

## VPLYV $\gamma$ ŽIARENIA $^{60}\text{Co}$ NA NIEKTORÉ TERMOFYZIKÁLNE VLASTNOSTI POLOVODIČOV TYPU Bi—Te—Se A Bi—Te—Sb

JURAJ DOUPOVEC, Bratislava

V práci sa sledujú dávkové zmeny  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\lambda$  polovodičových polykryštalických termoelementov Bi—Te—Sb ( $p$ -typ) a Bi—Te—Se ( $n$ -typ) pri rádioaktívnom  $\gamma$  ožarení  $^{60}\text{Co}$ . Pozorovaný relatívny pokles uvedených parametrov pri 300 °K v rozmedzí dávok  $\sim 10^8$  r závisí od granulácie východiskového materiálu; pri 77 °K a dávke  $\sim 10^7$  r dochádza k poklesu elektrickej vodivosti a ku vzrastu termoelektromotorickej sily s dávkou ožarenia pri obidvoch typoch vodivosti. Pozorované závislosti sa vysvetľujú poruchami, vznikajúcimi na medzivrstvách prechodoch a zmenou koncentrácie nosičov náboja.

### ÚVOD

Možnosť tvorby defektov Frenkelovho typu (medzivrstvový atóm—vakancia) v polovodičových materiáloch pri rádioaktívnom  $\gamma$  ožarení [1, 2, 3] a vlastnosti polovodičových materiálov pri  $\gamma$  ožarení nemajú len principiálne dôsledky, ale aj veľký praktický význam. V zariadeniach pre priamu premenu energie žiarenia na elektrickú energiu termoelektrickou cestou sú otázky radiáčného poškodenia materiálu prvoradými.

Vlastnostiam termoelektrických materiálov typu  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pri  $\gamma$  ožarení sú venované práce [4, 5], pri neutrónovom bombardovaní [6, 7], pri protónovom bombardovaní [8] a pri elektrónovom ožarovaní [9]. Vysokoteplotné polovodičové termogenerátory zostavy  $\text{CaS}$  a  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  pri neutrónovom ožarovaní sleduje práca [10].

V tejto práci sa pozorujú dávkové zmeny  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\lambda$  polovodičových polykryštalických termoelementov zostavy Bi—Te—Sb ( $p$ -typ) a Bi—Te—Se ( $n$ -typ) pri rádioaktívnom  $\gamma$  ožarení  $^{60}\text{Co}$ . Termomateriály vyhotovili vo VÚPM Šumperk metódou kovovej keramiky — lisovaním východiskového materiálu za tepla na vzduchu. Ožarovanie týchto materiálov pri izbovej a dusíkovej teplote bolo urobené  $2 \cdot 10^4$  C (1965) kobaltovým  $\gamma$  žiarením v ÚJV Řež u Prahy.

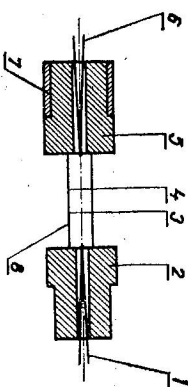
### EXPERIMENTÁLNE METÓDY

a) Východiskový materiál zloženia:  $n$ -typ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ — $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  v pomere 80 : 20 (mol %) a  $p$ -typ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ — $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  v pomere 74 : 26 (mol %) s prísadami aktívatorov bol stavený, rozdrvený a podľa granulácie rozdelený. Výlisky boli získané lisovaním prášku danej granulácie východiskového materiálu za tepla na vzduchu tlakom 7 Mj/cm<sup>2</sup> pri 420 °C po dobu 4 min. Ožarované vzorky boli vybrúsené na rozmery  $0,1 \times 0,5 \times 2$  cm, opätene dvoma zapustenými priamkovými kontaktmi (medený pogáľovaný drôt), tvoriacimi merné sondy. Čiela vzoriek boli pogáľované. Takéto usporiadanie dovoľovalo jediným upevnením vzorky merať všetky hodnoty, určujúce tzv. koeficient efektívnosti  $Z$  [12].

b) Merná elektrická vodivosť: prietokom rovnomerného prúdu  $I_\sigma$  kolmo na smer lisovania vzorky 8 — obr. 1 — sa na sondách 3, 4 vytvorí úbytok napätia  $U_\sigma$ , takže pre homogénne prúdové pole platí

$$\sigma = \frac{r}{ab} \cdot \frac{I_\sigma}{U_\sigma}, \quad (1)$$

kde  $r$  — vzdialenosť sond 3, 4;  $a$ ,  $b$  — priečne rozmery vzorky. Dosahovaná reprodukčná presnosť merania merné elektrickej vodivosti pri izbových teplotách bola  $\pm 0,2$  %. Tepelný gradient na vzorke sa eliminoval komutáciou prúdu  $I_\sigma$ .



Obr. 1. Schéma meracieho prípravku. 1, 6 — termočlánky Cu—konst., 2, 5 — medené bločky, 3, 4 — sondy, 7 — ohrieváč, 8 — vzorka.

c) Termoelektromotorická sila: zahriatím jedného z medených bločkov 5 ohrieváčom 7 — obr. 1 — sa dosiahne medzi týmito medenými bločkmi rozdiel teplot  $T_2 - T_1$ , ktorý je registrovaný dvoma Cu—konst. termočlámkami 6, 1, takže termoelektromotorická sila vzorky (oproti medi) je:

$$\alpha = U_\pi / (T_2 - T_1), \quad (2)$$

pričom  $U_\pi$  je vznikajúce termonapätie na vzorke. Dosahovaná reprodukčná presnosť merania pri izbovej teplote bola  $\pm 0,2$  %.

d) Výraz  $\alpha^2/\lambda$ : podľa nestacionárnej metódy J. Kremanského [13], prepustením prúdového impulzu  $I_\lambda \Delta t$  cez sondu 4 a medený blok 5 sa v mieste sondy vytvorí tepelná vlna; jej priebeh možno registrovať napríklad ako

priebeh termopapätia medzi sondou 3 a medeným blokom 2, pričom platí:

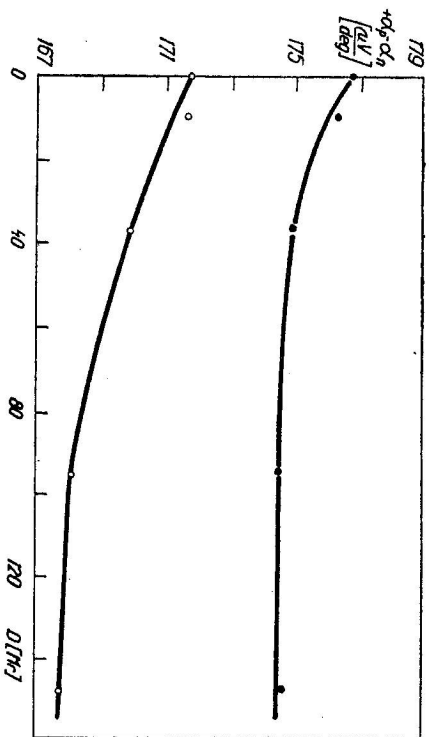
$$\frac{\alpha^2}{\lambda} = 17,08 \frac{b \cdot U_m^p \cdot t_m}{I_t \cdot \Delta t \cdot T_0} \quad (3)$$

kde  $\lambda$  — tepelná vodivosť vzorky;  $T_0$  — teplota vzorky;  $U_m^p$  — maximum termopapätia, zodpovedajúce iba Peltierovemu teplu;  $t_m$  — čas maxima  $U_m^p$ . Požiadavky na úpravu vzorky a presnosť metódy sú uvedené v práci [13].

e) Umiestnenie vzoriek: ožarovanie vzoriek v smere kolmom na smer liso-vania pri izbovej teplote ( $20 \pm 5^\circ\text{C}$ ) sa uskutočnilo v mieste žiaritca, v ktorom intenzita žiarenia vo vzduchu bola  $I_\gamma = 0,687 \text{ Mr/hod}$  a v prípade vzoriek ožarovovaných pri dusčkovej teplote ( $\sim 196^\circ\text{C}$ )  $I_\gamma = 0,336 \text{ Mr/hod}$ . Na sledovanie intenzity žiarenia sa zvolili ferosulfátový (Fricke) a certifikovaný dozimetrický systém (uvádzané presnosti 5–20 %).

#### EXPERIMENTÁLNE VÝSLEDKY

Zväčšenie počtu radiačných defektov pri  $\gamma$  ožarení za čas  $t$  je úmerné dóze radiačného žiarenia  $D = \Phi_p \cdot t$  ( $\Phi_p$  je prúd  $\gamma$  častíc), ktorá teda môže rôzne vplyvať na zmeny fyzikálnych vlastností pohľadateľa. Z tohto hľadiska tu uvádzané závislosti vyjadrujú dávkové zmeny parametrov, vysťupujúcich v definícií koeficienta efektívnosti  $Z = \alpha^2 \sigma / \lambda$ . Vzhľadom na veľké ionizačné účinky obklopujúceho prostredia sa nemohli urobiť kontinuálne merania vytvárajúcich sa zmien pri ožarení, ale po získaní určitej dávky sa ožarovanie

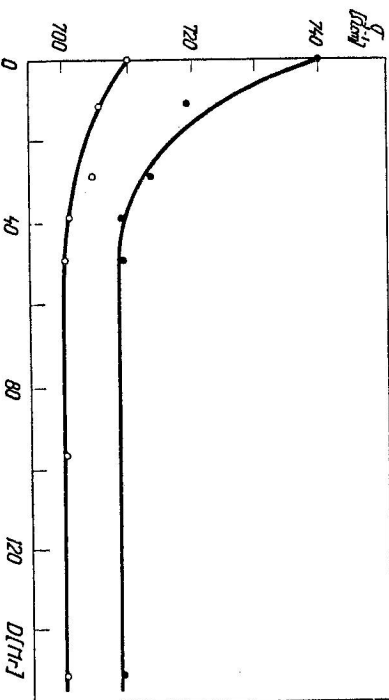


Obr. 2. Zmena termosily s dávkou radiačného  $\gamma$  žiarenia. ● — p-typ, priemer zrn 0,2 mm  
○ — n-typ, priemer zrn 1 mm.

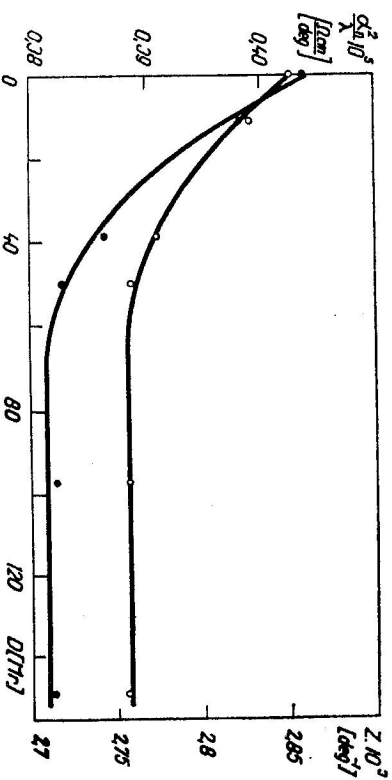
prerušilo a namerané zmeny sa premerali. Z tohto hľadiska použité nestacio-nárnej metódy pre meranie výrazu  $\alpha^2/\lambda$  bolo veľmi účelné.

a) *Izbová teplota*: dávková zmena termoelektromotorickej sily (obr. 2) a menšej elektrickej vodivosti (obr. 3) má pre p i n-typ klesajúci charakter. Nasýtenie tohto efektu nastáva v hraniciach  $\gamma$  žiarenia 40–80 Mr. Tento efekt, podmiernený radiačnou dózou, sa redukuje už pri izbovej teplote na 75 % pôvodnej hodnoty za približne 500 hodín.

Súčasným sledovaním výrazu  $\alpha^2/\lambda$  sme zistili i dávkovú zmenu parametra  $Z$  (obr. 4) radiačným žiarením, vykazujúcou taktiež klesajúci charakter. Po-



Obr. 3. Zmena menšej elektrickej vodivosti s dávkou radiačného  $\gamma$  žiarenia. ● — p-typ, priemer zrn 0,2 mm, ○ — n-typ, priemer zrn 1 mm.



Obr. 4. Výraz  $\alpha^2/\lambda$  a  $Z$ -parameter v závislosti od dávky radiačného  $\gamma$  žiarenia. ● —  $Z$ -parameter, p-typ, priemer zrn 1 mm, ○ — výraz  $\alpha^2/\lambda$ , n-typ, priemer zrn 1 mm.

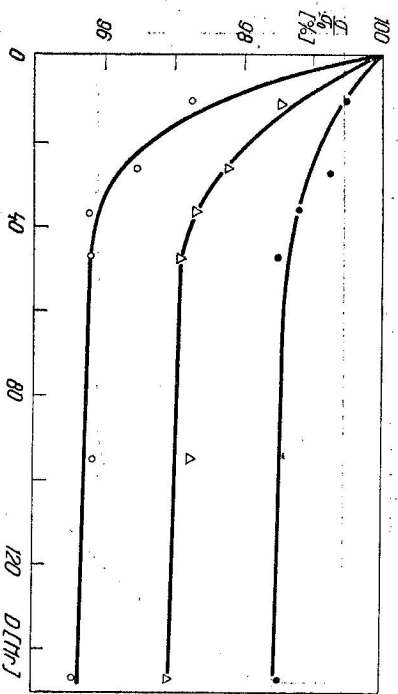
rovnaním dvoch nezávislých meraní termoelektromotorickej sily (obr. 2) a výrazu  $\alpha^2/\lambda$  (obr. 4) možno napríklad pre  $n$ -typ materiálu poukázať na zmeny  $\lambda$  pri ožarovaní pri izbovej teplote (tab. 1). Tento experimentálny poznatok hraničí s citlivosťou meracích metód a použitých prístrojov, i keď tu uvádzané výsledky sme brali ako priemery veľkého počtu meraní.

Tabuľka I

$D$ [Mr]	0	10,3	37,8	48,1	94,1	148,4
$\lambda \cdot 10^2$ [W/cm °C]	0,734	0,740	0,741	0,741	0,727	0,724

Pri sledovaní vlastností lisovaných termoelementov pri  $\gamma$  ožiarení sme pozorovali závislosť vytvárajúcich sa zmien od technológie výroby týchto vzoriek. Percentuálna zmena elektrickej vodivosti s dávkou radiačného  $\gamma$  žiarenia je najväčšia pri termomateriáloch, získaných lisovaním zrn o najmenších priemeroch; je približne dvojnásobná pre materiál  $p$ -typu (obr. 5). Pre analogické zmeny termoelektromotorickej sily (obr. 6) je situácia práve opačná — najväčšia zmena radiačnou dávkou zodpovedá  $n$ -typu a najväčšiemu zmeniu  $p$ -typu. Uvedené závislosti vyjadrujú závery zo súboru viacerých meraní, pri ktorých sa menila dávka ožiarenia a priemery zrn použitých pri lisovaní termoelementu.

b) *Dusíková teplota*: charakter vodivostných zmien ostáva zachovaný

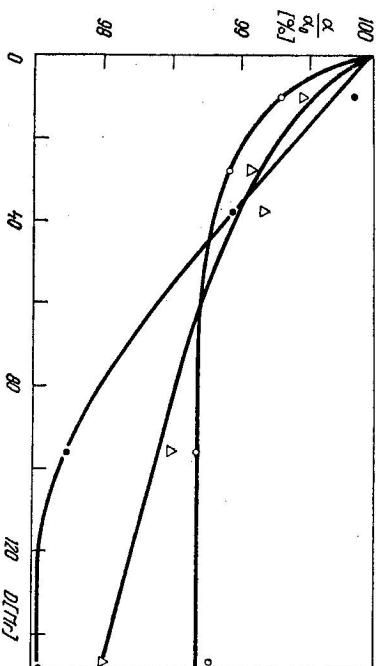


Obr. 5. Percentuálna zmena menej elektrickej vodivosti s dávkou radiačného  $\gamma$  žiarenia. ● —  $n$ -typ, priemer zrn 1 mm, ○ —  $p$ -typ, priemer zrn 0,2 mm, △ —  $p$ -typ, priemer zrn 3 mm.

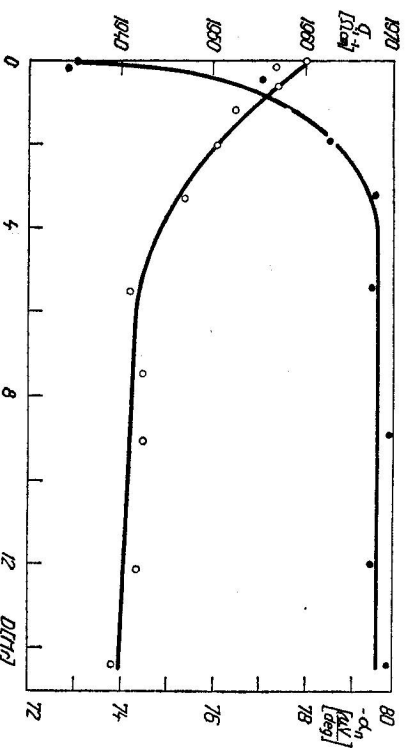
pri teplote — 196 °C pre  $p$  i  $n$ -typ vodivosti (obr. 7, 8), zatiaľ čo priebeh termosily s dávkou ožiarenia má opačnú tendenciu ako pri izbovej teplote. Nasýtenie tohto efektu nastáva približne pri dávke 4 Mr pre  $n$ -typ a 8 Mr pre  $p$ -typ, čo je dávka  $10 \times$  menšia ako pri izbovej teplote.

#### DISKUSIA

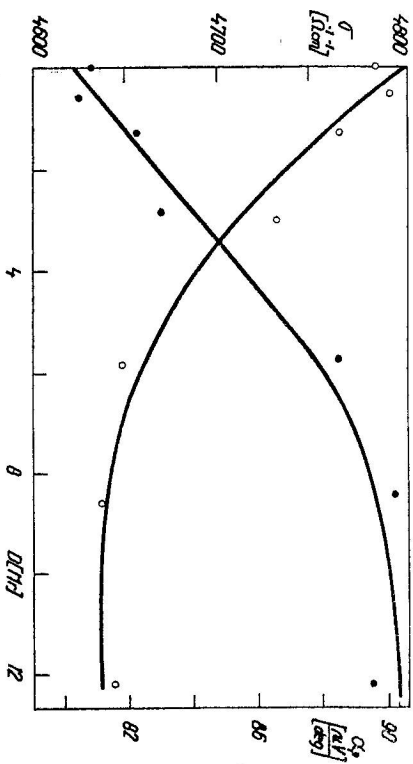
Ukázalo sa, že radiačné  $\gamma$  žiarenie  $^{60}\text{Co}$  zapríčiňuje v kryštáli  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dva efekty, podmienené radiačnou dávkou  $D$  [5]:



Obr. 6. Percentuálna zmena termosily s dávkou radiačného  $\gamma$  žiarenia. ● —  $n$ -typ, priemer zrn 1 mm, ○ —  $p$ -typ, priemer zrn 0,2 mm, △ —  $p$ -typ, priemer zrn 3 mm.



Obr. 7. Zmena termosily a menej elektrickej vodivosti s dávkou radiačného  $\gamma$  žiarenia pri — 196 °C. ● — termosila,  $n$ -typ, priemer zrn 1 mm, ○ — elektrická vodivosť,  $n$ -typ, priemer zrn 1 mm.



Obr. 8. Zmena termosily a mernej elektrickej vodivosti s dávkou radiačného  $\gamma$  žiarenia pri  $-196^\circ\text{C}$ . ● — termosila,  $p$ -typ, ○ — elektrická vodivosť,  $n$ -typ, priemer zrn 1 mm.

a) *efekt ionizácie* — zapríčiňuje pokles Hallovej konštanty v  $n$ -type a vzrast v  $p$ -type; pokles odporu v  $p$ -type a vzrast v  $n$ -type.

b) *efekt mriežkových porúch* — ktorý redukuje účinky efektu ionizácie pravdepodobne vďaka intenzívnym tellurovým vakanciám po viac ako  $10^{18}$  foton/cm<sup>2</sup>, takže dochádza ku zmene pohyblivosti nosičov náboja.

Vplyv  $\gamma$  žiarenia  $^{60}\text{Co}$  na polykryštalický materiál tu použitého zloženia, ktorého podstatnú časť tvorí práve  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , musí sa však uvažovať z hľadiska štruktúry a stavby tejto látky. Lisovanie východiskovej granulácie liateho materiálu bez použitia inertnej atmosféry zapríčiňuje predovšetkým oxidáciu povrchu jednotlivých častí [11], a táto môže i zásadne vplyvať na jeho termofyzikálne vlastnosti pri ožarení [7]. Je známe, že radiačné  $\gamma$  žiarenie vo všeobecnosti môže v podstatnej miere ovplyvňovať tieto tzv. kontaktnú koróziu, a tak teda mení aj jej rýchlosť [14].

Všeobecne sa predpokladá, že vďaka Frenkelovým defektom, podmienených  $\gamma$  ožarením možno v zliatinách už pri izbovej teplote pozorovať tzv. nízko-tepelné usporiadanie (analogické termickému spracovaniu), ak pohybová energia vakancí má pre tento dej vhodnú hodnotu. Podľa K. A. Dugdale [15] všeobecne postačí pre tento dej v zliatinách  $10^{15}$ – $10^{16}$  foton/cm<sup>2</sup>.

K pomerne značným zmenám termofyzikálnych parametrov niektorých termomateriálov dochádza aj ich starnutím [16, 17], čo sa vo väčšine prípadov pripisuje veľkej objemovej a povrchovej migrácii prímestí komutujúcich materiálov (najmä medi, ktorej difúzyzný koeficient v  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  je pri izbovej teplote rádu  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s), pričom tieto zmeny môže podmieňovať radiácia.

Diskusiu tu získaných experimentálnych poznatkov treba teda viesť najmä vzhľadom na tu spomenuté hľadiská.

a) *Dusíková tepota*: pre dané intenzity žiarenia  $^{60}\text{Co}$  a atomové čísla východiskových prvkov termomateriálu ako pohľadáteľa  $\gamma$  žiarenia sa predpokladá maximálny rozptylový prierez pre Comptonov efekt, čím sa podmieni najmä vznik Comptonovských elektrónov.  $\gamma$  žiarenie zapríčiňuje teda všeobecne tvorbu akceptorových hladín v zakázanom pásme energetického spektra. Na tieto vznikajúce hladiny sa môžu zachytávať elektróny z vodivostného pásma, čím dochádza ku zmene koncentrácie nosičov. Vzbudenie elektrónov vnútornou ionizáciou mení takto koncentráciu nosičov náboja a defekty mriežky Frenkelovho typu môžu zapríčiniť zväčšenie rozptylu nosičov náboja a teda zmenšenie pohyblivosti. Pri teplote kvapalného dusíka sa dá predpokladať menšia rýchlosť odzihu takto vznikajúcich defektov ionizačného charakteru v porovnaní s izbovou teplotou, pri ktorej ich možno považovať za nestabilné.

Merná elektrická vodivosť, daná výrazom

$$\sigma = e\mu n,$$

(4)

kde  $\mu$  — pohyblivosť;  $n$  — koncentrácia nosičov náboja, klesá poklesom koncentrácie nosičov náboja za predpokladu, že v oblasti dávok, v ktorých prevláda ionizačný efekt, nedochádza ku zmene pohyblivosti. Pokles koncentrácie nosičov náboja zapríčiňuje, že termoelektromotorická sila, daná výrazom

$$\alpha = \frac{k}{e} [A + \ln 2(2\pi \cdot m^* \cdot k \cdot T/m^2)^{3/2} - \ln n],$$

(5)

kde  $A$  — konštanta, závislá od charakteru rozptylu elektrónov, bude rásť s dávkou, čo je v súhlase s nameranou závislosťou pre  $n$ -typ termomateriálu.

Všetky tu uvádzané úvahy sa musia nevyhnutne robiť vzhľadom na jestvujúcu štruktúru materiálu. Elektrická vodivosť lisovaného termoelementu si možno predstaviť zloženú z dvoch častí, zodpovedajúcich vodivosti liateho materiálu ( $\sigma_z$  a z vodivosti medzizrnných prechodov  $\sigma_p$  (v smere kolmom na smer lisovania); od pomeru týchto zmien bude teda závisieť celková vodivosť  $\sigma$  pri ožarení. Zmenšovanie zmenja bude mať zrejme za následok zväčšenie prechodových odporov, ktorých vplyv na celkovú zmenu termofyzikálnych parametrov sa pri ožarení uplatní vo zväčšenej miere. Ak sa naproti tomu dárame s určitým priblížením na priebeh vodivosti ožareného termoelementu (obr. 3) lisovaného zo zrn maximálneho priemeru ako na vodivosť liateho materiálu, potom hranitné závislosti jednotlivých zmení nám udávajú podiel radiačného poškodenia, zapríčineného zmenám.

R. A. Artman a A. H. Goland [4] poukazuji na vzrast menjej vodivosti  $p$ -typu polykryštálického materiálu  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pri  $\gamma$  ožiarení  $^{60}\text{Co}$  v rozmedzí dávok 25,2.  $10^6$  r o 0,2% pri teplote suchého ľadu. Zaujímavie akceptorových hladín  $\gamma$  ožiarení by skutočne malo viesť aj v tu sledovanom materiáli ku vzrastu dierovej vodivosti. Ak však prevládajúci podiel radiačných zmien celkovej vodivosti  $p$ -typu prislúcha zmenám na medizimných prechodoch a minimálnu zmenám koncentrácie nosičov náboja v uvedených dávkach žiarenia, vodivostné zmeny tohto typu materiálu budú zodpovedať prevažne poškodeniam na medizimných prechodoch.

b) *Izbová teplota*: M. J. Smith pozoroval, že odzih radiačných defektov podmienených  $\gamma$  žiarením  $^{60}\text{Co}$  na  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  z teploty  $-196^\circ\text{C}$  do izbových teplôt prebieha dvoma fázami, pričom ionizačné efekty sú pri izbovej teplote nestabilné [5].

V tejto práci pozorované zmeny uvádzaných parametrov trvalejšieho charakteru môžu zapríčiniť už spomenuté vplyvy (migračia komutujúcich materiálov, starnutie a pod.). Zdá sa, že najpravdepodobnejšie pôsobenie radiačného  $\gamma$  žiarenia na termomateriály uvedeného zloženia bude jeho pôsobenie na kyslíčkové vrstvy, vytvorené pri spracovaní materiálu ( $\text{TeO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{Se}_2\text{O}_3$  a pod.), ktoré vo všeobecnosti zapríčínajú pokles termosily a elektrickej vodivosti.

Konečná fáza radiačného odzihu pri izbovej teplote však svedčí o tom, že určité časť radiačného poškodenia prislúcha aj zmenám v samom výchoziskovom materiáli. Ak sa postavíme za predpoklad, že dávka  $10^8$  r rádovo stáči na vytvorenie určitej koncentrácie defektov typu medizimnolytú atom — vakancia, tak bude v takto ožiarenom materiáli dochádzať ku zväčšeniu rozptylu nosičov náboja, zmenšeniu ich pohyblivosti a v konečnom dôsledku k poklesu elektrickej vodivosti.

#### ZÁVER

Koeficient efektívnosti  $Z$  uvedených termomateriálov klesá pri izbovej teplote s dávkou radiačného  $\gamma$  žiarenia. Priebeh tejto závislosti má nasýtený charakter v rozmedzí použitých dávok žiarenia  $\sim 10^8$  r, a je v prevažnej miere spôsobený poklesom termosily a elektrickej vodivosti. V termoelektrických aplikáciách, využívajúcich teplo, vznikajúce absorpciou radiačného žiarenia je treba pri týchto materiáloch s uvedeným efektom počítať.\*

\* Dovoľujem si záverom podakovať na tomto mieste pracovníkom ÚJV oddelenia Radiačnej chémie, obzvlášť p. Vacekovi a p. Heřmanskému za všestrannú pomoc pri našich experimentálnych prácach.

#### LITERATURA

- [1] Dugdale R. A., *Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids*, Phys. Soc. London 1955.
- [2] Динс Д., Виньярд Д., *Радиационные дефекты в твердых телах*, Изд. Института литературы, Москва 1960.
- [3] Галаганов В. В., ФТТ 1 (1959), 432.
- [4] Artman R. A., Goland A. H., *Bull. Am. Phys. Soc.* 5 (1960), 168.
- [5] Smith M. J., *J. Appl. Phys.* 34 (1963), 2879.
- [6] Correll J. C., Frost R. T., White F. A., *Bull. Am. Phys. Soc.* 5 (1960), 168.
- [7] Maeko P., *Fyz. čas. SAV* 17 (1967), 51.
- [8] Chaudhari P., *Bevel M. B., J. Appl. Phys.* 37 (1966), 4181.
- [9] Levu R. A., *Bull. Am. Phys. Soc.* 5 (1960), 168.
- [10] Сборник статей: *Преобразование тепла и химической энергии в электроток в разрыхляющих системах*, Изд. Института литературы, Москва 1963.
- [11] Reháč J., *Elektrotech. čas. SAV* 16 (1965), 24.
- [12] Joffe A. F., *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, London 1957.
- [13] Крепавский J., *Czech. J. Phys.* B14 (1964), 533.
- [14] Бялгожецкий А. В., Вальков В. Г., Дунянская В. Н., Сборник статей: *Действие ядерной излучений на материалы*, Изд. Академии наук СССР, Москва 1962, 382.
- [15] Dugdale K. A., *Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids*, Phys. Soc. London 1954.
- [16] Воронин А. Н., Гринберг Р. З., Сборник статей: *Термометрические свойства полупроводников*, Изд. Академии наук СССР, Москва—Ленинград 1963, 123.
- [17] Stougar L., *Czech. J. Phys.* 9 (1959), 717.

Došlo 31. 7. 1967

*Fyzikálny ústav SAV,  
Banská*

#### INFLUENCE OF $\gamma$ -IRRADIATION WITH $^{60}\text{Co}$ ON SOME THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF SEMICONDUCTING SYSTEMS Bi-Te-Se AND Bi-Te-Sb

JURAJ DOUPOVEC

Summary

The measurements of changes of electrical conductivity ( $\sigma$ ), thermoelectric force ( $\alpha$ ) and thermal conductivity ( $i$ , e. the quality factor  $Z = \alpha^2/\sigma i$ ) produced in  $n$  and  $p$ -type polycrystalline semiconducting systems Bi-Te-Se and Bi-Te-Sb by  $\gamma$ -irradiation with  $^{60}\text{Co}$  are presented.

The following results have been obtained:  $n$  and  $p$ -type samples measured in situ at room temperature show a decrease of thermoelectric force and electrical conductivity with irradiation. This effect is influenced by granularity of the sample. Both  $n$  and  $p$ -type samples measured near 77°K show a decrease of the electrical conductivity while the thermoelectric force increases.

The observed facts can be explained by defects of structure and change of charge carriers concentration.