

# ВЛИЯНИЕ НАТРИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНА

М.И.ВЕЛИЕВ, Н.З. ДЖАЛИЛОВ, В.З. ЗЕЙНАЛОВ

Институт Физики АН Азербайджана,  
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

В работе представлены результаты изучения теплопроводности ( $\lambda$ ), плотности ( $\rho$ ) и микротвердости ( $H$ ) поликристаллического селена и селена с примесью Na при 300 К. Исследования показали, что  $\lambda$  кристаллического селена в зависимости от количества примесей Na проходит через минимум при 0,034 ат.% Na, а  $\rho$  и  $H$  проходят через максимум. С увеличением содержания примесей Na растет, а  $\rho$  и  $H$  уменьшается.

Сравнение пикнометрической плотности Se с рассчитанной по рентгенографическим данным показывает заниженные значения экспериментальных данных, что указывает на существование в селене вакансии.

По видимому, примесь Na до концентрации 0,034 ат. % размещается в вакансиях, находящихся в селене, хорошо растворяется, что приводит к изменению структуры и химической связи кристалла. В определенной мере это способствует увеличению  $\rho$  и  $H$  в зависимости от количества Na (до 0,034 ат.%) и вызывает сильное дополнительное рассеяние фононов.

В настоящей работе исследовано влияние примеси натрия (Na) на механические и тепловые свойства селена. Выбор примеси обусловлен рядом причин. Во-первых, Na хорошо взаимодействует с химическими примесями и дефектами, существующими в селене, и можно попытаться связать особенности изменения физических свойств с изменением степени совершенства его кристаллической решетки при вариации количества содержащихся примесей. Во-вторых, можно найти корреляцию между теплопроводностью и другими механическими свойствами селена, содержащего различные количества дефектов.

Для исследования нами были выбраны образцы чистого селена длиной 0,8 см, сечением 0,6 см и селена с примесью Na.

С целью изучения влияния концентрации натрия на теплопроводность Se были взяты образцы с содержанием примесей 0,017; 0,034; 0,34; 0,8; 2,00 ат.-% Na. Теплопроводность измерялась стационарным методом [1].

На рис. (кривая 1) представлена температурная зависимость теплопроводности кристаллического Se с примесью Na. Из рис. (кривая 1) видно, что  $\lambda$  кристаллического Se в зависимости от количества примесей Na проходит через минимум при 0,034 ат.% и, с увеличением количества примесей  $\lambda$ , растет. По-видимому, при малых концентрациях примесей, натрий замещает вакансии, находящиеся в селене, что приводит к изменению не только массы, но и к локальному изменению упругих свойств кристалла, вследствие чего появляется дополнительное рассеяние фононов, и следовательно, уменьшение теплопроводности. А затем, с ростом концентрации, примеси начинают взаимодействовать, возникают комплексы, приводящие к уменьшению числа дефектов, рассеивающих фононов.

Измерения механических свойств были проведены на тех же образцах, на которых ранее проводились измерения теплопроводности. Измерения микротвердости ( $H$ ) проводились с помощью прибора ПМТ-3. При градуировке эталоном служил свежий скол поваренной соли. Возможность такой градуировки прибора описана в работе [2]. После этого измерялась  $H$  кристаллических образцов, содержащих примеси Na, причем, торцы образцов перед измерениями тщательно полировались.

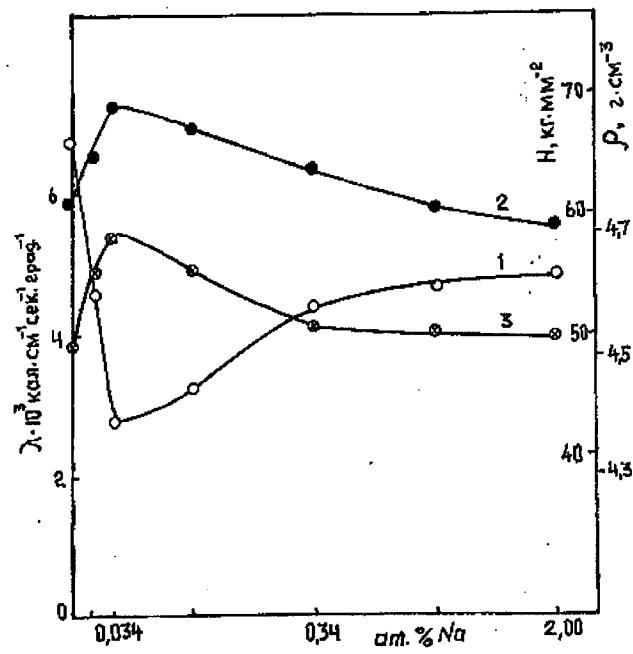


Рис. Зависимость теплопроводности (1), микротвердости (2) и плотности (3) кристаллического селена от концентрации Na.

Каждое полученное значение  $H$  селена являлось результатом 20 измерений, отличающихся друг от друга на 5-7 %. Усредненные результаты измерений представлены на рис. (кривая 2). Видно, что  $H$  кристаллического Se достигает максимального значения при концентрации натрия 0,034 ат.%.

Плотность кристаллического селена  $\rho$  с примесью Na измерена пикнометрическим методом. Плотность чистого Se равна 4,517 г·см⁻³. Усредненные результаты пикнометрического определения  $\rho$  кристаллического Se в зависимости от количества Na показаны на рис. (кривая 3).

Из рисунка видно, что с увеличением содержания примеси Na плотность кристаллического Se при 0,034 ат.% достигает максимума, а затем уменьшается. Эта характерная зависимость указывает на изменение существую-

ющих в структуре селена разнообразных дефектов при изменении содержания Na.

Сравнение пикнометрической плотности Se с рассчитанной по рентгенографическим данным ( $\rho_{рент} = 4,808 \text{ г.см}^{-3}$ ), показывает, что вычисленное число атомов в элементарной ячейке селена  $n_0$  отличается от числа атомов  $n_0$  в идеальной кристаллической структуре селена. Величина  $n_0$  определялась по формуле

$$n_0 = \frac{V P N_0}{M}, \text{ где } V - \text{ объем элементарной ячейки селена, } \rho$$

- плотность,  $N_0$  - число Авогадро,  $M$  - атомная масса. При  $V=81,3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ,  $\rho=4,517 \text{ см}^3$  и  $M=78,96$  получим  $n_0=2,8$ . Таким образом, каждая элементарная ячейка в идеальном положении вместо 3 атомов, в действительности, содержит 2.8 атомов, т.е. каждой 1000 реальных ячеек не достает 190 атомов. По-видимому, незанятый объем полностью должен быть приписан вакансиям. А концентрация вакансий, находящихся на концах цепочек атомов Se [3] и замещение его атомами натрия, важны для понимания особенностей процессов теплопроводности. Наличие таких дефектов приводит к уменьшению теплопроводности, и изменению ее зависимости от примесей.

Наличие корреляции между упомянутыми характеристиками кристалла (рис., кривые 1,2,3) объясняется тем, что коэффициент теплопроводности зависит как от коэффициента гармоничности, так и от коэффициента квазиупругой связи. Чем больше квазиупругая сила  $\alpha$ , тем прочнее связь между частицами, тем больше теплопроводность и микротвердость веществ, обладающих одинаковым типом химической связи и кристаллической структурой. Вопрос о возможном характере зависимости от  $\alpha$  и  $\beta$  подробно рассмотрен в работе [4], где выведено следующее соотношение

$$\lambda = \frac{\alpha^{1/2}}{r_0 \sqrt{M} \beta^2} \cdot \frac{1}{kT} \quad (1)$$

Б.М. Ровинский [5] установил, что для чистых "бездефектных" материалов твердость  $H$ , изменяется пропорционально квадрату  $\alpha$ , т.е.

$$H = \gamma \alpha^2 \quad (2)$$

где  $\gamma$  - постоянная величина. Формула справедлива лишь для тел с одинаковым типом связи. В случае образцов, имеющих различные примеси или дефекты, корреляция между  $\lambda$  и не наблюдается.

Согласно [5], при увеличении концентрации примесей,  $\beta$ , в основном, растет, а  $\alpha$  уменьшается, и соответственно, должна была бы уменьшаться и величина  $H$ . Однако, как показывает эксперимент, для малых концентраций примесей,  $H$  растет с увеличением концентрации примесей (рис., кр.2). Это приводит к мысли, что твердость определяется не только  $\alpha$  коэффициентом, но также и изменением типа химической связи [5], причем последнее зависит от концентрации примесей.

Таким образом, в общем виде уравнение (2) следует записывать в виде

$$H = \gamma \alpha^2 C \quad (3)$$

где  $C$  - коэффициент, зависящий от типа химической связи. Поэтому, в более общем виде, механические свойства можно охарактеризовать, коэффициентом  $\alpha$ . Только при этом, нужно учитывать тип связи при помощи коэффициента  $C$  в формуле (3).

По-видимому, примесь Na до концентрации 0,034 ат.% размещается в вакансиях, находящихся в селене, хорошо растворяется, что приводит к изменению структуры и химической связи кристалла. В определенной мере это способствует увеличению  $\rho$  и  $H$  в зависимости от количества Na (до 0,034 ат.%). Это должно привести к повышению температуры плавления, что нами и наблюдается в [6]. С дальнейшим увеличением концентрации примесей, по-видимому, возникают комплексы, что обуславливают расширение решетки и намного понижает  $H$  и  $\rho$ .

- 
- [1] М.И. Алиев, М.И. Велиев, И.Г. Керимов. Известия АН Азерб. ССР, серия ФМИТИ, 1, 1961.  
 [2] Б.В. Момт. Испытание на твердость микродавлением, Металлургиздат, 1960.  
 [3] Ibawa Atsushi, Fukutow Hideo. J. Phys. Soc. Jap., 60, № 9, 1991, p. 3067-3071.  
 [4] Т.А. Конторова. ЖТФ, 26, 203, 1956.  
 [5] Б.М. Ровинский. Известия АН СССР, сер. Физика, 9, 1966.  
 [6] М.И. Велиев, Н.З. Джалилов, В.А. Зейналов. Физика, т. 3, № 2, 1997.

**M.İ. Veliyev, N. V. Cəlilov, V.Z. Zeynalov**

## NATRİUM AŞQARLARININ SELENİN MEXANİKİ VƏ İSTİİLİK XASSƏLƏRİNƏ TƏ'SİRİ

İşdə təmiz və Na-la aşqarlanmış polikristal selenin istilikkeçirmə ( $\lambda$ ), sıxlıq ( $\rho$ ) və bərkliyinin ( $H$ ) tədqiqinin neticələri verilmişdir. Təcrübələr göstərmişdir ki, Se-nin istilikkeçirməsi Na aşqarlarının miqdardan asılı olaraq 0,034 at.%-də minimumdan, sıxlığı və bərkliyi isə maksimumdan keçir. Aşqarların sonrakı artımı ilə  $\lambda$  artır,  $\rho$  və  $H$  isə azalır.

Se-nin sıxlığının piknometrik üsulu ilə alınan qiymətinin rentgen yolu ilə hesablanmış qiymətindən az olması, onda vakansiyaların mövcud olduğunu göstərir. Fikrimizcə, Na aşqarları 0,034 at.% miqdardanadək Se-də olan vakansiyaları doldurur və onda yaxşı həll olur. Bu da kristalda quruluş və kimyəvi rabiəni bir qədər dəyişdirir, onda fononları səpən əlavə mərkəzlər yaradır. Müəyyən dərəcədə bu dəyişmə, Na aşqarlarının miqdardan asılı olaraq  $\rho$  və  $H$ -in artmasına (0,034 at.%-ə qədər),  $\lambda$  - nin isə azalmasına səbəb olur.

## **ВЛИЯНИЕ НАТРИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНА**

**M.I. Veliyev, N. V. Jalilov, V.Z. Zeynalov**

### **INFLUENCE OF Na ON MECHANIC AND THERMAL PROPERTIES OF Se**

This paper deals with the investigation results of heat conduction ( $\lambda$ ), density ( $\rho$ ) and microhardness ( $H$ ) of polycrystalline Se and Se with Na impurity at 300 K. The investigations show that  $\lambda$  of crystalline Se depending on Na impurity quantity passes through a minimum at 0,034 at.% Na and  $\rho$  and  $H$  passes through maximum. With the increase of impurity content of  $\lambda$  rises,  $\rho$  and  $H$  reduce.

The comparison of peakmetric density Se according to X-ray data shows underrated values of evidence that points the presence of vacancy in Se.

Na impurity appears to be set in Se vacancies before the concentration 0,034 at.%, be solved well that leads to change in structure and chemical bond of the crystal. It promotes increase of  $\rho$  and ( $H$ ) depending on Na quantity (up to 0,034 at.%) and initiate additional phonon scattering.

*Дата поступления: 16.02.98*

*Редактор: С.И. Мехтиева*