

A^{III}B^{III}C₂^{VI} TIPLİ KRİSTALLARDA DEFEKTLƏRİN YARANMASI VƏ BU DEFEKTLƏRİN TlInSe₂ KRİSTALININ İSTİLİKKEÇİRMƏSİNƏ TƏSİRİ

N.Ə. VERDİYEVA

Gəncə Dövlət Universiteti,

AZ-2000, Gəncə şəhəri, Heydər Əliyev prospekti, 429.

e-mail:verdiyeva.nurane@bk.ru

Məlumdur ki, laylı və zəncirvari quruluşa malik bərk məhlul kristallarının elektrik, fotoelektrik, optik və dielektrik xassələri kristal qəfəsin periodikliyi pozan və atomların yerləşməsində lokal dəyişmələr yaranan defektlərin konsentrasiyasından kəskin asılıdır. A^{III}B^{VI}, A^{III}B^{III}C₂^{VI} tipli birləşmələr sinfinə daxil olan bərk məhlul kristallarının elektrofiziki xassələrinin tədqiqindən aydın olur ki, laylı və zəncirvari quruluşa malik olan bərk məhlul kristallarının elektrik, fotoelektrik, optik və dielektrik xassələri kristal qəfəsin periodikliyi pozan və atomların yerləşməsində lokal dəyişmələr yaranan defektlərin konsentrasiyasından və paylanmasından kəskin asılıdır. Bu baxımdan *n*-InSe və *p*-GaSe TlInSe₂ bərk məhlul kristalları müəkkəb quruluşlu A^{III}B^{VI}, A^{III}B^{III}C₂^{VI} tipli birləşmələr içərisində daha praktik əhəmiyyətli birləşmələrdir. Müəyyən olunmuşdur ki, TlInSe₂ kristalı γ -kvantlarla şüalandırıldıqda məxsusi defektlərin miqrasiyasının aktivləşməsi nəticəsində radiasiya-stimullaşdırıcı proseslər baş verir.

Açar sözlər: məxsusi defektlər, makroskopik defektlər, lokal səviyyələr, rekombinasiya mərkəzləri, aşqar defektlər, radiasiya defektləri, termik defektlər.

PACS: 537.226.4

A^{III}B^{III}C₂^{VI} tipli kristallarda yarana bilən defektləri aşağıdakı kimi təsnifləşdirmək olar: məxsusi (struktur) defektləri, idarə olunmayan aşqar defektləri, xüsusi daxil edilmiş aşqar defektləri, radiasiya defektləri, termik defektlər [1,2]. *n*-InSe və *p*-GaSe monokristalları üçün təcrübə nəticələrinə və onların fiziki xassələri haqqında ədəbiyyatda mövcud olan məlumatların araşdırılmasından aydın olur ki, bu kristalların qadağan olunmuş zonasında müxtəlif tipli lokal səviyyələr mövcuddur. Belə ki, *n*-InSe və *p*-GaSe kristallarının qadağan olunmuş zonasında dayaz α -və dərin β -yapışma səviyyələri, asta *r*-və sürətli *S*-rekombinasiya mərkəzləri var. Alınan təcrübə nəticələri və ədəbiyyat [3] məlumatlarından istifadə edərək, aşqarlanmamış InSe kristallarının qadağan olunmuş zonasında olan α -, β -səviyyələri, eləcə də *S*-və *r*-mərkəzlərinin enerji dərinlikləri Lampert nəzəriyyəsinə görə hesablanmış və onlar üçün uyğun olaraq aşağıdakı qiymətlər alınmışdır [4]: $E_{\alpha_1} = E_c - 0,05 eV$; $E_{\alpha_2} = E_c - 0,34 eV$; $E_{\beta} = E_c - 0,56 eV$; $E_S = E_v - 40 eV$; $E_r = E_v - 0,50 eV$.

Həmin mərkəzlərin otaq temperaturunda konsentrasiyası üçün uyğun olaraq $N_{\alpha_1} \approx 9,7 \cdot 10^{19} \text{sm}^{-3}$; $N_{\alpha_2} \approx 2,4 \cdot 10^{14} \text{sm}^{-3}$; $N_r \approx 6 \cdot 10^{15} \text{sm}^{-3}$ qiymətləri, maye azot temperaturunda *r*-və *S* mərkəzləri tərəfindən əsas və qeyri-əsas yükdaşıyıcıların zəbt olunma əmsalları üçün isə uyğun olaraq $\gamma_{ns} = 10^{-18} \text{sm}^2$, $\gamma_{nr} = 3 \cdot 10^{-19} \text{sm}^2$, $\gamma_{ps} = 10^{-17} \text{sm}^2$, $\gamma_{pr} = 3 \cdot 10^{16} \text{sm}^2$, və $\gamma_{pr} \gg \gamma_{ps} \gg \gamma_{ns} \gg \gamma_{nr}$ qiymətləri alınmışdır.

n-InSe və *p*-GaSe monokristallarında, həmçinin laylı quruluşa malik digər A^{III}B^{VI} kristallarında mövcud olan bu mərkəzlər qəfəsin məxsusi defektləri (vakansiya, düynələrarası atomlar və s.) və idarə olunmayan müxtəlif aşqarlarla əlaqədardır. *n*-InSe kristallarında elektron keçiriciliyinin üstünlük təşkil etməsi tərkibdə indiumun artıqlığı ilə əlaqədardır. İndiumun bu artıqlığı *n*-InSe kristalının sintez və göyerdilmə prosesində selenin tez uçuculuğu ilə bağlıdır. Bu atomların bir qismi düynələrarası aralıqda yerləşərək donor səviyyələr yaradır. Digər qismi isə materialda

selen vakansiyaları yaradır. Eyni zamanda *n*-InSe kristallarında az da olsa In vakansiyaları yaranır. Həm indium, həm də selen vakansiyaları akseptor xarakterlidir. Ona görə də, adi halda xüsusi aşqarlanmamış *n*-InSe kristalları öz-özünə qismən kompensə olunmuş olur. Bu fakt laylı A^{III}B^{VI} kristalında öyrənilən müxtəlif elektron proseslərinin tədqiqi zamanı bir daha təsdiq olunur. *p*-GaSe kristallarında dəşik keçiriciliyinin üstünlük təşkil etməsi də bu birləşmənin kristal qəfəsində idarə olunmayan məxsusi defektlərin olması ilə əlaqədardır.

Müxtəlif mexaniki təsirlərlə (ayrı-ayrı lokal hissələrdə layların bir-birinə sıxılması, və ya onların bir-birindən aralanması və s.) yaranan kristaldaxili sahələrin varlığı nəticəsində, həm düynələrarası atomlar, həm də vakansiyalar kristal daxilində fəzaca qeyri-bircins paylandığından, ayrı-ayrı oblastlarda onların lokallaşması müəyyən üstünlük təşkil edir. Bu halda kristalda düynələrarası atomun lokallaşdığı hissələr özlərini alçaqomlu matrisa (AO), indium və selenin (akseptor) üstünlük təşkil etdiyi lokal hissələr isə özlərini yüksəkəomlu fazalar (YO) kimi aparır. Bu zaman oblastların sərhəddində rekombinasiya çəpəri yaranır. Bu halda alçaqomlu oblastlarda qonşu rekombinasiya çəpərlərinin fəza yükləri oblastının "quyruqlarının" bir-birini qismən bürüməsi nəticəsində nisbətən kiçik hündürlüklü dreyf çəpərlərinin yaranması ehtimalı da istisna edilmir. Dreyf çəpərlərinin varlığı alçaqomlu matrisada yükdaşıyıcıların diffuziya dərinliyinin kiçilməsinə səbəb olur və yaranan belə hissələr özlərini bir-birinə ardıcıl qoşulmuş müxtəlif müqavimətli keçirici kimi aparır.

Ədəbiyyatda [2] *n*-InSe monokristalının fiziki-kimyəvi və elektron xassələrinə Dy, Ho nadir torpaq elementlərinin (NTE) təsirinin tədqiqi nəticəsində həmin atomların kristala daxil olmasının aşağıdakı mexanizmi təklif olunmuşdur. Aşqar atomların nisbətən aşağı miqdarlarında aşqar ionları kristala daxil olaraq qəfəsdə düynələr arasında nöqtəvi defektlər (daxil olma) şəklində toplanır və sonradan temperaturun dəyişməsi ilə bu defektlər kristal daxilində öz yerini də-

yişir. Nəticədə, bir tərəfdən kristalın struktur defektliyi çoxalır, digər tərəfdən isə makroskopik qeyri-bircinsliyin ölçüləri artır. Təbii ki, bu mexanizm öz növbəsində, uyğun araşdırmada fəzaca qeyri-bircins kristallarda müşahidə olunan struktur-defekt xarakterli effektlərin güclənməsinə səbəb olur. Aşqar atomların sonrakı artımı zamanı onlar kristaldakı üçüncü qrup element komponentlərinin (In və Ga) vakant yerləri tərəfindən tutulur. Nəticədə, ilk halda kristalda laylararası nizamlılıq tədricən bərpa olunur, sonra isə birləşmənin A- ionunun nadir torpaq element ionu ilə əvəz olunması hesabına laylararası əlaqə güclənir, bu isə öz növbəsində kristalın defektlik dərəcəsinin, həmçinin onun fəzaca qeyri-bircinsliyinin azalmasına səbəb olur. Çox güman ki, belə aşqarlamada, yəni kristala nisbətən böyük konsentrasiyalı nadir torpaq element aşqar atomları daxil edildikdə, yaranan yeni elektron xassələri, qadağan olunmuş zonada uyğun lokal səviyyələri olan fəzaca bircins kristalların elektron xassələrinə oxşayır. Deyilən bu mülahizələr kristala daxil edilən uyğun aşqarların ion radiusları, atomlararası məsafə, təbii layların qalınlığı, birləşmədə A-komponentinin ion və kovalent radiuslarının ədəbiyyat müqayisəsi ilə bir daha təsdiq olunur [1, 2].

Qeyd olunan parametrlərin qiymətləri aşağıdakı kimidir:

1. Aşqarların ion radiusu:
 $r_{Dy}^i = 0,908 \text{ \AA}, r_{Ga}^i = 0,810 \text{ \AA}, r_{Ho}^i = 1,075 \text{ \AA};$
2. Aşqarların kovalent radiusu:
 $r_{Dy}^k = 1,60 \text{ \AA}, r_{Ga}^k = 1,48 \text{ \AA}, r_{Ho}^k = 1,95 \text{ \AA};$
3. Atomlar arası məsafə: $(A_3 - -A_2) \approx 3,16 \text{ \AA},$
 $(A_3 - -B_6) \approx 2,60 \text{ \AA};$
4. Laylar arası məsafə: $\sim 8,16 \text{ \AA};$
5. A-komponentinin ion radiusu:
 $In^{+3} = 0,92 \text{ \AA}, Ga^{+4} = 0,62 \text{ \AA};$
6. A-komponentinin kovalent radiusu:
 $R_{In} = 1,46 \text{ \AA}, R_{Ga} = 1,25 \text{ \AA}.$

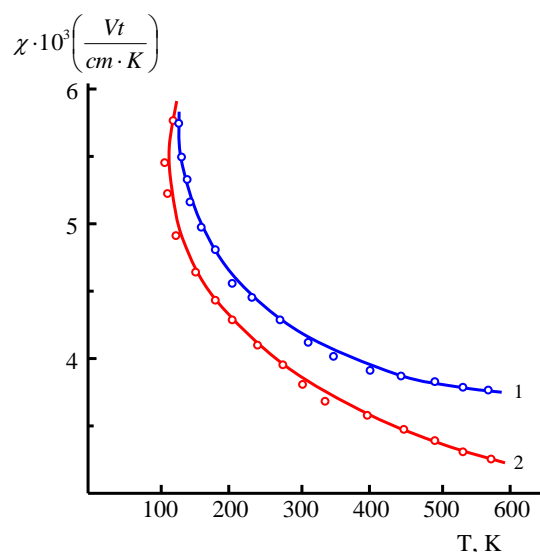
Kristallarda müşahidə olunan mənfi fotokeçiricilik qadağan olunmuş zonada α, r, S lokal tutma mərkəzlərə malik qismən qeyri-bircins kristallar üçün ədəbiyyatda [9] təklif olan model əsasında izah edilir. Aşqarlanma kristalın nöqtəvi defekt strukturunu bir növ qaydaya salır, müxtəlif tip lokal səviyyələrin konsentrasiyasını idarə edir. Bu halda da aşqarlanmış nümunələr üçün fotocərəyanın temperatur asılılığının formasının dəyişməsi faktı da kristalın qadağan olunmuş zonasında r - rekombinasiya və α - tutma mərkəzlərinin konsentrasiyasının dəyişməsi ilə bağlıdır.

Müxtəlif faizli nadir torpaq elementləri ilə aşqarlanmış TlInSe₂ kristallarında aparılan tədqiqatlardan aydın olmuşdur ki, γ -şüalanma zamanı kristalda həm donör və həm də akseptor tipli radiasiya defektləri yaranır, lakin donör səviyyələr üstünlük təşkil etdiyindən p -tip TlInSe₂ kristallarında kompensə dərəcəsi artır.

TlInSe₂ kristalının müxtəlif dozalı γ -kvantlar və sürətli elektron seli ilə şüalandırılması onun kinetik parametrlərinə müxtəlif cür təsir göstərir. Bu təsir

şüalanma nəticəsində TlInSe₂ kristalında həm donör, həm də akseptor tipli nöqtəvi radiasiya defektlərinin yaranması ilə əlaqədardır [3]. Bu defektlər kristal qəfəsdə indium atomlarının vakansiyaları və düyünlər- arası selen atomları ilə bağlı nöqtəvi Frenkel defektləridir. TlInSe₂ kristallarında şüalanmaya qədər məxsusi defektlərin klasterləri mövcuddur və bu klasterlər hesabına kristal daxilində lokal elektrik sahələri təsir göstərir. Kiçik şüalanma dozalarında yaranan nöqtəvi defektlər kristal daxilində miqrasiya edərək iriölçülü qeyri-bircinslik yaradır. Təbii ki, yürekliyü kifayət qədər yüksək olan donör tipli nöqtəvi defektlər kristal daxilində daha effektiv və intensiv miqrasiya edir. Çox güman ki, γ -şüalandırılmış kristallarda müxtəlif nizamsızlıqların ətrafında donör tipli radiasiya defektlərinin toplanması da məhz bu deyilənlərlə əlaqədardır. Nisbətən alçaq dozalı γ -şüalanmada radiasiya defektlərinin bir yerə toplanması "doymadığından", fəzaca qeyri-bircinslik xassəsi, özünü daha çox göstərir. Şüalanma dozasının müəyyən D_{γ} - sərhəd qiymətində radiasiya defektlərinin bir yerə yığılması doyur və γ -şüalanmanın yaratdığı radiasiya defektləri nümunənin həcmində müntəzəm paylanır. Bu hadisə həm də γ -kvantların yarımkeçiricilərə yüksək nüfuzetmə qabiliyyəti ilə əlaqədardır.

Laylı quruluşa malik TlInSe₂ kristalının istilikkeçirməsi 80-600 K temperatur intervalında həm laylar istiqamətində, həm də laylara perpendikulyar istiqamətdə paralelopiped formalı nümunələrdə stasionar metodla tədqiq olunmuşdur. Laylar istiqamətində istilikkeçirmə əmsalının temperatur asılılığı üçün alınan nəticələr 1-ci şəkildə verilmişdir. İstilikkeçirmə əmsalının belə temperatur asılılığı istilik enerjisinin daşınmasında tədqiq olunan kristalda temperaturdan asılı olaraq üçfononlu səpilmə prosesini təsdiq edir [4, 5]. Alınmış təcrübi nəticələr təhlil olunaraq TlInSe₂ kristalı üçün uyğun parametrlər hesablanmışdır.



Şəkil 1. TlInSe₂ bərk məhlul kristalında (1 – laylara paralel; 2– laylara perpendikulyar istiqamətdə) istilikkeçirmə əmsalının temperatur asılılığı.

Məlumdur ki, [5] kristal sürətli zərrəciklərlə: elektronlarla, neytronlarla, γ -kvantlarla şüalandıqda kristalda müxtəlif təbiətli defektlər yaranır və bu de-

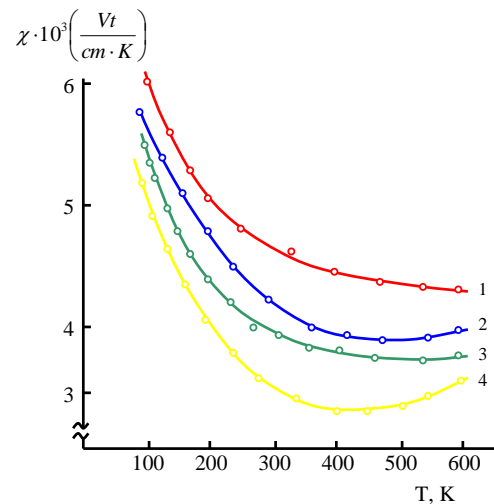
fektlər kristalın istilikkeçirmə əmsalının və digər parametrlərinin dəyişməsinə səbəb olur. Neytron elektrik cəhətdən yüksüz olduğundan kristalda yüklü hissəciklərlə qarşılıqlı təsirdə olmur, yalnız nüvədən səpilir. Sürətli neytronlarla nüvə bombardman edildikdə neytronun tutulması baş vermir və neytron sadəcə səpilir. Zəif sürətə malik neytron isə nüvə tərəfindən tutulur və nüvə γ -şüaları buraxaraq kütlə ədədi fərqli olan izotopə çevrilir. γ -kvantlarla şüalanma kristal qəfəsin quruluşunda müxtəlif tipli çatışmamazlıq (dəyişikliklər): vakansiya, düyünlərarası atomlar, struktur dəyişikliklər oblastı və s. əmələ gəlir və kristalda Frenkel defekti yaranır. Kristal γ -şüaları və rentgen şüaları ilə şüalandıqda kristal daxilində ionlaşma və elektron həyəcanlaşması baş verir və maddənin daxilində sürətli elektronlar yaranır. Bu zaman elektronun yaranmasına sərf olunan enerji sonrakı ionlaşmaya sərf olunur. Bəzi hallarda elektronun elastiki toqquşması zamanı atomun yerdəyişməsi baş verir və nəticədə kristalda müəyyən fluktuasiyalar yaranır. Beləliklə, γ -kvantlarla şüalanma zamanı neytron şüalanmasından fərqli olaraq əvvəlcə kristalda ilkin ionlaşma yaranır, sonra isə strukturda atomun yerdəyişməsi baş verir. Kristal qəfəsin nöqtəvi defektləri kristalın düyün nöqtələrində lokallaşmış müxtəlif aşqarlar, izotop və boş yerlərdir [6].

Düyünlər arasında yerləşən atomlar isə nöqtəvi defektlər rolunu oynayır. Sadə nöqtəvi defektlər izotop defektlərdir və əvəzədi element atomu öz kütləsi ilə əsas atomdan fərqlənir. Kristalda belə defektlər izotoplar adlanır. Müəyyən atom faizli *Dy* və *Eu* lantanoid atomları öz analoji kimyəvi xassələrinə görə belə defektlərdir. Birləşməyə əlavə olunan bu element atomları kənar atomlar olduğundan, kristalın elastiklik xassələri dəyişir. Bu isə istilikkeçirmənin mexanizminə təsir göstərir.

Şəkil 2-də şüalanmamış və 50kQrey və 100kQrey γ -kvantlarla şüalanmış $TlInSe_2$ bərk məhlul kristalı üçün istilikkeçirmə əmsalının temperatur asılılıqları göstərilib. Şəkildən görünür ki, γ -kvantlarla şüalanma $TlInSe_2$ bərk məhlul kristalının istilikkeçirmə əmsalının temperatur asılılığının xarakterinə və onun ədədi qiymətinə təsir edir. Müəyyən müddətdən sonra şüalanmış nümunənin istilik keçirməsi tədricən öz ilkin halına qayıdır.

Nöqtəvi defektlər fononların əlavə səpilməsini yaratdığından, uyğun olaraq kristalın istilik keçirməsi temperatur artdıqca azalır. Müşahidə olunan təcrübi

faktlar nəzəri mülahizələrlə [7, 8] yaxşı uyğunlaşır.



Şəkil 2. $TlInSe_2$ bərk məhlul kristalı üçün istilikkeçirmə əmsalının temperatur asılılıqları. 1 – şüalanmamış, 2 – 50 kQrey γ -kvantlarla şüalanmış, 3 – şüalanmadan 240 saat sonra, 4 – 100 kQrey γ -kvantlarla şüalanmış.

Aparılan araşdırmalar göstərir ki, $A^{III}B^V$, $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ tipli birləşmələr γ -kvantlarla şüalanmaya həssasdır və onların bir sıra fiziki xassələrini bu yolla idarə etmək olar.

NƏTİCƏ

Müəyyən olunmuşdur ki, laylı və zəncirvari quruluşa malik bərk məhlul kristallarının termoelektrik xassələri kristal qəfəsin periodikliyi pozan, atomların yerləşməsində lokal dəyişmələr yaranan defektlərin konsentrasiyasından kəskin asılıdır. $TlInSe_2$ kristalı γ -kvantlarla şüalandırıldıqda məxsusi defektlərin miqra-siyasının aktivləşməsi nəticəsində radiasiya-stimullaşdırıcı proseslər baş verir. Bu proseslərin idarə olunması kristalların elektrik parametrlərini məqsədyönlü şəkildə dəyişməyə imkan verir. $TlInSe_2$ kristalının γ -kvantlarla şüalanması maddənin istilikkeçirməsinin həm ədədi qiymətinə, həm də onun temperatur asılılığına kəskin təsir edir. İstilikkeçirmədə aşağı temperaturlarda akustik, nisbətən yuxarı temperaturlarda optik fononlar iştirak edir.

[1] А.Ш.Абдинов, Р.Ф.Бабаева, М.А.Джафаров, Р.М.Рзаев, Н.А.Рагимова. Неорганические материалы. 1999, 35(4), 410-416.
 [2] А.Г.Казым-заде. Исследование некоторых неравновесных электронных процессов в монокристаллах *n-InSe* и *p-GaSe*: автореф. дис. кан. физ-мат наук. Баку. 1975, 22.
 [3] А.З.Абасова, Р.С.Мадатов, В.И.Стафеев. Радиационно-стимулированные процессы в халькогенидных структурах. Баку: Елм. 2010, 352.
 [4] Э.М. Керимова. Низкоразмерные полупроводниковые соединения. Баку. 2010,

620.
 [5] В.С. Оскотский. Дефекты в кристаллах и теплопроводность Л: Из.Наука. 1972, 160.
 [6] Р.С.Мадатов, А.И.Наджафов, Т.Б.Тагиев, М.Р. Газанфаров. ФТТ, 2011, 90-95.
 [7] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л.: Изд. Наука. 2002, 60.
 [8] А.В. Чудновский, Е.В. Могилевский. Теплопроводность полупроводников М.: Наука. 1992, 603.
 [9] А.Ш. Абдинов, Р.Ф.Бабаева. « Неорган. Материалы. 1994, 30(8),4) 338-342.

THE FORMATION OF DEFECTS IN CRYSTALS OF $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ TYPE AND THE EFFECT OF THESE DEFECTS ON THE THERMAL CONDUCTIVITY OF CRYSTAL $TlInSe_2$

From literature, the electrical, photoelectric, optical, and dielectric properties of solid crystal crystals, which are layered and chained, depend heavily on the concentration of defects that break the periodicity of the crystal cage and create local changes in the atoms' location. $A^{III}B^V$, $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ it is evident from the study of the electrophysical properties of solid crystal crystals that are included in the class of compounds, and the electrical, photoelectric, optical, and dielectric properties of the solid crystal crystals of the chain structure are sharply dependent on the concentration and distribution of defects that break the periodicity of the crystal cage and create local changes in the atoms' location. From this point of view, n-InSe and p-GaSe $TlInSe_2$ solid crystalline $A^{III}B^V$, $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ crystals are more practical in the compound-type compounds. It has been established that when the crystal $TlInSe_2$ is irradiated with cements, radiation-stimulating processes occur as a result of activation of migration of specific defects.

Н.А. Вердиева

ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ ТИПА $A^{III}B^VC_2^{VI}$ И ВЛИЯНИЕ ЭТИХ ДЕФЕКТОВ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛА $TlInSe_2$

Известно, что электрические, фотоэлектрические, оптические и диэлектрические свойства кристаллов твердого раствора со слоистым и цепным строением, резко зависят от концентрации дефектов, нарушающих периодичность кристаллической решетки и создающих локальные изменения расположения атомов. Из исследования электрофизических свойств кристаллов твердого раствора, входящих в класс соединений типа $A^{III}B^V$, $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$, видно, что электрические, фотоэлектрические, оптические и диэлектрические свойства кристаллов твердого раствора, имеющих слоистое и цепное строение, резко зависят от концентрации и распределения дефектов, нарушающих периодичность кристаллической решетки и создающих локальные изменения расположения атомов. С этой точки зрения твердые кристаллы раствора n-InSe и p-GaSe/ $TlInSe_2$, являются более практически важными соединениями в соединениях со сложной структурой, типа $A^{III}B^V$ и $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$. Установлено, что при облучении кристалла $TlInSe_2$ γ -квантами происходят радиационно-стимулирующие процессы в результате активации миграции специфических дефектов.

Qəbul olunma tarixi: 14.07.2022