

# ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА $\text{Te-Se-Bi}$ , $\text{Te-Sb-Bi}$

ПАВЕЛ МАЦКО (PAVEL MASKO), Братислава

## ВВЕДЕНИЕ

При облучении полупроводников нейтронами образуются в материале система дефектов и ядерных реакций, зависящих от энергии бомбардирующего нейтрона, а также от характера и структуры полупроводника. Наконец, мы видим, что образованные дефекты имеют влияние на некоторые физические параметры.

Известны следствия интеракции быстрых нейтронов с монокристаллами или бинокристаллами полупроводников, например, из работ [1] [2] [3] [4] [5]. До сих пор вообще не исследовалось влияние нейтронного облучения на поликристаллические полупроводники.

В работе исследуется влияние нейтронного облучения на изменение термofизических параметров полупроводниковых термоэлектриков типа  $\text{Te-Se-Bi}$  ( $n$ -тип) и  $\text{Te-Sb-Bi}$  ( $p$ -тип), которые даны формулой  $Z$  — параметра:

$$Z = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\lambda}, \quad (1)$$

$\alpha$  — коэффициент термо э. д. с.,

$\sigma$  — коэффициент электропроводности,

$\lambda$  — коэффициент теплопроводности.

Исследование этого параметра в зависимости от облучения имеет большое практическое значение, так как от его значения зависит коэффициент полезного действия термобатерии.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Для наших экспериментов мы выбрали из серии образцов изготовленных в ВУПШ ШУМПЕРК, образцы  $n$  и  $p$  типа полупроводника, приготовле-

ного методом порошковой металлургии. Влияние облучения образцов мы исследовали на образцах размерности зерн

$$A - 1,5 \text{ мм}, \\ B - 0,08 \text{ мм}.$$

Физические параметры, исследованные в зависимости от размерности зерна, даны в работе [6]. Результаты этой работы дают возможность сделать модел ожидаемых нарушений. Эти нарушения могут возникнуть как отдельные смещения, клины смещения, группы дефектов, которые в большинстве имеют характер дефектов Френкеля и Шоттки. На возникшие дефекты можно смотреть как на области с уменьшенной электропроводностью, или как на область вклиненного изолянта [7].

В большинстве случаев влияние дефектов является негативным, и тогда понижается электропроводность и теплопроводность. В нашем случае нужно учесть размерность и характер слоев между отдельными зернами и их влияние на общую проводность образца. С этой точки зрения мы взяли для экспериментов образцы, сделанные отпрессовкой экстремно разных размерностей зерн. Эти образцы были облучены в вертикальном канале ядерного реактора УИВ ЧСАН Прага — Реж.

Характер работы требовал осуществлять последовательно два вида измерений:

1. исследование изменения данных параметров до и после облучения.

2. сквозное измерение прямо в реакторе. В одном и другом случае для измерения пользовались измерительными методами, описанными в работах [8] [9]. Спецификация работы и работа с радиоактивными образцами требовали изготовить специальные приборы для сквозного измерения в реакторе [10].

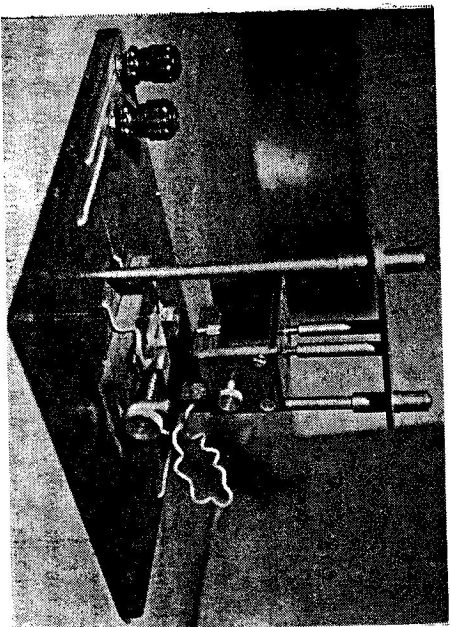


Рис. 1. Зажим для измерения образцов.

Н определенно  $Z$  — параметра мы использовали комбинации самостоятельных измерительных методов  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\lambda$  с методом одного измерения для определения  $Z$  — параметра. Этот способ мы выбрали потому, что хотели исследовать изменение  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\lambda$  и  $Z$  — параметра отдельно. Образцы были до и после облучения измерены в зажиме, который показан на рис. 1. Этот зажим дал возможность измерить  $\sigma$  и  $\alpha^2/\lambda$  без вынития образца.

В первом этапе работы дали облучить в ядерном реакторе образцы из материала А и В интегральной дозой  $10^{18} \text{ н/см}^2$ . Эксперимент показал негативное влияние на физические параметры материала А и позитивное у материала В. Во втором этапе работы мы ориентировались на изменение изменения параметров у материала с размерностью зерна 0,08 мм (материал В).

В таблице 1 собраны результаты измерений до и после облучения для  $n$ -типа А термоматериала, в таблице 2 для  $p$ -типа В термоматериала.

Сквозное измерение в реакторе было нужно для выяснения скорости

Таблица 1

| $[\mu V \cdot \text{deg}^{-1}]$ | $\alpha$ | $[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ | $\sigma$ | $\lambda \cdot 10^3$<br>[cal. cm <sup>-1</sup> . sec <sup>-1</sup> .<br>deg <sup>-1</sup> ] | $Z \cdot 10^3$<br>[deg <sup>-1</sup> ] |      |      |
|---------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------|------|
| 184                             | 175      | 741                                  | 474      | 3,15                                                                                        | 3,17                                   | 2,2  | 1,1  |
| 180                             | 175      | 964                                  | 805      | 3,11                                                                                        | 3,08                                   | 2,4  | 1,9  |
| 184                             | 176      | 768                                  | 648      | 2,95                                                                                        | 2,98                                   | 2,12 | 1,6  |
| 182                             | 176      | 640                                  | 502      | 3,2                                                                                         | 3,2                                    | 1,6  | 1,24 |

Таблица 2

| $[\mu V \cdot \text{deg}^{-1}]$ | $\alpha$ | $[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ | $\sigma$ | $\lambda \cdot 10^3$<br>[cal. cm <sup>-1</sup> . sec <sup>-1</sup> .<br>· deg <sup>-1</sup> ] | $Z \cdot 10^3$<br>[deg <sup>-1</sup> ] |      |      |
|---------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------|------|
| 189                             | 189      | 1012                                 | 1168     | 4,58                                                                                          | 3,24                                   | 1,9  | 3,13 |
| 204                             | 196      | 835                                  | 914      | 3,5                                                                                           | 3,08                                   | 1,9  | 2,6  |
| 190                             | 188      | 506                                  | 620      | 4,2                                                                                           | 3,82                                   | 0,85 | 1,37 |
| 225                             | 221      | 507                                  | 650      | 4,8                                                                                           | 3,6                                    | 1,44 | 2,1  |

создания дефектов в материале, а также для определения необходимой дозы нейтронного излучения. Этот эксперимент оказался очень затруднительным. Измерительный зонд был подготовлен по требованию работников УИВ ЧСАВ Прага — Ренк. Схематический рисунок зонда с двумя измерительными образцами дан на рисунке 2.

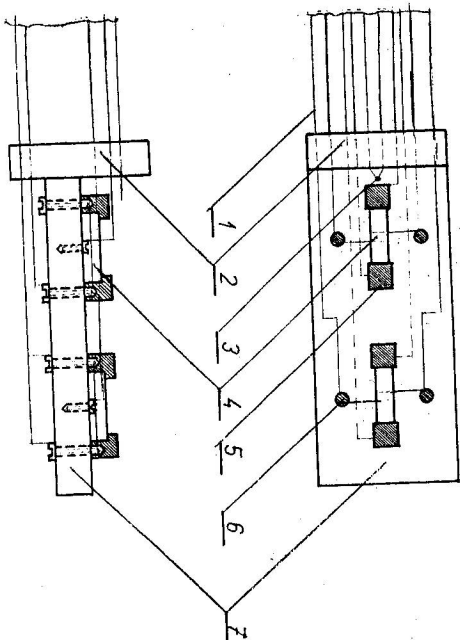


Рис. 2. Схематический рисунок зонда для измерения в реакторе. 1 — измерительный образец, 2 — измерительный образец, 3 — проводники, 4 — керамическая кришка, 5 — термостат, 6 — кондуктивные блоки, 7 — основная доска.

Этот зонд был помещен в сухом вертикальном канале реактора в средней части активной зоны. Приключительные проводники от зонда были управляемы каналом под кришкой реактора к измерительным приборам. Многочисленный нейтронный ток в реакторе был  $3.10^{13}$  н/см<sup>2</sup> сек. Отношение тепловых и быстрых нейтронов было 1:1. Температура при измерении в зоне в течение 30 мин. от пуска реактора установилась на  $(262 \pm 1,5)^\circ\text{C}$ . Измерения мы делали на образцах В термоматериала (один образец  $p$ -типа и один образец  $n$ -типа). Измерение изменения электропроводности и  $Z$  — параметра даны на рис. 3.4.

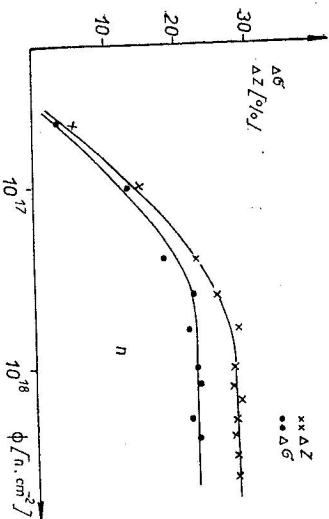
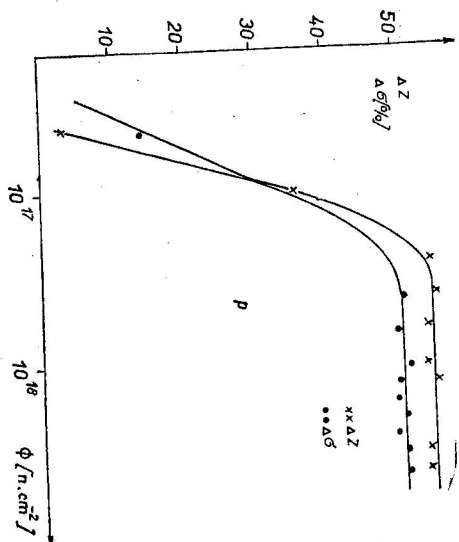


Рис. 3. Изменение электропроводности  $\sigma$  и  $Z$  — параметра в зависимости от нейтронного тока  $\Phi$  ( $n$ -тип).

Рис. 4. Изменение электропроводности  $\sigma$  и  $Z$  — параметра в зависимости от нейтронного тока  $\Phi$  ( $p$ -тип).



## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При исследовании причин изменения исследуемых физических параметров мы исходим из представления следующих типов дефектов:

1. дефекты основного материала, которые имеют характер сложных дефектов и их влияние на изменение исследуемых параметров в большинстве случаев негативны.
2. дефекты переходных слоев между отдельными зёрнами, которые могут иметь позитивные последствия.

Для объяснения различия в изменении параметров между образцами данными в табл. 1. и образцами в табл. 2. и 3. мы исходим из различия структур в первой и второй группе.

При технологической обработке на воздухе, а также при отсоединке приготовленного порошкового материала отдельные зёрна покрываются окислами основных материалов — в основном  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ . Можно ожидать, что относительное влияние переходных слоев сопровождается окислами В (зерно 0,08 мм), чем у материала А (зерно 1,5 мм). На изменение параметров будут оказывать влияние дефекты окислов слоев, в другой раз — дефекты структуры собственного материала.

### а. Термодиффузионная сила

Для коэффициента термо э. д. с. полупроводника напр.  $n$ -типа имеет место формула:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[ r + 2 + \ln \frac{2(2\pi \cdot m_n^* k \cdot T)^{3/2}}{n \cdot h^3} \right] \quad (2)$$

Если учесть состав нашего материала, то величину коэффициента термо з. д. с. можно представить в виде:

$$\alpha = f' \left( r, \frac{1}{n} \right). \quad (3a)$$

Так как коэффициент рассеяния  $r$  имеет очень малое влияние на величину коэффициента термо з. д. с., можно его значение выразить в виде:

$$\alpha = f \left( \frac{1}{n} \right). \quad (3b)$$

Тогда термо з. д. с. будет изменяться только при изменении концентрации свободных носителей заряда. Здесь речь идет только о сильно дегенерированном полупроводнике поликристаллического материала со шириной запрещенной зоны  $\Delta E_z = 0,1$  эв.

Образованные дефекты оказывают очень малое влияние на изменение концентрации свободных носителей. Атомы, смещенные с предыдущих смещенных состояний, способствуют рассеянию носителей заряда, что в конечном виде выражается в понижении их подвижности.

Если не изменяется концентрация носителей, то не будет изменяться и термо з. д. с. Это показывают результаты приведенные в таблицах 1, 2, 3, где разница в величине  $\alpha$  до и после облучения не превосходит допустимый процент ошибки при измерении.

### б. Электропроводность

Общая электропроводность состоит из двух частей  $\sigma_n$  и  $\sigma_p$ ,

где  $\sigma_n$  — коэффициент электропроводности собственного материала,

$\sigma_p$  — коэффициент электропроводности проходного слоя.

Часть проводности

$$\sigma_n = e \cdot u_n \cdot n, \quad (4)$$

изменяется при постоянной концентрации носителей  $n$  вследствие изменения подвижности  $u_n$ . Подвижность уменьшается в связи с рассеиванием носителей заряда на образованных дефектах.

Часть проводности  $\sigma_p$  — изменяется в следствии интеракции нейтронов с атомами проходного материала. Клинны смещения и главным образом замкнутые дефекты способствуют повышению электропроводности проходного слоя. Общее изменение электропроводности зависит тогда от отношения  $\sigma_n$  и  $\sigma_p$ .

Для материала А выражительно уменьшение  $\sigma_n$  вследствие рассеивающих процессов, чем повышение  $\sigma_p$ , поэтому общая электропроводность уменьшается. Результаты измерения даны в табл. 1. Для материала В (результаты даны в табл. 2 и 3.), который состоит из мелких зерен, отношение обложки окиси и внутреннего объема материала достаточно больше, поэтому здесь преимущественно имеют влияние дефекты слоев окислов.

Таблица 3

| $\alpha$<br>[ $\mu V \cdot \text{deg}^{-1}$ ] | $\sigma$<br>[ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ] | $\lambda \cdot 10^3$<br>[cal. $\text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ ] | $Z \cdot 10^3$<br>[deg $^{-1}$ ] |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|------|------|------|------|
| 176                                           | 176                                                | 760                                                                                          | 900                              | 2,95 | 2,65 | 1,91 | 2,55 |
| 171                                           | 175                                                | 910                                                                                          | 1150                             | 2,51 | 2,97 | 2,5  | 2,9  |
| 174                                           | 172                                                | 820                                                                                          | 1005                             | 2,91 | 2,89 | 2,0  | 2,46 |
| 176                                           | 173                                                | 850                                                                                          | 950                              | 2,7  | 2,67 | 2,3  | 2,55 |

Так как повышается  $\sigma_p$ , повышается и общее значение  $\sigma$  ( $\sigma$  повышается и при понижении  $\sigma_n$ ).

### г. Теплопроводность

Для полупроводникового материала типа можно теплопроводность записать в виде:

$$\lambda = \lambda_n + \lambda_m, \quad (5)$$

где  $\lambda_n$  — часть теплопроводности, связанная со свободными носителями заряда — электронами,

$\lambda_m$  — часть теплопроводности, зависящая от решетки.

Для нашего материала нужно обратить внимание на теплопроводность переходного слоя  $\lambda_p$  и значение общей теплопроводности материала.

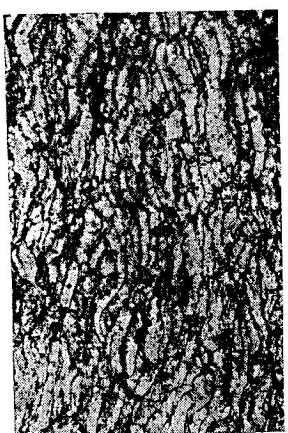


Рис. 5. Структура исследованных образцов.

Выражение для общего значения теплопроводности зависит от порядка отдельных зерен исследуемого материала и от его структуры. Рис. 5 изображает сечение такого материала, по которому можно себе представить преломление о структуре исследуемого полупроводника. Рисунок показывает, что для вычисления общей теплопроводности материала можно пользоваться моделью, данной Киршером [11], из которого общую теплопроводность можно записать в виде:

$$\lambda = a_1 \lambda_1 + a_2 \lambda_2 = a_1 (\lambda_n + \lambda_m) + a_2 \lambda_r, \quad (6)$$

где коэффициенты  $a_1$ ,  $a_2$  зависят от отношения оболочки поверхности зернышка к объему собственного зернышка.

$\lambda_n$  и  $\lambda_r$  электронные части теплопроводности, удовлетворяют Франци — Видемана условию:

$$\frac{\lambda_n}{\sigma_n} = A \cdot \left( \frac{k}{e} \right)^2 T; \quad \frac{\lambda_r}{\sigma_r} = B \cdot \left( \frac{k}{e} \right)^2 T, \quad (7)$$

где численное значение коэффициента  $A$ ,  $B$  зависит от степени дегенерации материала. С понижением  $\sigma_n$  понижается  $\lambda_n$ , с повышением  $\sigma_r$  повышается  $\lambda_r$ . Можно написать:

$$\lambda_n + \lambda_r = K \cdot \sigma. \quad (8)$$

Эти две части теплопроводности изменяются пропорционально общей электропроводности.

Часть решеточной теплопроводности  $\lambda_m$  сильно зависит от правильной структуры исследуемого полупроводника. С повышением числа дефектов в материале повышается рассеяние фононов на них и свободная длина фонона понижается. Исходя из соотношения

$$\lambda_m = \frac{1}{3} \cdot c \cdot V \cdot l, \quad (9)$$

где  $V$  — средняя скорость фононов,  
 $l$  — средняя свободная длина фононов,

получаем, что вследствие уменьшения  $l$  понижается  $\lambda_m$ .

Эта часть общей теплопроводности может в зависимости от структуры полупроводника оказывать значительное влияние на общее значение теплопроводности.

Для  $n$ -типа ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ — $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) понижение значения  $\lambda_m$  меньше чем для  $p$ -типа ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ — $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), где понижение  $\lambda_m$  способствует понижению общего значения  $\lambda$ .

Значение общей теплопроводности, измеренной до и после облучения приводится в табл. 1. 2. 3.

$Z$  — параметр  
 $Z$  — параметр изменяется вследствие изменения электропроводности и в некоторых случаях и под влиянием изменения теплопроводности.

#### *e. Отжиг радиационных дефектов*

Полупроводник в котором образовались дефекты вследствие радиоактивного облучения, представляет собой неравновесную систему, которая устареванием подходит к системе равновесной и число дефектов уменьшается. Дефекты можно устранить тепловой обработкой облученного материала. Процессы диффузии, рекомбинации и абсорбции дефектов сложны и сильно зависят от температуры отжига.

Образцы нагревали при температуре 400 °C в течении 6 часов и выяснили, что в то время как для материала  $A$  после нагревания значение параметров возвращается приблизительно к значениям, измеренным до и после облучения, для материала  $B$  значение электропроводности дальше возрастает. В этом случае нагревание образца устраняет радиационные дефекты в зернышках, но невозможно опыт образовать оболочку окисла, и образованные каналы в контактном слое останутся. Методы отжига радиационных дефектов показали правильность предыдущих показаний.

Сквозное измерение в реакторе показало, что исследованные физические параметры дальше не изменяются, если интегральная доза достигает значения  $5-7.10^{17}$  н/см<sup>2</sup>, значит, после 20-ти часов облучения.

Рисунки 3. и 4. показывают процентное изменение  $\sigma$  и  $Z$  — параметра в зависимости от размерности нейтронного тока для одного образца  $n$ -типа (рис. 3.) и для одного образца  $p$ -типа (рис. 4.).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы выяснили, что можно повышать значение электропроводности и при мало измененном  $\lambda$  и  $\alpha$  и значение  $Z$  — параметра, что имеет практическое применение в повышении коэффициента полезного действия термобатерии (холодильника). При ограничении тока тепловых нейтронов (напр.  $\text{Cd}$  фильтр) можно понизить активность облучения образцов. Это важно, так как  $p$ -тип материала содержит  $\text{Sb}$ .

Наконец мы хотим выразить благодарность А. Дегма и М. Чапеку из УИВ ЧСАВ Прага — Рек, за помощь при наших экспериментах.

# ЛИТЕРАТУРА

- [1] Cleland J. W., Crawford J. H., Pigg J. C., Phys. Rev. 98 (1955), 1742.
- [2] Crawford J. H., Cleland J. W., J. Appl. Phys. 30 (1959), 1042.
- [3] Конотлева Р. Ф., Новиков С. П., Рыжик С. М., ФТТ 5 (1963), 1842.
- [4] Kulr B. A., Detweiler R. M., *Electron Radiation Damage in ZnSe at low temperature* (Royanmont Symposium 1964).
- [5] Cleland J. W., Boss F. F., *The nature and Yield of Photon and Neutron Induced Defects in Semiconductors* (Royanmont Symposium 1964).
- [6] Reháč J., Kandidátska práca, Bratislava 1965.
- [7] Витовский Н. А., Мамовец Т. В., Рыжик С. М., ФТТ 5 (1962), 2842.
- [8] Krempaský J., Čs. Čas. Fys. 12 (1964), 353.
- [9] Krempaský J., Czech. J. Phys. B 14 (1964), 535.
- [10] Macko P., Timina V., Vyšňal P., Výzkumná práce 31/E, Bratislava 1965.
- [11] Krischer O., Beihfte z. Gesundheits Ing. 33 (1934).

Получено в Редакцию 28 апреля 1966 г.

Катедра физики  
Электротехнической факультета SVŠT,  
Bratislava