

# ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $TlIn_{0,97}Dy_{0,03}Se_2$

Гахраманов Н.Ф.<sup>1</sup>, Бархалов Б.Ш.<sup>2</sup>, Нуруллаев Ю.Г.<sup>3</sup>, Сардарова Н.С.<sup>4</sup>,  
Вердиева Н.А.<sup>5</sup> Email: Gahramanov1173@scientifictext.ru

<sup>1</sup>Гахраманов Надир Фаррух оглу – доктор физико-математических наук, профессор,  
кафедра общей физики,

Бакинский государственный университет, г. Баку;

<sup>2</sup>Бархалов Бархал Шабан оглу - доктор физико-математических наук, профессор,  
лаборатория твердотельной электроники,

Институт физики,

Национальная Академия наук Азербайджана, г. Баку,

кафедра физики твердого тела и полупроводников,

Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит;

<sup>3</sup>Нуруллаев Юсиф Гушу оглу - доктор физико-математических наук, профессор,

кафедра общей физики и методики преподавания физики,

Бакинский государственный университет, г. Баку,

кафедра физики твердого тела и полупроводников,

Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит;

<sup>4</sup>Сардарова Наиля Сохраб гызы - кандидат физико-математических наук, доцент,

кафедра физики твердого тела и полупроводников,

Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит;

<sup>5</sup>Вердиева Нурана Алишер гызы – докторант,

Гянджинский государственный университет, г. Гянджа,

Республика Азербайджан

**Аннотация:** в настоящей работе изучено влияние  $\gamma$  – излучения на теплопроводность монокристалла  $TlInSe_2$  с редкоземельным элементом европием (Eu) в температурном интервале 80-600 К. Монокристаллы твердого раствора  $TlIn_{0,97}Eu_{0,03}Se_2$  выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера. Образцы для измерений имели форму параллелепипеда размерами 10x10x5.0 мм. Теплопроводность измерялась стационарным методом. При измерении теплопроводности образцов были учтены всевозможные потери тепла от нагревателя, от боковой поверхности образца, от термопар и токопроводящих проводов. Обнаружено, что в облученных кристаллах выше 400 К теплопроводность возрастает, что можно связать с тем, что при  $\gamma$ -облучении концентрация дефектов уменьшается. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности, а также его численное значение указывают на то, что перенос тепловой энергии осуществляется фононами кристаллической решетки.

**Ключевые слова:** твердый раствор, слоистые и цепочные структуры, электронные свойства, фононная теплопроводность,  $\gamma$ -излучение.

## INFLUENCE OF RADIATION ON THERMAL CONDUCTIVITY OF $TlIn_{0,97}Dy_{0,03}Se_2$ SOLID SOLUTION SINGLE CRYSTALS

Gahramanov N.F.<sup>1</sup>, Barkhalov B.Sh.<sup>2</sup>, Nurullayev Yu.G.<sup>3</sup>, Sardarova N.S.<sup>4</sup>, Verdiyeva N.A.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Gahramanov Nadir Farruh oglu- Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,  
DEPARTMENT OF GENERAL PHYSICS AND METHODS OF TEACHING PHYSICS,  
BAKU STATE UNIVERSITY, BAKU;

<sup>2</sup>Barkhalov Barkhal Shaban oglu - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,  
LABORATORY OF SOLID STATE ELECTRONICS, INSTITUTE OF PHYSICS,  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF AZERBAIJAN, BAKU,  
DEPARTMENT OF SOLID STATE AND SEMICONDUCTOR PHYSICS,  
SUMGAI STATE UNIVERSITY, SUMGAI;

<sup>3</sup>Nurullayev Yusif Gushu oglu - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,  
DEPARTMENT OF GENERAL PHYSICS AND METHODS OF TEACHING PHYSICS,  
BAKU STATE UNIVERSITY, BAKU,  
DEPARTMENT OF SOLID STATE AND SEMICONDUCTOR PHYSICS,  
SUMGAI STATE UNIVERSITY, SUMGAI;

<sup>4</sup>Sardarova Nailya Sohrab gizi - Candidat of Physical and Mathematical Sciences, Assistant-Professor,  
DEPARTMENT OF SOLID STATE AND SEMICONDUCTOR PHYSICS,

**Abstract:** the effect of irradiation on the thermal conductivity of the single crystal  $TlInSe_2$  with a rare earth element Europium (Eu) in the temperature range 80-600 K have been investigated. Single crystals of solid  $TlIn_{0.97}Eu_{0.03}Se_2$  solution were grown up by the Bridgman-Stockbarger method. Samples for measurements had the parallelepiped form the sizes of 10x10x5.0 mm. Heat conductivity was measured by a stationary method. At measurement of heat conductivity of samples, various losses of heat from the heater from a side surface of a sample, from thermocouples and conducting wires were considered. It is found that in the exposed crystals above 400 K the thermal conductivity increases, which can be associated with the fact that when exposed to gamma irradiation the concentration of defects in crystal decreases. Temperature dependence of the thermal conductivity coefficient, as well as its numerical value indicates that the transfer of thermal energy is carried out by phonons of the crystal lattice.

**Keywords:** solid solution, layered and chain structures, electronic properties, phonon thermal conductivity,  $\gamma$ -radiation.

УДК 53.04/53.043

Тройные и более сложные системы, образованные монохалькогенидами галлия, индия, таллия представляет интерес своими физическими и физико-химическими свойствами. В этих системах наблюдается образование тройных полупроводниковых соединений с широкой областью гомогенности. Исследование теплофизических свойств способствует более глубокому пониманию ряда процессов, протекающих в полупроводниках и связанных с движением и рассеянием фононов, электронов и дырок. Понимание механизмов электрических, оптических, тепловых и других физических свойств твердого тела часто основывается на представлении о зонной структуре. Среди широко исследуемых в последнее время полупроводниковых кристаллов особое место занимают слоистые и цепочные полупроводники  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$  с присущей им сильной анизотропией физических свойств вдоль различных кристаллографических направлений.

Одними из соединений, относящихся к классу соединений типа  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$  и обладающих интересными свойствами и имеющих практическое значение являются кристаллы твердого раствора  $TlInSe_2$  [1, 2].

В настоящей работе нами исследованы температурные зависимости теплопроводности для монокристалла твердого раствора  $TlInSe_2$  с редкоземельным элементом европием. Монокристаллы твердого раствора  $TlIn_{0.97}Eu_{0.03}Se_2$  выращены видоизмененным методом Бриджмена-Стокбаргера, описанным в работах [1, 3]. Структура кристаллов формируется в процессе их образования и роста в определенных термодинамических условиях. Для соединений типа  $TlA^{III}B^{VI}$  при определенных условиях возможно образование кристаллов типа  $TlSe$ . Выращенные из расплава кристаллы имели диаметр 12 мм и длину 5 см, из монокристаллического слитка скалыванием были получены образцы с зеркальными поверхностями. Соединение типа  $TlInSe_2$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a=8,02\text{Å}$ ,  $c=7,15\text{Å}$ , ПГС 14/mcm,  $Z = 4$ . Структурный мотив  $TlInSe_2$  в целом повторяет классической структуру  $TlSe$ . В работе [1] показано, что атомы таллия в структуре находятся в окружении восьми атомов селена, а атомы индия окружены четырьмя атомами селена (рис.1, а). Таллиевые октаэдры и индиевые тетраэдры образуют, соответственно параллельные колонки из одних октаэдров и тетраэдров в направлении оси  $c$ . Первые связаны общими квадратными основаниями, вторые - лишь общими горизонтальными ребрами (рис. 1б).

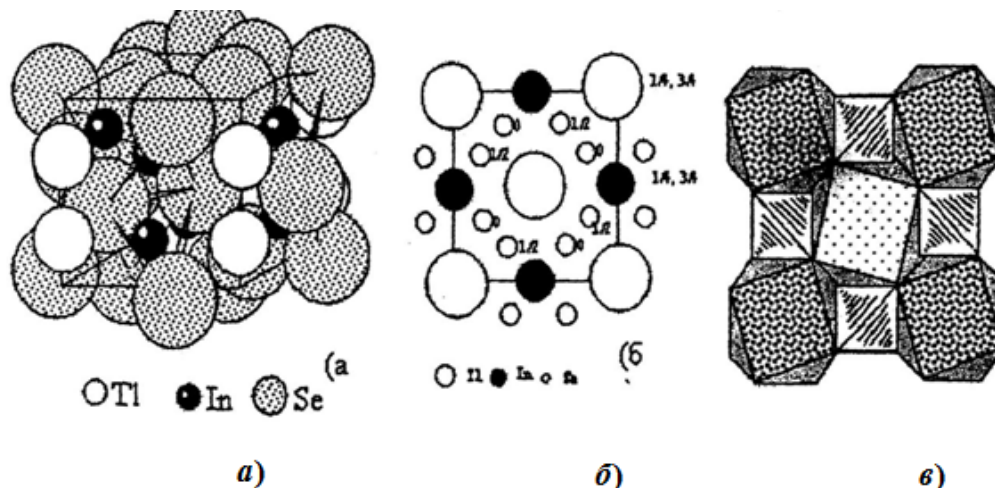


Рис. 1. Кристаллическая решетка  $TlInSe_2$  (а), проекции атомов на базисной плоскости (б) и в полиэдрах (в)

Кратчайшие межатомные расстояния для отдельного координационного многогранника ячейки, рассчитанные по соответствующим координатам атомов, составляют: для In-в тетраэдрах In-Se = 2,56 Å, Se-Se = 3,9-4,5 Å; для Tl - октаэдрах Tl-Se = 3,42 Å, Se-Se = 4,06 Å.

Исходя из распределения металлических атомов структурную формулу  $TlInSe_2$  следует записывать и развернутом виде  $Tl^{1+}[In^{3+}Se_2]^{-1}$ , так как  $[InSe]^{-1}$  в кристаллической решетке выступает как самостоятельная анионная группа. Анионный радикал  $[InSe_2]^{-1}$  – бесконечного типа по аналогии с  $[TlSe_2]$ . Чтобы отразить в развернутой формуле окружение каждого атома четырьмя атомами Se, с оговоркой, что каждый участвует одновременно в двух тетраэдрах.

Исследование теплопроводности полупроводников привлекает внимание исследователей, с одной стороны большим теоретическим значением этого явления, а также техническим применением с различных приборах и устройствах. Исследование теплофизических свойств способствует более глубокому пониманию ряда процессов, протекающих в твердых растворах и связанных с движением электронов и дырок и также рассеянием фононов. При достаточно низких температурах все виды колебаний «вымерзают», за исключением очень длинных волн. По мере роста температуры начинают играть роль два фактора: рост числа колебаний, переносящих тепло и рост фонон-фононого рассеяния. В кристаллах, не содержащих дефектов, теплопроводность при высоких температурах должна быть обратно пропорциональна температуре. Такие важные вопросы, как участие фононов, электронов, пар электрон-дырка, фотонов и других носителей заряда и энергии в твердом теле можно изучать, исследуя теплопроводность полупроводников. Поэтому в последнее время среди широко исследуемых полупроводниковых кристаллов особое место занимают слоистые и цепочные полупроводники  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ , присущей им сильной анизотропией физических свойств вдоль различных кристаллографических направлений.

Существуют различные варианты для измерения теплопроводности полупроводников. Теплопроводность исследованных нами образцов измерялась стационарным методом, описанной в работе [4]. Измерения проводили в интервале температур 80-600 К. В исследуемом интервале температур предварительно снималась кривая температурной зависимости теплопроводности плавленого кварца с учетом всевозможных боковых тепловых потерь. При измерении теплопроводности исследуемых образцов были учтены всевозможные потери тепла от нагревателя, от боковой поверхности образца, от термопар и токопроводящих проводов.

В настоящей работе также изучено влияние  $\gamma$  – излучения на теплопроводность монокристалла  $TlInSe_2$  с редкоземельным элементом европием (Eu) в температурном интервале 80-600 К перпендикулярно к слоям. Монокристаллы соединений  $TlInSe_2$  выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера. Образцы  $TlInSe_2$  и  $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  для измерений имели форму параллелепипеда размерами 10 x 10 x 5.0 мм.

В работах [3, 5] показано, что в кристаллах твердого раствора  $TlInSe_2$  с РЗЭ элементами между энергией активации и параметрами решетки имеется определенная корреляция. Увеличение ширины запрещенной зоны твердых растворов при замещении атомов индия атомами диспрозия в  $TlInSe_2$  связано со смещением валентной зоны в область более высоких энергий. Для  $TlInSe_2$  и  $TlIn_{1-x}Eu_xSe_2$  наблюдается полупроводниковый ход проводимости. Образцы имели проводимость  $p$ -типа во всем измеренном интервале

температур. Теплопроводность исследуемых полупроводников измерялась стационарным методом. Кристаллы  $TlInSe_2$  являются дефектными кристаллами и обладают сильными анизотропными свойствами.

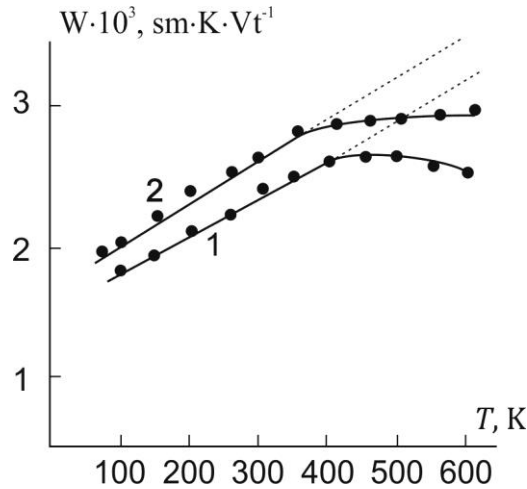


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента теплового сопротивления в направлении перпендикулярно слоям для монокристалла  $TlInSe_2$  (1) и  $TlIn_{0,97}Eu_{0,03}Se_2$  (2)

На рис. 2. показана температурная зависимость коэффициента теплового сопротивления в направлении перпендикулярно слоям для монокристалла  $TlInSe_2$  и  $TlIn_{0,97}Eu_{0,03}Se_2$ .

Видно, что с добавлением элементов атома Eu величина теплового сопротивления кристалла растет, также происходит отклонение от прямолинейности. Добавочная теплопроводность зависит от температуры - с повышением температуры теплопроводность растет.

Известно, что кристаллы  $TlInSe_2$  являются дефектными кристаллами [6, 7]. Теплопроводность кристалла является наиболее чувствительным параметром к изменениям структуры, наличию всевозможных дефектов. Полученные кристаллы  $TlInSe_2$  содержат дефекты, которые образуются в процессе их роста, термической обработки, деформации, облучения. Кроме того, в кристаллах всегда имеется определенное количество термически равновесных дефектов. Дефекты в значительной мере определяют физические и механические свойства кристаллов.

Облучение кристаллов различными частицами всегда приводит к образованию дефектов, которые в свою очередь вызывают уменьшение теплопроводности. При облучении одновременно образуется несколько типов дефектов, что затрудняет интерпретацию экспериментальных данных по теплопроводности. Например, нейтрон из-за отсутствия электрического заряда не взаимодействует с заряженными частицами вещества, а испытывает лишь столкновение с их ядрами. Быстрый электрон при столкновении с атомами твердого тела может образовать дефект по Френкелю. Облучение твердых тел гамма лучами и рентгеновскими лучами вызывает ионизацию и электронное возбуждение. Под действием этого вида облучений внутри кристалла возникают быстрые электроны.

Точечные дефекты вызывают дополнительное рассеяние фононов, и, следовательно, увеличение теплового сопротивления [6]. Для объяснения этого эффекта в приближении времени релаксации нужно взять обратное полное время релаксации фононов  $\tau^{-1}$  в виде суммы обратных времен релаксации при трехфононных процессах  $\tau_{aa}^{-1}$  и при рассеянии на точечных дефектах  $\tau_{T,d}^{-1}$  выражается в следующем виде;

$$\tau^{-1} = \tau_{\phi\phi}^{-1} + \tau_{T,d}^{-1}$$

Известно, что при высоких температурах  $\tau_{\phi,\phi}^{-1}$  пропорционально температуре [6]

$$\tau_{\phi,\phi}^{-1} = AT,$$

где коэффициент пропорциональности  $A$  может зависеть от частоты фонона,  $\tau_{T,d}^{-1}$  в рэлеевском приближении пропорционально  $\omega^4$ . Это справедливо для низких частот. Для высоких частот зависимость более сложная. Теплопроводность кристалла с небольшим количеством точечных дефектов при высоких температурах можно представить в виде:

$$\chi = CT^{-1} - DT^{-2}$$

где

$$C = \frac{k}{2\pi^2 g_0} \int_0^\omega \frac{\omega^2 d\omega}{A}, \quad D = \frac{k}{2\pi^2 g_0} \int_0^\omega \frac{\tau_{nd}^{-1} \omega^2 d\omega}{A^2}$$

Тепловое сопротивление

$$W = \frac{1}{\chi} = \frac{1}{CT^{-1} - DT^{-2}} = \frac{1}{CT^{-1}} \left(1 + \frac{C}{DT^{-1}}\right) = W_0 + \frac{D}{C^2}.$$

Здесь,  $W_0$  - тепловое сопротивление кристалла без дефектов. Видно, что при высоких температурах

точечные дефекты дают постоянную малую добавку к тепловому сопротивлению  $\frac{D}{C^2}$ . Кристалл, в котором

имеются радиационные дефекты, представляет неустойчивую систему. С течением времени при температуре, отличной от нуля, он приближается к равновесному состоянию, при этом число дефектов уменьшается. Следует отметить, что рассеяние фононов может осуществляться за счет двух типов процессов - рассеяния оптических и акустических фононов.

На рис. 3 показана температурная зависимость теплового сопротивления для монокристалла  $TlIn_{0,97}Eu_{0,03}Se_2$  до и после облучения гамма-лучами для монокристалла  $TlIn_{0,97}Eu_{0,03}Se_2$  до и после облучения гамма-лучами.

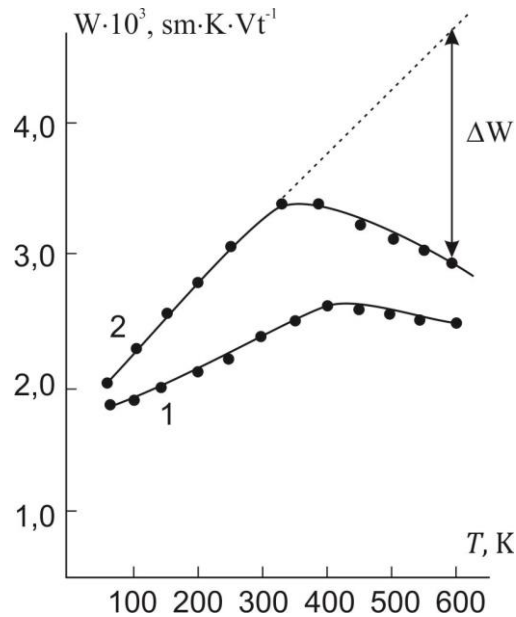


Рис. 3. Температурная зависимость теплового сопротивления для монокристалла  $TlIn_{0,97}Eu_{0,03}Se_2$  до (1) и после (2) облучения гамма-лучами (100 кГрей)

При низких температурах 100-250 К возбуждаются колебания связи In-Se, а выше 250 К возбуждаются колебания связи Se-Se. В облученных кристаллах выше 400 К, наоборот, теплопроводность возрастает.

Это связано с тем, что при  $\gamma$ -облучении концентрация дефектов уменьшается. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности, а также его численное значение дополнительно подтверждают перенос тепловой энергии фононами кристаллической решетки в исследованных кристаллах

#### Список литературы / References

1. Керимова Э.М. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов. Баку: Элм, 2012. 708 с.
2. Сардарова Н.С., Бархалов Б.Ш., Нуруллаев Ю.Г., Вердиева Н.А., Джафаров М.Б. Электрические свойства кристаллов твердых растворов  $TlInS_2$ - $TlEuS_2$  различного состава // Наука, техника и образование, 2016. № 11 (29). С. 6-9.

3. *Зарбалиев М.М.* Теплопроводность твердых растворов системы  $TlInTe_2 - TlNdTe_2$  // Физика, 1997. Т. 3. № 4. С. 35-38.
4. *Чудновский А.В., Могилевский Е.В.* Теплопроводность полупроводников. М.: Наука, 1992. 603 с.
5. *Нуруллаев Ю.Г., Бархалов Б.Ш., Гахраманов Н.Ф.* Влияние редкоземельного элемента диспрозия на теплопроводность кристаллов твердых растворов  $TlInSe_2$ . // Наука, техника и образование, 2019. № 9. С. 5-11.
6. *Оскотский В.С.* Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л.: Наука, 2003. 110 с.
7. *Джафаров Т.Д.* Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках. М. Энергоатомиздат, 1991. 287 с.