04

Растворимость теллура в кристаллах TIGaTe₂, TIInTe₂ и электрофизические свойства твердых растворов

© А.И. Наджафов^{1,2}, Н.А. Алиева², К.Г. Халилова¹

¹ Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан ² Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан E-mail: a.najafov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 августа 2017 г. В окончательной редакции 20 февраля 2018 г.)

> Комплексными методами физико-химического анализа исследованы сплавы системы TlGaTe₂—Те и TlInTe₂—Te, в которых обнаружена область растворимости теллура, доходящая до 5.0 ат.%. Исследованы температурные зависимости параметров решетки и электропроводности монокристаллов TlGaTe_{2+x} и TlInTe_{2+x} в разных кристаллографических направлениях. В твердых растворах TlGaTe_{2+x}, TlInTe_{2+x} обнаружен и интерпретирован фазовый переход при температуре 498 К.

DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46380.331

1. Введение

В последнее время суперионные проводники становятся объектами интенсивного исследования в связи с использованием их в химических источниках тока, датчиках концентрации, энергоемких конденсаторах и т.д. В связи с этим одним из важных направлений физики и химии конденсированного состояния является целенаправленное изменение электрофизических свойств ионных проводников посредством легирования их добавками разных атомов.

В ряде работ [1–5] было проведено легирование суперионных кристаллов разными веществами с целью повышения проводимости. Как известно, проводимость кристалла является структурно-чувствительным свойством и присутствующие в структуре катионные вакансии, междоузельные ионы, а также внедренные атомы могут сильно изменять значение этого параметра. В работе [6] было показано, что в результате легирования атомами Сг проводимость кристаллов Li₂Ge₇O₁₅ в суперионной фазе увеличилась на порядок.

Известно, что температура фазового перехода в суперионную фазу у многих ионных проводников является достаточно высокой (T > 400 K), что ограничивает область их применения. В работе [7] легирование кристаллов AgI было проведено с целью изменения температуры фазового перехода в суперионную фазу.

В работе [8] проведено теоретическое исследование основных физических свойств суперионного проводника AgI легированных изо- и гетеровалентными примесями. Показана возможность предсказания знака изменения температуры суперионного проводника при добавлении легирующей примеси того или иного типа. Результаты работы [8] могут быть использованы для направленного синтеза суперионных материалов с необходимыми свойствами. В работе [9] рассмотрены результаты исследований композиционных ионных проводников. Уделено внимание моделям, описывающим поверхностное разупорядочение и механизм образования дефектов. Обсуждены методы расчета физико-химических характеристик композитов, термодинамическая стабильность, особенности генезиса морфологии нанокомпозитов.

Ионная проводимость обнаружена во многих соединениях таллия [10-13], одними из которых являются соединения TlGaTe2 и TlInTe2. TlGaTe2 и TlInTe2 являются представителями класса тройных соединений типа $A^{3}B^{3}C_{2}^{6}$ (где A-Tl; B-Ga,In; C-S,Se,Te), кристаллизующихся в тетрагональной сингонии (структурный тип TISe, пр. гр. 14/mcm) и имеющие следующие кристаллографические параметры: a = 8.429 Å; c = 6.865 Å; c/a = 1.227; Z = 4; d = 7.21 g/cm³ и a = 8.494 Å; c = 7.181 Å; c/a = 0.845; Z = 4; d = 7.36 g/cm³ [14] coответственно. Химическая связь в кристаллах TlGaTe2 имеет ионно-ковалентный характер [15]. Кристаллы соединений TlGaTe₂ и TlInTe₂ являются устойчивыми в воздухе и обладают конгруэнтным характером плавления, температура плавления составляет 1046 К для ТІGаТе₂ и 1045 К для ТІІпТе₂ [15,16].

Кристаллы соединений $A^3B^3C_2^6$ являются дефектными, концентрация дефектов в них составляет $\sim 10^{18}-10^{20}$ сm⁻³ [17]. Электрофизические свойства кристаллов $A^3B^3C_2^6$ являются чувствительными к присутствию разного рода дефектов (вакансии, внедренные атомы и т.д.). В связи с обнаружением в кристаллах TIGaTe₂ и TIInTe₂ ионной проводимости при температурах выше 300 К [18–21], исследования влияния разного рода примесей на электрофизические свойства являются актуальными.

Физико-химические исследования показали, что соединения $A^3B^3C_2^6$ растворяют в себе сверхстехиометрическое количество халькогенов [22–23]. В результате исследования фрагментов диаграмм состояния TIS—S, TISe—Se, а также TIInSe₂—Se, было показано, что на основе соединений TIS, TISe и TIInSe₂ имеется область растворимости соответствующих халькогенов в количестве до 5.0 ат.%. Было также показано, что избыточное количество растворенного халькогена приводит к структурным фазовым превращениям [22–24].

Растворимость теллура в кристаллах $TIGaTe_2$ и в $TIInTe_2$ до настоящего времени не исследована, в то же время она представляет как научный, так и практический интерес.

В настоящей работе представлены результаты комплексного физико-химического исследования сплавов системы $TlGaTe_2$ —Te и $TlInTe_2$ —Te со стороны тройных соединений, а также электрических свойств обнаруженных твердых растворов.

2. Методика эксперимента

Сплавы системы TlGaTe2-Te и TlInTe2-Te были синтезированы с интервалом 1.0 ат.% в вакуумированных кварцевых сосудах Степанова с использованием метода прямого однотемпературного синтеза. В качестве исходных компонентов использовались поликристаллические TlGaTe₂, TlInTe₂ и теллур. Температура в печи поднималась до T = 1150 K со скоростью ~ 150 K/h, оставлялась при этой температуре 2 h, после чего снижалась до комнатной со скоростью ~ 100 K/h. Для снижения вероятности образования пор кристаллизация сплавов осуществлялась с применением вибрации с частотой 50 Hz. Затем сплавы отжигались при $T = 470 \pm 5 \,\mathrm{K}$ в течение двух недель до наступления равновесного состояния, устанавливаемого рентгенофазовым анализом. Чистота элементов, использованных в экспериментах, составляла не менее 99.999% основного вешества.

Сплавы были исследованы методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов.

ДТА был проведен на низкочастотном термографическом регистраторе HTP-75 в интервале температур 293–1080 К, снимались кривые нагрева и охлаждения. Погрешность измерения температуры не превышала ± 1 К. Для регистрации тепловых эффектов с малыми значениями величин был использован прибор "Perkin Elmer STA 6000", имеющий калориметрическую точность $\pm 2\%$. Эксперименты проводились в интервале температур 293–600 К в атмосфере аргона.

Рентгенофазовый анализ сплавов системы проведен на тщательно растертых порошках после вакуумного гомогенизирующего отжига. Дифрактограммы исследуемых сплавов исследовались на установке "XRD D8 ADVANCE" с использованием CuK_{α} излучения в интервале углов $4^{\circ} < \theta < 35^{\circ}$ при постоянном режиме съемки (ток 40 mA, напряжение на трубке 40 kV). Температурные зависимости значений параметров элементарной ячейки твердых растворов исследовались в

температурном интервале $300-900 \,\mathrm{K}$ с использованием высокотемпературной камеры установки "XRD D8 ADVANCE". Погрешность при определении параметров составляла $\pm 0.001 \,\mathrm{\AA}$.

МСА осуществлялся с помощью металлографического микроскопа ММР-4 при увеличениях $150-300^{x}$. В качестве травителя использовался разбавленный водный раствор $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, время травления составляло 1-2 min.

Удельный вес исследуемых образцов измеряли пикнометрическим методом [25]. Для этого использовались пикнометры с объемами 5 сm³. В качестве наполнителя использовался толуол марки "чда".

Электропроводность образцов монокристаллов исследовалась на частоте 100 kHz в интервале температур 300-600 K. Исследования проводились цифровым измерителем иммитанса марки E7-25M в двух кристаллографических направлениях (001, 110). В качестве электрических контактов использовалась серебряная паста. Напряженность приложенного к кристаллам электрического поля соответствовала омической области вольтамперной характеристики и не превышала 1 V.

3. Результаты и их обсуждение

Фрагменты фазовых диаграмм систем TlGaTe₂—Те и TlInTe₂—Те со стороны тройных соединений, построенные на основе результатов ДТА, РФА и МСА приведены на рис. 1, *a*, *b*. Как видно из рис. 1, на основе тройных соединений TlGaTe₂ и TlInTe₂ существует растворимость 5.0 ат.% Те.

Согласно результатам МСА, сплавы системы ТІGaTe₂—Те и ТІІnTe₂—Те с концентрацией 1.0-5.0 ат.% Те являются однофазными и представляют собой α -твердые растворы ТІGaTe_{2+x} и ТІІnTe_{2+x}. Несмотря на применение вибрации при кристаллизации сплавов, они были пористыми. Следы второй фазы были обнаружены в сплавах с концентрацией Те выше 6.0 ат.%.

Для определения линии сольвуса в системах сплавы с концентрациями 5.0–9.0 ат.% Те были отожжены при температурах 373 К и 450 К в течение двух недель, затем были закалены. Линии сольвуса в диаграммах были построены по результатам MCA закаленных сплавов.

На кривых нагрева в термограммах сплавов с концентрацией 3.0-10.0 ат.% Те был обнаружен происходящий в твердой фазе эндотермический эффект при температуре 498 ± 1 К. Причем, для сплавов систем TlGaTe₂—Te и TlInTe₂—Te с концентрацией 3.0-10.0 ат.% Те этот эффект имел практически одинаковую температуру. Рассчитанный тепловой эффект фазового превращения для сплава системы TlGaTe₂—Te с концентрацией теллура 4.0 ат.% составил $\Delta H = 20.46$ саl/mol (85.6 J/mol). На кривых охлаждения этот эффект наблюдался в виде экзотермического эффекта, смещенного вниз по температурной шкале на 3-5градусов. Процесс, протекающий в сплавах систем TlGaTe₂—Te и TlInTe₂—Te при



Рис. 1. Фрагменты фазовых диаграмм $TlGaTe_2$ —Te(a) и $TlInTe_2$ —Te(b) в области концентраций 0–10.0 ат.% Te. На участке концентраций 5.0–8.0 аt.% Te однофазные состояния сплавов отмечены белыми кругами, двухфазные — черными.

температуре 498 К может быть интерпретирован как перитектоидное превращение *α*-твердого раствора

$$\alpha \leftrightarrow \alpha' + \beta$$
.

РФА был проведен на сплавах систем TlGaTe₂-Те и TlInTe₂-Те с концентрациями 3.0; 4.0 и 5.0 ат.% Те. Результаты РФА показали, что с повышением концентрации Те в составе α -твердых растворов значения параметров элементарной ячейки меняются незначительно. Для сплава с содержанием 5.0 ат.% Те параметры элементарной ячейки, рассчитанные по рефлексам с индексами 004, 006 и 400, составляют: для TlGaTe_{2.04} a = 8.476 Å, c = 6.985 Å, а для TlInTe_{2.04} a = 8.482 Å, c = 7.192 Å.

Измерения пикнометрической плотности образцов показали увеличение значения удельного веса примерно на 1.4% для сплава TlGaTe_{2.05} и 1.3% для сплава TlInTe_{2.05}.

Для исследования природы фазового превращения (ФП), происходящего в сплавах $TIGaTe_{2+x}$ при температуре 498 K, сплав с концентрацией 4.0 ат.% Те ($TIGaTe_{2.04}$) методом направленной кристаллизации был выращен в виде монокристалла. Порошковые дифрактограммы были исследованы на дифрактометре D8



Рис. 2. Температурные зависимости параметров кристаллической ячейки a и c TlGaTe₂ (кривые 1, 2) и TlGaTe_{2.04} (кривые 3, 4) в интервале 300-1000 К: a - 1, 3; c - 2, 4.



Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности кристаллов TlGaTe₂ (*a*) и TlGaTe_{2.04} (*b*), снятые в направлениях параллельном (кривые *I*) и перпендикулярном (кривые *2*) оси *с* при частоте измерения 100 kHz.



Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности кристаллов TlInTe₂ (a) и TlInTe_{2.04} (b), снятые в направлениях параллельном (кривые 1) и перпендикулярном (кривые 2) оси c при частоте измерения 100 kHz.

АDVANCE в температурном интервале 300–1000 К. Анализ полученных результатов показал, что в интервале температур 300–1000 К на дифрактограммах образца TlGaTe_{2.04} образование новых рефлексов не наблюдается. На дифрактограммах наблюдались смещения рефлексов в результате теплового расширения кристаллической решетки.

На рис. 2 приведены температурные зависимости параметров a и c элементарной ячейки кристаллов TlGaTe₂ и TlGaTe_{2.04}, определенные из порошковых дифрактограмм. Как видно из рис. 2 (1, 2), температурные

зависимости параметров a и c TlGaTe₂ представляют собой линейные зависимости с двумя прямолинейными участками в зависимости a(T) - 300-375 К и 375–1000 К, а в зависимости c(T) - 300-385 К и 385–1000 К.

Для TlGaTe_{2.04} наблюдаются аналогичные зависимости с более резким, по сравнению с TlGaTe₂, изменением значений параметров *a* и *c* (рис. 2, (3, 4)). Подобное поведение параметров *a* и *c* свидетельствует о наличии ФП в TlGaTe₂ и TlGaTe_{2.04} в интервалах температур 370–385 К и 498–505 К соответственно. Необходимо отметить, что согласно кривой зависимости 3 и 4, температура $\Phi\Pi$ в кристалле состава TlGaTe_{2.04} имеет более высокое значение, чем в исходном кристалле.

Сравнение кривых 3 и 4 показало, что после $\Phi\Pi$ термическое расширение кристалла заметно ускоряется по оси a.

Электрофизические исследования, проведенные в кристаллах TlGaTe₂ ранее, выявили наличие в них ионной, а выше 300 К — суперионной проводимости. Согласно данным [18–20], переход в суперионное состояние сопровождается аномалией в виде скачка проводимости в зависимости $\sigma(T)$. Наблюдаемая выше температуры 300 К в кристаллах TlGaTe₂ аномально высокая проводимость, по мнению [20], обусловлена разупорядочением катионной подрешетки таллия и, как результат, скачком ионной проводимости. Согласно [26–28], разупорядочение, происходящее в одной из подрешеток кристалла при "критической температуре", является характерным для суперионных проводников.

Ионы Tl^+ в кристаллах $TlGaTe_2$ и $TlInTe_2$ расположены внутри томсоновских кубов, связи Tl^+ —Те носят ионно-ковалентный характер и имеют низкие значения энергии связи [15,29]. Ионы таллия в структуре $TlGaTe_2$ и $TlInTe_2$ расположены таким образом, что между ними в структуре имеются октаэдрические пустоты.

Возможно, что в подрешетке таллия кристаллов TlGaTe₂ и TlInTe₂ и из-за низкоэнергетических значений связей Tl⁺—Те при достижении "критической температуры" происходит "плавление" подрешетки таллия [26–28], при этом другая подрешетка, образованная ионами индия и теллура, сохраняет "жесткость" и тем самым обеспечивает механическую прочность кристалла как целого.

Вероятнее всего, наблюдаемое в системах TlGaTe₂—Те и TlInTe₂—Те перитектоидное превращение α -твердого раствора, происходящее при одной и той же температуре (T = 498 K), связано именно с "плавлением" (разупорядочением) подрешетки таллия и переходом кристалла в ионно-проводящее (суперионное) состояние. Согласно рис. 2 в TlGaTe₂ процесс разупорядочения происходит в интервале температур 370–385 K, а в TlGaTe_{2.04} — в интервале 498–505 K.

На монокристаллах составов TlGaTe_{2.04} и TlInTe_{2.4} в кристаллографических направлениях (110 и 001) были исследованы температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$ в температурном интервале 300–600 К. Результаты этих исследований приведены на рис. 3, *a*, *b*.

Как видно из рис. 3, *a*, на температурных зависимостях электропроводности $\sigma(T)$ кристаллов TlGaTe₂ в кристаллографических направлениях (001) и (110) имеются скачки проводимости в суперионную фазу, причем в кристаллографическом направлении (001) процесс перехода происходит при более низкой температуре, чем в направлении (110). В направлении (001) величина изменения проводимости составляет более чем три порядка.

На зависимостях $\sigma(T)$ кристалла TlGaTe_{2.04} переход на суперионную фазу наблюдается только в направлении (110) (рис. 3, *b*). При этом проводимость



Рис. 5. Проекция элементарной ячейки кристалла TIInSe₂ (Te₂) на плоскость 001. Внизу показан пустой октаэдрический полиэдр между ионами таллия.

кристалла в кристаллографическом направлении (001) скачком уменьшается на ~ 10³. Сравнение кривых $\sigma(T)$ в направлении (110) кристаллов TlGaTe₂ и TlGaTe_{2.04} свидетельствует, что в кристалле TlGaTe_{2.04} температура ФП в суперионную фазу выше на 5 К. Отметим, что аналогичная картина наблюдается и на зависимостях $\sigma(T)$ кристаллов TlInTe₂ и TlInTe_{2.4} (рис. 4, *a*, *b*).

Учитывая результаты анализа температурной зависимости проводимости $\sigma(T)$ кристаллов TlGaTe₂ и TlGaTe_{2.04}, а также TlInTe₂ и TlInTe_{2.04}, можно полагать, что сверхстехиометрические количества атомов теллура, образуя твердые растворы состава TlGaTe_{2+x} и TlInTe_{2+x}, занимают октаэдрические пустоты (рис. 5) между соседними атомами Tl⁺ в элементарной ячейке (z = 0.5) и, таким образом, препятствуют их перемещению в кристаллографическом направлении (001) под действием электрического поля. При этом температура фазового перехода в твердых растворах TlGaTe_{2+x} и TlInTe_{2+x} в кристаллографическом направлении (110) повышается на ~ 5 K. Отметим, что избирательное действие примесей на проводимость кристаллов в разных кристаллографических направлениях наблюдалось и в работах [30–31].

4. Заключение

Таким образом, комплексными методами физикохимического анализа исследованы сплавы системы TlGaTe2-Te и TlInTe2-Te, и обнаружена область растворимости теллура, доходящая до 5.0 ат.%. На монокристаллических образцах изучены температурные зависимости параметров решетки и электропроводности $\sigma(T)$ ТІGaTe₂, ТІGaTe_{2.04} и ТІІпTe₂ и ТІІпTe_{2.04}. Показано, что кристаллы TlGaTe_{2.04} и TlInTe_{2.04} претерпевают фазовый переход в суперионную фазу при температуре 498 К. Предположено, что сверхстехиометрические количества атомов теллура в кристаллах $TlGaTe_{2+x}$ и $TlInTe_{2.04}$, внедряясь в решетку, создают дополнительные препятствия на пути движения ионов Tl⁺ в кристаллографическом направлении (001), повышая по сравнению с исходными кристаллами температуру перехода в суперионное состояние в направлении (110) на $\sim 5 \, {\rm K}$.

Список литературы

- N.I. Sorokin, D.N. Karimov, E.A. Sulyanova, Z.I. Zhmurova, B.P. Sobolev. Crystallography Rep. 55, 4, 662 (2010).
- [2] I.E. Hooton, P.W.M. Jacobs. Can. J. Chem. 66, 4, 830 (1988).
- [3] P.J. Walker. J. Crystal Growth, 44, 2, 187 (1978).
- [4] C. Tien, E.V. Charnaya, A.B. Sherman. Phys. Solid State, 46, 9, 1578 (2004).
- [5] W.L. Roth, R.E. Benenson, C.J. Wielunski, B. Dunn. Solid State Ionics, 9-10, 2, 1459 (1983).
- [6] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Х. Обайдат. ФТТ 50, 7, 1184 (2008).
- [7] Физика суперионных проводников / Под. ред. М.Б. Соломонова. Рига (1982). 316 с.
- [8] Б.Н. Бондарев, В.М. Жуков, В.М. Белоус. ФТТ 32, 4, 1161 (1990).
- [9] Н.Ф. Уваров. Успехи химии 76, 5, 454 (2007).
- [10] E.V. Murashova, N.N. Chudinova, A.B. Ilyukhin, V.A. Tarnopol'skii, A.B. Yaroslavtsev. Inorganic Mater. **39**, *12*, 1303 (2003).
- [11] В. Алыев, Ш.Г. Гасымов, Т.Г. Мамедов, Т.С. Мамедов, А.И. Наджафов, М.Ю Сеидов. ФТТ 48, 12, 2194 (2006).
- [12] R.L. Ammlung, R.P. Scaringe, J.A. Ibers, D.F. Shriver, D.H. Whitmore. J. Solid State Chem. **29**, *3*, 401 (1979).
- [13] W. Granier, P. Bernier, M. Dohri, J. Alizon, H. Robert. J. Phys. Lett. 42, 13, 301(1981).
- [14] D. Muller, G. Eulenberger, H. Hahn. Z. Anorg. Allg. Chem. 398, 207 (1973).
- [15] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. Наука, М. (1975). 219 с.
- [16] М.Б. Бабанлы, А.А. Кулиев. Азерб. хим. журн. 4, 110 (1977).
- [17] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.И. Наджафов, А.П. Абдуллаев, Э.А. Зейналов, Д.Г. Джаббаров. Изв. НАН Азербайджана. Сер. физ-мат. и техн. наук 5, 45 (2005).

- [18] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов, Ф.Т. Салманов, Н.А. Алиева, Р.Ш. Агаева. ФТП 47, 5, 696 (2013).
- [19] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Ф.Т. Салманов. ФТТ 53, 8, 1488 (2011).
- [20] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов, Э.М. Годжаев, Ф.Т. Салманов. ФТП 45, 8, 1009 (2011).
- [21] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Ф.Т. Салманов, О.З. Алекперов, Э.К. Гусейнов, Н.А. Алиева. ФТП 45, 11, 1441 (2011).
- [22] А.И. Наджафов, О.З. Алекперов, Г.Г. Гусейнов, А.П. Абдуллаев. Неорган. материалы 48, 12, 1309 (2012).
- [23] А.И. Наджафов, Г.Г. Гусейнов, О.З. Алекперов, Р.М. Сардарлы, А.П. Абдуллаев, Н.А. Эюбова. Кристаллография 53, 5, 864 (2008).
- [24] О.З. Алекперов, А.И. Наджафов, Г.Г. Гусейнов, А.П. Абдуллаев. Изв. НАН Азербайджана. Сер. физ.-мат. и техн. наук **30**, *5*, 189 (2010).
- [25] С.А. Медведев. Введение в технологию полупроводниковых материалов. Высш. шк., М. (1970). 503 с.
- [26] А.К. Иванов-Щиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Изд-во Санкт-петербургского ун-та, СПб (2000). Т. 1. 617 с.
- [27] The Physics of Superionic Conductors and Electrode Materials / Ed. J.W. Perram. Springer Science, Business Media (2013). 281 p.
- [28] А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов. Изд-во ИЛ, М. (1962). 222 с.
- [29] З.С. Медведева. Халькогениды элементов III Б подгруппы периодической системы. Наука, М. (1968). 216 с.
- [30] М.П. Трубицын, М.Д. Волнянский, А.Х. Яхья Обайдат. ФТТ 50, 7, 1184 (2008).
- [31] В.И. Барбашов, В.М. Тимченко, Е.В. Несова. Физика и техника высоких давлений **20**, *2*, 74 (2010).

Редактор Т.Н. Василевская