	150	3,35	0,85	23,5	28,5	82,2	
$+B(\sim 10^{20} \text{cm}^{-3})$	250	3,25	0,80	19,0	26,0	61,75	
	350	3,20	0,70	16,5	22,4	52,8	
	450	3.15	0,65	14,0	20,5	44,10	
	550	3,10	0,50	11,5	15,5	35,65	
	650	3,0	0,40	9,0	12,0	27,0	

Механические характеристики сплавов Si-Ge

#### 2.3.7. Термическое расширение сплавов Si-Ge-GaP

Характер термического расширения в полупроводниковых кристаллах во многом определяется существованием направленных ковалентных связей в кристаллической решетке. Легированием можно сгладить пространственное распределение электронной плотности в решетке, в частности в кристаллической решетке типа алмаза (Si-Ge), в результате которого изменяются упругие константы и значения коэффициента термического расширения.

В сплавах Si-Ge-GaP небольшие локализованные деформации в области растворенных атомов Ga и P могут вызвать сравнительно небольшие изменения коэффициента термического расширения. Однако наличие в реальной структуре сплава больших неоднородных напряжений вблизи скоплений дислокаций, в пакетах двойников, в области дисперсных фаз и границ раздела различного происхождения может оказать сушественное влияние на ход кривой  $\alpha(T)$  и значение КТР в области повышенных температур.

В действительности на температурную зависимость КТР исследуемого сплава Si-Ge-GaP (2мол%) выше, отмеченные особенности структуры оказывают отчетливое влияние. В интервале температур 20-200°C КТР заметно увеличивается, затем следует область весьма слабого увеличения. При температурах около 300°C вновь начинается возрастания продолжающееся до 450°C. Затем рост КТР вновь замедляется.

Отжиг при 850°С, в течении 5ч. в камере дилатометра не оказывает влияние на необычное изменение КТР в области 200-400°С. Изменение скорости нагрева – охлаждения в диапазоне 1-5°С/мин также весьма слабо изменяет форму кривой  $\alpha$ (T). Однако было замеченно, что при повышении скорости нагрева до 5°С /мин более четко обнаруживается изменение скорости возрастания КТР в интервале 200-400°С.



Рис. 47. Температурная зависимость коэффициента термического расширения сложнолегированных сплавов Si-Ge.  $1.Si_{0,85}Ge_{0,15}$ +GaP; 2.  $(Si_{0,85}Ge_{0,15}$ +GaP):B

Легирование бором обуславливает появление дырочной проводимости с концентрацией дырок ~ $1\cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Движение дырок происходит относительно малой скоростью переключения валентных связей между атомами в кристаллической решетке и может оказать слабое влияние на ход кривой  $\alpha$ (т). Однако тепловое воздействие 200-400°С может изменить электрическую активность и,

соответственно, подвижность структурных дефектов результатом которого возможно является ускоренное увеличение КТР выше 300°С в сплаве Si-Ge-GaP-P.

В отличии от электронов проводимости дырки оказывают слабое сглаживающее влияние на жестко направленные связи. Образованные при атомах бора локализованные области сжатия решетки обусловливают относительно низкие значения КТР в исследуемых образцах Si-Ge-GaP-B при температурах 20-800°C.

# 2.3.8. Термоэлектрические свойства комплексно-легированных сплавов Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0,15</sub>

Известно, что легирование сплавов Si-Ge фосфидом галлия [65] изменяет их термоэлектрические свойства таким образом, что существенно увеличивается эффективность преобразования **(B** основном за счет снижения теплопроводности). При этом существенно изменяются концентрация носителей тока И ИХ подвижность, что дает возможность ругулирования термоэлектрических свойств сплавов Si-Ge.

С целью получения поликристаллических сплавов n-типа легирование проводилось фосфидом галлия. Полученные материалы характеризуются относительно низкой величиной теплопроводности и высоким коэффициентом Зеебека.

Примечательно, что комплексно-легированные кристаллы, полученные из сплавов Si-Ge, характеризуются высокотемпературной диффузионной активностью компонентов, высокой концентрацией и подвижностью дефектов. Это определяет непостоянство электрофизических параметров упомянутых кристаллов. Поэтому, необходимо выполнить высокотемпературный отжиг с длительной выдержкой.

Изучено влияние термической обработки на электрофизические и термоэлектрические свойства, микроструктуру и микротвердость комплексно-легированных сплавов Si-Ge. Образцы были легированы 2,0 и 5,0 мол% GaP.

В таблице 16 представлены термоэлектрические характеристики кристаллов n-типа при комнатной температуре в исходном и отожженном состояниях. Как показано, после отжига наблюдается тенденция увеличения коэффициента термоэлектрической эффективности.

	Концентрация		Электропровод		Коэффициент		Теплопровод		Коэффици	
	носителей тока		ность σ,		Зеебека		ность, χ,		ент термоэ-	
			Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>		$\alpha$ , 10 <sup>-6</sup> ·B·K <sup>-1</sup>		Вт·см <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>		лектр. пре	
Образцы							$\cdot 10^{-1}$		образ.,	
									$Z, 10^{-3} \cdot K^{-1}$	
	Исх.	Отжиг,	Исх.	отжиг,	Исх.	Отжиг,	Исх.	Отжиг,	Исх.	Отжиг,
		850°C,		850°C,		850°C,		850°C,		850°C,
		50 ч		50 ч		50 ч		50 ч		50 ч
Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> +	3.0·10 <sup>19</sup>	$3.9 \cdot 10^{19}$	1000	1280	107	124	0.32	0.39	0.34	0.46
+5мол%GaP										
Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> +	$2.0 \cdot 10^{20}$	$4.0 \cdot 10^{20}$	895	980	150	168	0.53	0.58	0.38	0.48
+2мол%GaP										

Термоэлектрические характеристики кристаллов  $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ , легированных GaP

Согласно табличным данным после отжига эффективность Z заметно увеличена по отношению к исходному состоянию. Незначительно увеличивается после отжига концентрация носителей тока. Показано, что после отжига не замечены значительные изменения концентрации электронов комплекснолегированных сплавов Si-Ge. Увеличение теплопроводности, вероятно, вызвано увеличением размера зерна и перераспределением примесей в дислокационном ядре в результате отжига. Это свидетельствует о том, что в процессе отжига рассеяние фононов в объеме кристалла уменьшается.

Термоэлектрические свойства комплексно-легированных сплавов Si-Ge изучались при высоких температурах в диапазоне 20-750°C. Экспериментальные данные показали, что электропроводность уменьшается с ростом температуры. В диапазоне 20-300°С электропроводность - о уменьшается относительно быстрее, но при высоких температурах она уменьшается значительно медленно. Температура начала насыщения электропроводности также уменьшается. Значение коэффициента Зеебека для сплавов Si-Ge легированных GaP, заметно увеличивается при росте температуры. Температурная зависимость коэффициента Зеебека аналогично литературным данным для простых сплавов Si-Ge, легированных отдельно В или As. Абсолютные значения коэффициента Зеебека для сплавов Si-Ge легированных GaP, при комнатной температуре, незначительно отличается от литературных данных сплавов Si-Ge.

Таблица 16

Абсолютные значения теплопроводности значительно снижается для сплавов Si-Ge, легированных GaP, чем для сплавов легированных отдельными элементами. Было замечено, что в результате температурных изменений термоэлектрических свойств, теплопроводность уменьшается. Температурная зависимость коэффициента термоэлектрического преобразования для комплексно-легированных сплавов Si-Ge не достигает насыщения. Это позволяет предполагать, что коэффициент термоэлектрического преобразования Z, который достигает 0,98 · 10<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup>при 900К может ещё увеличиться в области высоких температур. Такие большие значения коэффициента термоэлектрического преобразования для сплавов Si-Ge пока не известны.

Таким образом, осуществленный нами режим термообработки не ухудшает термоэлектрические характеристики полученных комплексно-легированных сплавов Si-Ge. Согласно литературным данным [65] их ухудшение ожидается при более высоких температурах (выше  $1300^{\circ}$ C) после отжига с выдержкой (~1000ч). Для сохранения термоэлектрических характеристик при этих условиях необходимо сделать покрытие их поверхности. Для этой цели используется нитрид кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [55], как защитный слой для кристаллов Si-Ge.

Для создания дырочной проводимости сплавы Si-Ge-GaP были легированы бором до исходной концентрации ~10<sup>19</sup>-10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>. Для проведения сравнительного анализа была также изменена концентарция фосфида галлия в шихте. Полученные объёмные кристаллы содержали GaP в количестве 2 мол% и ~5 мол%.

Результаты измерений термоэлектрических параметров сплавов Si-Ge с различным содержанием GaP, сведены в таблице 17. Видно, что сплав с большим содержанием GaP характеризуется относительно большим значением электрипроводности вплоть до температуры 700°С. Наблюдается также тенденция увеличения коэффициента термо-э.д.с. при возрастании температуры. Как ожидалось, значение темплопроводности в исследуемых сплавах понижается с ростом температуры измерений. Все измерения в эксперименте проводились при наличии градиента температуры на торцах образцов, равном 20°С.

Полученные значения термоэлектрической эффективности преобразования сплавов р-типа несколько ниже по сравнению со сплавами n-типа идентичного по содержанию Ge и GaP.

#### Термоэлектрические характеристики сплавов Si-Ge

Таблица 17

Комплексно легирован-	Темпера-	конц.нос.	Электропро-	Коэффи-	Теплопро-	Коэффиц. эф-
ные сплавы системы	тура из-	тока п.	волность, σ.	циент	волость, $\gamma$ .	фективн. пре-
Si-Ge	менения,	см-3	$OM^{-1} \cdot CM^{-1}$	Зеебека.	$BT \cdot CM^{-1} \cdot K^{-1}$	образования, Z,
	T°C	-		α	$10^{-1}$	$10^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$
	1, 0			$10^{-6} \cdot B \cdot K^{-1}$	10	
Исходные образцы	20	$1 \cdot 10^{20}$	890	78	0,15	0,36
Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> +2мол%GaP+B	100		740	100	0,14	0,52
	300		612	118	0,13	0,66
	500		570	130	0,11	0,88
	750		460	142	0,10	0,93
Отожжённые при 850°С,	20	$4 \cdot 10^{20}$	900	82	0,16	0,38
(50 ч.) образцы	100		720	105	0,15	0,68
Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> +2мол%GaP+B	300		645	125	0,14	0,72
	500		610	140	0,13	0,92
	750		495	152	0,12	0,95
Исходные образцы	20	$7 \cdot 10^{20}$	625	84	0,13	0,33
Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> +5мол%GaP+B	100		520	95	0,10	0,47
	300		460	102	0,08	0,68
	500		410	110	0,07	0,77
	750		338	138	0,07	0,92
Отожжённые при 850 °С,	20	$2 \cdot 10^{20}$	587	90	0,14	0,34
(50 ч.) образцы	100		525	110	0,12	0,53
Si <sub>0.85</sub> Ge <sub>0.15</sub> +5мол%GaP+B	300		405	138	0,10	0,77
	500		320	150	0,08	0,90
	750		242	165	0,07	0,94

После отжига при 850°С в течение 50 ч в вакууме изменения электрофизических параметров более заметны в сплавах Si-Ge-GaP-B с большим содержанием GaP. Очевидно, в структуре этих сплавов присутствуют в большом количестве термически нестабильные дефекты с изменяющимися электрическими характеристиками. Их концентрационное и конфигурационное изменение при отжиге могут быть причиной изменения элеткрофизических свойств и, соответственно, величины коэффициента термоэлектрической эффективности многокомпонентных сплавов на основе твёрдого раствора Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>.

Такого рода дестабилизирующее влияние продолжительного отжига в вакууме на величины  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\chi$  и Z обнаружено в сплавах Si-Ge, полученных горячим прессованием порошков в области температур 1200-1350°C [65]. Эти изменения в структуре металло-керамических образцов Si-Ge-GaP, отнесены к дисперсным фазам и формированию областей, обогащенных Ge и Ga.

В нашем случае при кристаллизации методом Чохральского роль границ раздела сведена к минимуму. Однако наличие в спектрах внутреннего трения гистерезисных эффектов рассеяния энергии колебаний в области температур 200-400°С и 550-850°С, а также результаты структурных исследований не исключают возможность реализации структурных изменений в процессе непрерывного нагрева или отжига массивных кристаллов Si-Ge, легированных GaP и B.

#### Выводы

1. Методами металлографического, рентгеновского дифракционного и локального спектрального анализов исследована микроструктура многокомпонентных сплавов на основе твердого раствора Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub>, легированных раздельно бором, мышьяком и фосфидом галлия и совместно фосфидом галлия и бором. Массивные образцы получены кристаллизацией из расплава – методом Чохральского.

- Показано, что микроструктура исследуемых сплавов неоднородна и характеризуется разнозернистостью и дефектами; в структуре выявлены двойники и их скопления, линий и области локализованного сдвига, дислокаций и «свирл-дефекты»;
- Во всех исследуемых сплавах выявлены два твёрдых раствора Si-Ge, чётко отличающиеся друг от друга величиной параметра решётки. Нелегированном и легированном бором в сплавах Si-Ge выявлена новая ромбическая фаза, содержащая кремний и германий, а в сплаве легированного мыщьяком – тетрагональное растяжение решётки алмазного типа. В сплавах содержащих фосфиди галлия, дополнительно обнаруживается фаза – фосфид кремния;
- В микроструктуре образцов твёрдых растворов Si-Ge зафиксированы области различающиеся концентрацией германия. Атомы германия в кристаллической решетке кремния располагаются неупорядоченно, не образуя сверхструктуры.

2. Исследованы температурные и амплитудные зависимости внутреннего трения и модуля сдвига сложнолегированных сплавов Si-Ge.

- Выявлены релаксационные максимумы внутреннего трения и дефекты модуля сдвига, обусловленные движением различных дислокаций в поле механического напряжения;
- Установлены закономерности изменения активационных характеристик релаксационных процессов и модуля сдига под воздействием легирования, термической обработки и высокотемпературной циклической деформации;

 Показано, что легирование бором увеличивает активационные характеристики релаксационных процессов, абсолютную величину модуля сдвига, критические амплитуды деформации отрыва дислокаций от слабых и сильных центров закрепления, пределы упругости и микротвёрдость.

3. Исследовано влияние реакторного облучения на термоэлектрические свойства n- и p- типа сплавов Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> электронной и дырочной проводимости, легированных фосфором и бором.

- Определены «пороговые» значения флюенсов быстрых нейтронов, по достижению которых в кремний-германиевых сплавах начинается резкое возрастание электросопротивления и термоэлектродвижущей силы;
- Установлено, что в условиях облучения при флюенсе нейтронов ≥10<sup>19</sup> см<sup>-2</sup> и температуре облучения ≈ 600°С, более радиационностойким являются птипа сплавы Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>;
- Предложен механизм и единное описание закономерностей изменения удельной электропроводности n- и p- типа сплавов Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> при облучении в реакторе. Наблюдаемое различие повреждающей дозы облучения и изменения состава мишеней объясняется расщеплением ядра <sup>10</sup>В с образованием гелия и лития в сплавах p- типа.

4. Исследованы термоэлектрические характеристики – электропроводность, теплопроводность и коэффициент Зеебека и определены значения эффективности термоэлектрического преобразования тепловой энергии в электрическую многокомпонентных сплавов Si-Ge в интервале температур 20-750<sup>0</sup>C.

– Показано, что полученные многокомпонентные сплавы Si-Ge-GaP и Si-Ge-GaP-B характеризуются электронным и дырочным типом проводимости соответственно. Максимальные значения эффективности термоэлектрического преобразования – (0,90-1,00). 10<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup> значительно превосходят показатели традиционных сплавов Si-Ge, легированных фосфором и бором. Применение указанных сплавов в термоэлектрогенераторах может на 30% повысить их КПД.

#### Список трудов опубликованных по теме диссертации:

- Darsavelidze G., Esiava R., Khutsishvili E., Bokuchava G., Chubinidze G., Gabrichidze L., Kobulashvili N. High-Temperature Annealing Effects on the Thermoeletrical Properties, Microstructure and Microhardness of Complexly Doped Si<sub>0,83</sub>Ge<sub>0,17</sub> Alloys. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, 2005, Volume 171 Number 3. 482-485.
- Бокучава Г. В., Мургулия Г.Э., Кашия В.Г. Исследование влияния реакторного облучения на термоэлектрические свойства сильнолегированного n- и p- Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub>.
  Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ). Серия "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение" (86), Украина, Национальный Научный Центр "Харьковский Физико-Технический Институт". 2005, N3, 68-72.
- Darsavelidze G., Esiava R. Bokuchava G., Chubinidze G., Gabrichidze L., Gverdtsiteli V. Physico-Mechanical Properties of Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> Alloys. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, 2005, Volume 172, number 1, 84-87.
- Дарсавелидзе Г. Ш., Мхеидзе Т.Д., Курашвили И., Р., Есиава Р. А., Бокучава Г. В., Гулдамашвили А.И., Широков Б. М. Влияние германия на физико-механические характеристики монокристаллического кремния. Труды XVII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. Украина, г. Алушта, 2006, 4-9 сентября, 263-264.
- 5. Дарсавелидзе Г.Ш., Бокучава Г.В., Барбакадзе К.Г., Саная Е.Е., Габричидзе Л.Л., Есиава Р.А. Влияние высокотемпературной деформации и отжига на физикомеханические характеристики сплава Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>. Термоэлектрики и их применение. Доклады X международного семинара 2006, Санкт-Петербург, 299-304.
- Бокучава Г.В., Гулдамашвили А. И., Кутелия Р.Н. Изменение микротвёрдости и микроразмеров карбида бора при ионной бомбардировке. Труды XVII Международной конференции по физике ра-диационных явлений и радиационному материаловедению. Украина, г. Алушта, 2006, 4-9 сентября. 261-263.
- Bokuchava G., Kurashvili I., Sanaia E., Darsavelidze G. Physico-Mechanical Properties of Si<sub>0.85</sub>Ge<sub>0.15</sub>:GaP Alloy. Bulletin of Georgian National Academy of Sciences, v. 175, 2, 2007, 53-56.
- Бокучава Г.В., Гулдамашвили А.В., Кекелидзе Л.И., Кутелия Р.Н., Небиеридзе Ц.М., Сичинава А.В., Широков Б. Разупрочнение и распухание карбида бора и бора при бомбардировке различними ионами. Авиационно-космическая техника и технология, Харьковский Авиационный Институт, Харьков, 2(38), 2007, 71-78.
- Bokuchava G., Barbakadze K., Gabrichidze L., Darsavelidze G. Microstructure and Thermoelectrical Properties of Cimplex-doped Si<sub>0,85</sub>Ge<sub>0,15</sub> Alloys. Georgian Engineering News. 1, 2008, 47-51.

### Использованная литература

- 1. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974, 370c
- 2. Постников В.С. Внутреннее трение в полупроводниках. В кн.: Механизмы внутреннего трения в полупроводниках и металлических материалах. М., Наука, 1972, 6-16.
- 3. Антипов С.А., Дрожжин А.И., Рощупкин А.М. Релаксационные явления в нитевидных кристаллах полупроводников. Воронеж: Издательство Воронежского университета, 1987. 192 с.
- 4. Дургарян А.А. Спектр релаксации термоактивационного движения дислокаций в условиях ультразвукового нагружения Доклады АН Арм. ССР. 1983. т. 72, N4. 173-177.
- 5. Антипов С.А., Дрожжин А.И., Мишин И.В., Рощупкин А.М. Низкотемпературный дислокационный максимум внутреннего трения в нитевидных кристаллах кремния, ЖТФ. 1987. 57, N12. 2382-2384.
- 6. Дургарян А.А., Фахем М.А. Дислокационное поглощение ультразвука при высоких температурах в кристаллах кремния. Изв. АН Арм.ССР Физика. 1976. 11, N2. 116-121.
- 7. Антипов С.А., Дрожжин А.И., Рощупкин А.М. Аномальное поглощение в кремнии в диапазоне температур 300-700К. ФТТ. 1985. 27, N7. 2091 2094.
- 8. Labush R. Berechung des Peierlspotentials im Diamandgitter Phys. Stat.Sol. 1965. 10, 2, 645-652.
- 9. Александров Л.Н., Зотов М.И., Эдельман Ф.Л. Некоторые затухания волн в пластически деформированном кремнии ФТТ. 1970. 12, N4. 1859-1860.
- 10. Дрожжин А.И., Антипов С.А., Беликов А.М. Высокотемпературное затухание и микропластичность кремния ФТТ.1982. 24, N4. 1223-1225.
- 11. Дрожжин А.И., Антипов С.А. Пик внутреннего трения в кремнии. ФТТ. 1980. 22, N12. 3712-3715.
- 12. Антипов С.А., Дрожжин А.И., Рощупкин А.М. Природа высокотемпературного максимума внутреннего трения в нитевидных кристаллах кремния. ФТТ. 1983. 25, N5. 1392-1396.
- Gadaud P.et Woirgard I.Edute de la mobilite des dislocations dans le silicium. Monocristalline par frottement interieur haute temperature Revue Phys. Appl. 1988. t, 7,760-768
- 14. Дрожжин А.И., Антипов С.А., Мишин И.В., Федоров Ю.А. Амплитудная зависимость и фон виутрепиего трения в нитевидных кремния при температурах выше 200К. В кн.: Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неметаллических материалов. М.: Наука, 1989. С. 223-226.
- 15. Хасигути Р., Игата Н., Комосита Г. Максимумы внутреннего трения в металлах, подвергнутых холодной деформации. В кн.: Внутреннее трение и дефекты в металлах. М. Металлургия, 1965.293-303.
- 16. Антипов С.А., Дрожжин А.И., Мишин И.В., Щетинин А.А. Амплитудная зависимость внутреннего трения в нитевидных кристаллах кремния при температурах ниже ЗООК Известия Вузов. Физика. 1989. 32, N2. 109-110
- 17. Ермаков А.П., Старовиков М.И., Антипов С.А., Дрожжин А.И. Дислокационная структура деформированных изгибом нитевидных кристаллов кремния Кристаллография. 1989. 34, N2. 512-516.

- 18. Беликов А.М., Дрожжин А.И., Антипов С.А. Релаксационный спектр циклически деформированных нитевидных кристаллов кремния Известия вузов. Физика. 1983. 26, N7. С. 49-53.
- 19. Дургарян А.А., Саканян М.С., Гардилян Р.С Амплитудная зависимость поглощения ультразвука в кристаллах кремния ФТТ. 1983. 25, N9. 2854-2856.
- 20. Антипов С.А., Батаронов И.Л., Дрожжин А.И., Мишин И.В., Рощупкин А.М. О механизме низкотемпературных пиков внутреннего трения в нитевидных кристаллах кремния ФТТ. 1989. 31, N9.163-169.
- 21. Орлов А.И., Зонштайн Е.М. О структуре перегибов и ступенек на дислокациях в решетке германия Кристаллография.1967.,12,N5. 951-953
- 22. Нацик В,Д. Квантовое движение дислокаций через локальные барьеры. ФНТ. 1979, 5, №4, 400-414.
- 23. Хирт ДЖ., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972., 59.
- 24. Шведов Е.А., Ашмарин Г.М. Внутреннее трение поликристаллического кремпия. В кн.: Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Каунас: КПИ, 1974.,183-185.
- 25. Шведов Е.А., Ашмарин Г.М. Некоторые особенности внутреннего трения поликристаллического кремния. В кн.: Механизмы внутреннего трения в твердых телах. М.: Наука, 1976. 52-54.
- 26. Бармин Ю.В. Внутреннее трение и модуль упругости аморфного кремния. В кн.: Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неметаллических материалов. М.: Наука, 1989., 263-269.
- 27. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978., 798с.
- 28. Darsavelidze G., Mukhraneli T., Gabunia D., Gabrichidze L., Antadze M. Damping Processes of Torsional Vibrations in the Specimens of Doped Silicon. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, 162, N3, 2000, 453-455.
- 29. Berdzenishvili K., Darsavelidze G., Gabrichidze L., Kekua M. Effect of doping on the properties of oxidized Single cristal Silicon. Inorganic Materials 33 (11), 1997, 1098-1099.
- 30. Петухов Б.В. О пороговых напряжениях при движении дислокации в примесных полупроводниках. ФТП., том 41, вып. 6, 2007, 645-650.
- Yonenaga I., Taishi T., Xuang X., Hoshikawa K. Dislocation impurity interaction in Czochralski – grown Si heavily doped with B and Ge. Crystal Growth, 275, 2005, c 501- c 505.
- 32. Taishi T., Xuang X., Yonenaga I., Hoshikawa K. Dislocation free Czochralski Si crystal growth withouth a thin neck: dislocation behavior due to incomplete Seeding. Crystal Growth, 258, 2003, 58-64.
- 33. Yonenaga I. Growth and fundamental properties of SiGe bulk crystals. Crystal Growth, 275, 2005,91-98.
- 34. Yonenaga I., Sumino K. Dislocation velocity in GeSi alloy. Appl. Prus. Lett. 69(9), 1996, 1264-1266.
- 35. Abrosimov N.V., Alex V., Dyachenko-Dekov D.V., Iunin Iu.L., Nikitenko V.I., Orlov V.I., Rossolenko S.N., Schröder W. Disli\ocation and kink motion Study in the bulk SiGe alloy single crystals/ Materials Science and Engineering, A234-236, 1997, 735-738.
- 36. Iunin Iu.L., Nikitenko V.I. Dislocation Kink Dynamics in Crystals with Deep Peirls Potential Relief. Prys. Stat. Sol. (a), 171, n17-26.

- 37. Hull R., Stach E.A., Tromp R., Ross F., and Reuter M. Interaractions of moving Dislocations in Semiconductors with Point, Line and Planar Defects. Phys. Stat. Sol., 171, 199,133-146.
- 38. Kurashvili I., Bokuchava G., Mkheidze T., Baratashvili I., Darsavelidze G. Inelastic Properties of monocrystalline Si-Ge Aloys. Bulletin of the Georgian 38.National Academy of Sciences, vol. 175, N4, 2007, 62-66.
- 39. Дарсавелидзе Г.Ш., Мхеидзе Т.Д., Курашвили И.Р., Есиава Р.А. Бокучава Г.В., Гулдамашвили А.И., Широков. Влияние германия на физикомеханические характеристики монокристаллического кремния. Труды XVII Международной конференции по физике радиационных явлении и радиационному материаловедению. Алушта, Крым. 2006, 263-264.
- 40. КурашвилиИ.Р., Бокучава Г.В. Габричидзе Л.Л., Саная Е.Е., Бадзошвили В.И., Мхеидзе Т.Д., Дарсавелидзе Г.Ш. Дислокационная неупругость монокристаллического сплава Si<sub>0,98</sub>Ge<sub>0,02</sub>, легированного мышьяком. Проблемы металлургии, сварки и материаловедения, №1(15), 2007, 21-27.
- 41. Кекуа М.Г., Хуцишвили Э.В. Твердые растворы полупроводниковой системы германий-кремний. Тбилиси : «Мецниереба», 1985, 174с.
- 42. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем т.П. М.:Физико-математической литературы, 1962, 982с.
- 43. Глазов В.М., Земсков В.С. Физико-химические основы легирования полупроводников. М.: «Наука», 1967, 371с.
- 44. Dismukes J.P., Ekstrom I., Steigmeier E.F., Kudman I., Beers D.S. Thermal and Electrical Propertes of Heavily Doped Ge-Si Alloys up to 1300K. J. of Appl. Phys. **35** (1964), pp. 2899-2907
- 45. Гвердцители И.Г., Губанов Ю.Д., Лалыкин С.П., Каландадзе Г.И., Матиташвили А.И. Исследование по созданию высокотемпературных полупроводниковых преобразователей. Отчёт п/я А-7797, инв. №64,1960, 85с.
- 46. Гвердцители И.Г., Губанов Ю.Д., Каландадзе Г.И., Лалыкин С.П., Матиташвили А.И. Ас. №22165 (СССР), 1960
- 47. Гвердцители И.Г., Губанов Ю.Д., Каландадзе Г.И., Лалыкин С.П., Матиташвили А.И. Создание высокотемпературных полупроводниковых преобразователей тепловой и ядерной энергии в электрическую. Отчёт п/я А-7797, инв. №66,1961, 132с.
- 48. Гвердцители И.Г., Губанов Ю.Д., Каландадзе Г.И., Лалыкин С.П., Матиташвили А.И. Ас. №26505 (СССР), 1963
- 49. Барбакадзе К.Г., Александрова Т.И., Гвердцители И.Г., Каландадзе Г.И., Лалыкин С.П. Ас. №29876 (СССР), 1965
- 50. Баранов В.Ф., Губанов Ю.Д., Долотов О.Г., Лалыкин С.П., Жуков В.Ф., Александрова Т.И., Нестеров К.С., Ковырзин В.К., Крия Э.Р. Разработка, изготовление и испытание ТЭГ для установки 4Э-20. Отчёт СФТИ, инв.№6493, 1986, 171с.
- 51. Глазова А.М.: Жуков В.Ф., Инглизян П.Н., Лалыкин С.П., Шевченко Я.М. Термоэлектрические свойства сплавов Si-Ge при высоких температурах. ИБ ППТЭЭ и ТЭ, 6 (80), 1977, с. 101-105
- 52. Барбакадзе К.Г., Гвелесиани А.А., Гвердцители И.Г., Лалыкин С.П., Эристави А.М. Ас. №31759 (СССР),1964
- 53. Барбакадзе К.Г., Бигвава А.Д., Векуа Т.С. Разработка низкоомного перехода к термоэлектрическим сплавам системи

кремний-германий. Ч.1. Исследование условии коммутирования кремнегерманиевых сплавов. ИБ ППТЭЭ и ТЭ, 1 (81), 1978, с.63-72

- 54. Барбакадзе К.Г., Векуа Т.С., Дедегкаев Т.Т. Разработка низкоомного коммутационного перехода к термоэлектрическим сплавам системи кренийгерманий. Ч.2. Исследование стабильности коммутационного перехода от кремнегерманиевого сплава на вольфрам. ИБ ППТЭЭ и ТЭ, 1 (81), 1978, 72-78
- 55. Braun J.F. In: proc. of XIX International Conference of the Energy Conversion. S.-Peterburg, 1995, pp. 394-400
- 56. Гогишвили О.Ш., Залдастанишвили М.И., Криворучко С.П., Сабо Е.П., Швангирадзе Р.Р. Кремний-германиевий термоэлектрический материал, полученный механоактивационным синтезом. Доклады VII Межгосударственного семинара Термоэлектрики и их применения. Санкт-Петербург, 2000, с.166-171
- 57. Rowe D.M. Recent Developments in Thermoelectric Materials. Applied Energy 24 (1986), pp. 139-162
- 58. Scoville N., Bajgar C., Rolfe J., Fleurial J.P., Vandersande J. Thermal Conductivity Reduction in SiGe Alloys by the Addition of Nanophase Pfrticles. Nanostructred Materials, Vol. 5, #2, pp.207-223, 1995
- 59. Гогишвили О.Ш., Залдастанишвили М.И., Криворучко С.П., Сабо Е.П., Швангирадзе Р.Р. Кремний-германиевий термоэлектрический материал, полученный механоактивационным синтезом. Доклады VII Межгосударственного семинара Термоэлектрики и их применения. Санкт-Петербург, 2000, с.166-171
- Yonenaga I., Li W.J., AkaShi T., Auzawa T., Goto T. Temperature dependence of electron and hole mobilities in heavily impurity-doped SiGe single crystals. J.Appl. Phys. 98, 063702 (2005) pp. 1-4
- 61. Xu Guri-Ying Jiang Huawei, Zhang Chunyan, Wu Xiaofeng, Niu Sitong. Thermoelectric properties on n- type Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub> with different dopants. 2006 International Conference on Thermoelectrics, pp. 272-275.
- 62. Карумидзе Г. С., Метревели Р. Ш., Соловьёв Ю. А.. Исследование влияния реакторного облучения на термоэлектрическую эффективность сплава Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub>. Информационный бюллетень "Прямое Преобразование Тепловой Энергии в Электричество и Топливные Элементы "(ИБ ППТЭЭ и ТЭ). 1972, №2, с. 45-48.
- 63. Карумидзе Г. С., Лалыкин С. П., Соловьёв Ю. А.. Исследование причин понижения термоэлектрической эффективности сплава кремний-германий при облучении в реакторе. *ИБ ППТЭЭ и ТЭ*. 1974, №5, с. 58-63.
- 64. Коноплёва Р. Ф., Литвинов В. Л., Ухин Н. А.: Особенности радиационного повреждения полупроводников частицами высоких энергий. М.: Атомиздат. 1971. 75с.
- Vandersande W., Wood Ch., Draper S. Effect of Temperature Annealing on the Thermoelectric Properties of GaP Doped SiGe. Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 97 (1987), pp. 347-352
- 66. Wood Ch. Refactory Semicondactors for High Temperature Thermoelectric Energy Conversion. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 97, 1987, pp. 335-346
- 67. Cook B.A., Harringa J.L., Han S.H. Vining C.B. Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub> thermoelectric alloys hrepeard with GaP additions. J. Appl. Phys. 78 (9), 1995, pp. 5474-5480
- 68. Gao Min, Rowe D.M. High-Temperature Annealing Properties of SiGe/Gap Alloys. NAIC- ID(RS)T-0604-93. 25.04.1995. pp. 1-10.

- 69. Петров А.В. Методики измерения теплопроводности в полупроводниках при высоких температурах. Сборник «Термоэлектрические свойства полупроводников». Изд. АН СССР, М., 1963г. 37-43.
- 70. Таран Ю.Н., Глазов В.М., Регел, А.Р. и др. Структурные превращения при нагреве монокристаллов кремния. ФТП. т.25. 1991. в.4. 588-595.
- 71. Таран Ю.Н., Куцова В.З., Червоный И.Ф., Швец Е.Я., <u>Фалькевич Э.С.</u> Полупроводниковый кремний: теория и технология производства. Монография. Издательство – типография Запорожской государственной инженерной академии, г. Запорожье, 2004. 343.
- 72. Таран Ю.Н., Куцова В.З., Носко О.А. Фазовые переходы полупроводникметалл. Успехи физики металлов. 2004. т.5. 87-166.
- 73. Алгоритмы и программа восстановления зависимостей / Под ред. Вапника. М.: Наука, 1984. 816.
- 74. Шмытко И.М., Изотов А.Н., Афоникова Н.С., Виейрас, Рубио Г. Фазовые переходы в монокисталлах кремния, обусловленные ориентированной пластичекой доформацией, Ф.Т.Т., 1998, том 40, 40, №4, 746-749.
- 75. Pagava T., Bashaleishvili Z. Migration Energy of Vacancies in p.Type Silicon Crystals. Semiconductors, vol.37, #9, 2003, 1033-1036.
- 76. J. Fennandze and F. Povolo/ Amplitude dependent damping in zircaloy-4 and zirconium at high temperature. J. of Nuclear Materials, 66, 1977, pp.79-87/
- 77. М.А. Криштал, С.А. Головин. Извлечение информации о структуре и свойствах металлических материалов из данных по внутренневому трению. В кн.: «Аналитические возможности метода внутреннего трения». М., «Наука», 1974, с. 178-190.
- 78. М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических рещёток. М.:»ИЛ», 1958, с. 488.
- 79. Gaurn N.K.S. Phonon thermal cjndictivity of heavili doped Si-Ge Aalloys/ Physical Review, 95B, 1978, 106-114.
- 80. Долголенко А.П. Отжиг в процессе реакторного облучения высоколегированных n- и p-Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub>. Труды XV Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедениюю 10-15 июня, 2002, Алушта, Крым. 284-285.
- 81. Бокучава Г.В., Мургулия Г.Э. Кашия. В.Г. Исследование влияния реакторгого облучения на термоэлектрические свойства сыльнолегированного пи р- Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub>. ВАНТИ, Серия: ФРП и РМ. 2005, №3(86), с.68-72.
- 82. Кашия В., Шерозия В., Бокучава Г. Термоэлэктрические генераторы тока космического, наземного и подводного назначения. Georgian Engyneering News (Ru), 2003. # 4,79-82.
- 83. Мургулия Г. Е.. Разработка экспериментальных устройств и методов и исследование термоэлектрических свойств сильнолегированных кремнийгерманиевых сплавов в условиях реакторного излучения / Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук. Тбилиси. 1997, 154.
- 84. Болотов В. В., Васильев А. В.. Высокотемпературное облучение германия и кремния. В кн. "Радиационные дефекты в полупроводниках ". Под ред. Смирнова Л. С.. Новосибирск: Наука. 1979. 61-77.
- 85. Гвердцители И. Г., Карумидзе Г. С., Соловьёв Ю. А., Влияние изотопного состава легирующего элемента «В» на термоэлектрические параметры сплава Si<sub>0,7</sub>Ge<sub>0,3</sub> в установках реакторного облучения. ИБ ППТЭЭ и ТЭ. 1970. №4.С. 55-60.

- 86. Norbet M.S., Robinson M.T., Torrens I.M., A Proposed Method of calculating displacement Dose Rates. Nucl. Eng. And Design.-1975, v. 33, 50-54.
- 87. Muqhabghad S.F., Divadeem M, and Holden N.E. Neutron Cross Sections. Volum 1, neutron Resonance Parameters and Thermal Cross-sections, Part A: Z=1-60, Academic Press, New York, 1981.
- 88. Гулдамашвили А.И., Голубков В.Б., Кутелия Р.Н., Садагашвили М.И.. Оценка степени дефектообразования в борсодержащих материалах при облучении быстрыми нейтронами. ВАНТИ, Серия: ФРП и РМ. 1987, №1 (39), 26-29.
- 89. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., ТемкинМ.М.. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. М.: Энергоатомиздат, 1985.-245с.
- 90. Залужный А.Г., Сокурский Ю.И., Тебус В.Н.. Гелий в реакторных материалах. М.: Энергоатомиздат, 1985.-240с.
- 91. Stoto T., Ardonceau J., Zuppiroli L., Castiglioni M., Weckerman B.. Behavior of Implanted helium in Boron Carbide in the Temperature range 750 to 1720° C. Radiation Effects, 1987, v. 105, №1-2, 17-30.
- 92. Zuppiroli L., Lesuewe D. L.. Modelling the swelling and Microcracking of B<sub>4</sub>C Under Neutron Irradiation. Phil. Mag. A, 1989, v. 60, №5, 539-55
- Guldamashvili A., Kutelia R., Sadagashvili M. Semiconductor Amorphization During Irradiation With Various Particles. Radiation Effects and Defects in Solids. 1993, Vol. 25, 185-196.
- 94. Бокучава Г.В., Гулдамашвили А.И., Кутелия Р.Н. Изменение микротвердости и микроразмеров карбида бора при ионной бомбардировке. Труды XVII Международной Конференции по физике радиацонных явлений и радиационному материаловедению. (Алушта, 4-9.09. 2006), 261-262.
- 95. Бокучава Г.В., Гулдамашвили А.И., Кутелия Р.Н., Небиеридзе Ц.М., Сичинава А. В., Б.М. Широков. Разупрочнение и распухание карбида бора и бора при бомбардировке различными ионами. Авиационно-космическая техника и технология. Харьков, ХАИ, 2007, вып.2 (38),71-78.
- 96. Голяндин С.Н., Кустов С.Б., Сапожников Ю.Л., Емельянов Ю.А., Синани А.Б., Никаноров С.П., Робинсон У.Х. Влияние температуры и деформации на амплитудно-зависимое внутреннее трение высокочистого алюминия. ФТТ, 1998, том 40, №10, 1839-1844.
- 97. Кардашев Б.К., Буренков Ю.А., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В., Степанов В.А., Чернов В.М., Сингх Ф., Горета К.С. Упругость и неупругость керамических образцов графитоподобного нитрида бора. ФТТ, 2001, том 43, №6, 1048-1052.
- 98. Бармин Ю.В. Внутреннее трение и модуль упругости аморфного кремния. В кн.: Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и металлического материалов. М.: Наука, 1989, 263-266.