

УДК 621.315.592

Суперионная проводимость твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$

© Р.М. Сардарлы, А.П. Абдуллаев, Н.А. Алиева, Ф.Т. Салманов, М.Ю. Юсифов, А.А. Оруджева

Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана,
AZ-1143 Баку, Азербайджан

E-mail: sardarli@yahoo.com

(Получена 10 октября 2017 г. Принята к печати 18 октября 2017 г.)

Синтезированы образцы твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$. Методом импедансной спектроскопии измерены частотные зависимости ($2 \cdot 10^1 - 10^6$ Гц) компонент полного комплексного импеданса и исследованы релаксационные процессы в зависимости от состава твердого раствора $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ в области растворимости ($x = 0-0.4$). С использованием метода эквивалентных схем замещения проанализированы полученные диаграммы на комплексной плоскости ($Z''-Z'$). В исследованном твердом растворе $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ при 400 К обнаружена аномалия в температурной зависимости электрической проводимости, выражающаяся в резком росте проводимости. Эта особенность связана с фазовым переходом в суперионное состояние.

DOI: 10.21883/FTP.2018.10.46448.8749

1. Введение

Таллиевые халькогениды III группы Периодической таблицы химических элементов, характеризуются цепочечной и слоистой структурой, а соединения на основе этих материалов широко исследуются [1–10]. Они характеризуются высокой чувствительностью в инфракрасной, видимой и рентгеновской областях спектра электромагнитных волн, обладают высокой тензочувствительностью. Благодаря этим свойствам соединения, относящиеся к этой группе ($\text{TlB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$), используются (и могут быть использованы) как функциональные элементы в системах оптоэлектроники в качестве фоторезисторов, фотоприемников, рентгенодетекторов, детекторов ядерного излучения и др. [11,12].

В работах [2–4,13–15] исследованы температурно-частотные зависимости электрической проводимости и диэлектрические свойства соединений TlGaTe_2 , TlInSe_2 и TlInTe_2 при температурах выше 300 К. Характерной особенностью этих кристаллов является то, что они представляют собой цепочки $\text{Ga}(\text{In})-\text{Te}(\text{Se})$, вытянутые вдоль тетрагональной оси. Одновалентные атомы таллия имеют октаэдрическое окружение атомами халькогена, и из кристаллохимических соображений можно полагать, что структура этого класса соединений в наибольшей степени благоприятствует мобильности ионов таллия.

В этих соединениях была обнаружена суперионная проводимость, механизм которой связывается с диффузией ионов Tl^+ . В диапазоне частот $20-10^6$ Гц были измерены спектры комплексного импеданса, проведен анализ диаграмм в комплексной плоскости ($Z''-Z'$) с использованием метода эквивалентных схем замещения. Эти исследования показывают, что соединения TlGaTe_2 , TlInSe_2 и TlInTe_2 обладают достаточно высокой подвижностью ионов таллия и могут рассматриваться как материалы со смешанной электронно-ионной проводимостью. Такой характер проводимости указывает

на перспективность использования этих материалов в качестве ионистров.

Анализ ранее проведенных исследований показывает, что дальнейшие исследования халькогенидных соединений таллия, объединенных общей формулой $\text{TlB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$, представляют несомненный интерес. С целью расширения ранее выполненных исследований, понимания механизма ионной проводимости и релаксационных процессов, протекающих при этом, в настоящей работе проведены исследования частотной зависимости компонент полного комплексного импеданса, изучены релаксационные процессы и температурная зависимость проводимости при температурах выше 300 К для различных составов твердого раствора $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$. В отличие от соединений TlGaTe_2 , TlInSe_2 и TlInTe_2 , кристаллизующихся в тетрагональной пространственной группе D_{4h}^{18} , соединения TlGaSe_2 , TlInS_2 и TlGaS_2 , а также твердые растворы на их основе кристаллизуются в моноклинной сингонии C_{2h}^2 и имеют слоистую структуру.

2. Эксперимент

Образцы твердых растворов синтезировались сплавлением исходных компонентов (чистота не менее 99.99) в вакуумированных кварцевых ампулах, а их монокристаллы выращивались модифицированным методом Бриджмена. Приготовленные для исследования свежесколотые образцы, в которых ось c кристалла ориентирована перпендикулярно сколу, имели прямоугольный вид. Для измерений температурных зависимостей электропроводимости образцов кристаллов твердого раствора $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ были изготовлены конденсаторы, диэлектриком в которых служили пластинки исследуемых материалов. Обкладки конденсаторов были получены нанесением серебряных токопроводящих контактов на поверхности сколотых пластинок.

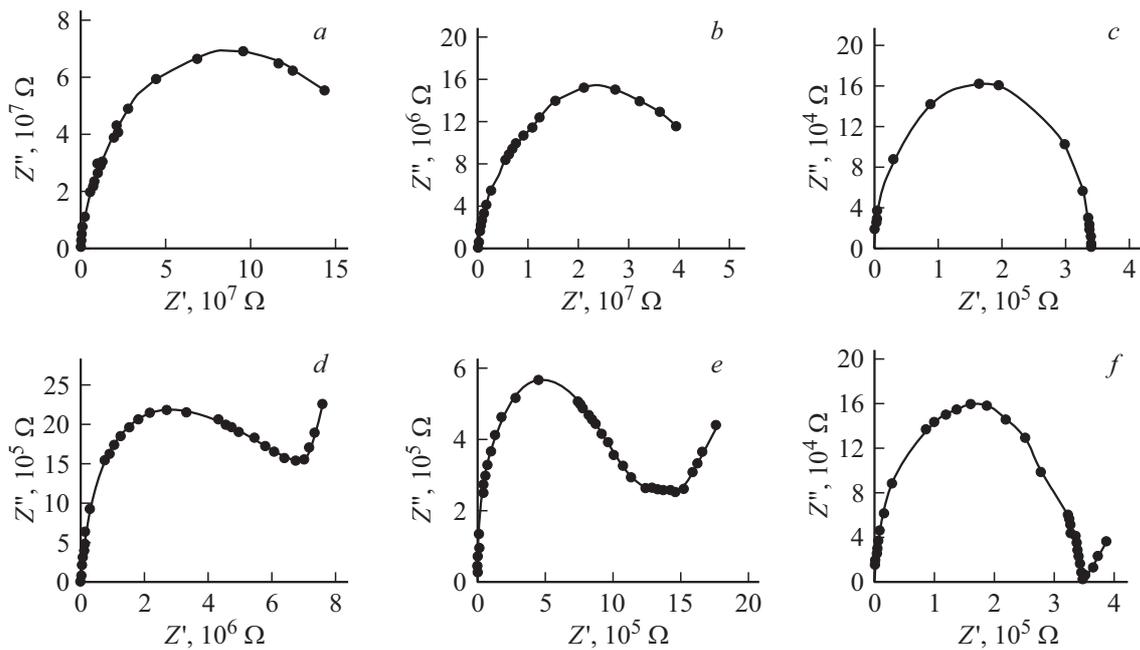


Рис. 1. Годограф импеданса $Z''(Z')$ для твердого раствора $(TiGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$, для кривых a, b, c соответственно $x = 0, 0.2, 0.4$. Измерения выполнены при 300 К. Кривые d, e, f — $x = 0, 0.2, 0.4$. Измерения выполнены при 400 К.

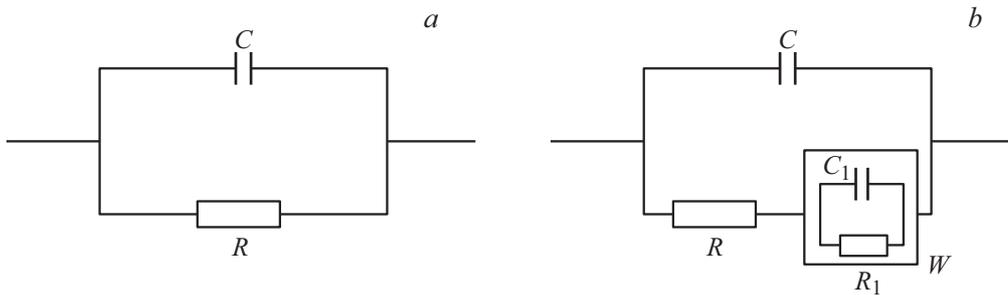


Рис. 2. a — эквивалентная схема для измерения годографа при 300 К, b — при 400 К. W — диффузный импеданс Варбурга, R и C — сопротивление и емкость образца.

Электрические свойства образцов твердого раствора $(TiGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ исследовались методом импедансной спектроскопии в области частот $20-10^6$ Гц. Исследования электропроводности проводились цифровым измерителем иммитанса E7-25, точность измерений составляла 0.1%.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Методы импеданс-спектроскопии являются наиболее доступными методами исследования электрофизических процессов, протекающих на контактах металлов с ионопроводящими материалами. Нами выполнены измерения действительной и мнимой частей импеданса образцов твердого раствора $(TiGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ при температурах 300 и 400 К. Полученные данные представлены в виде годографа импеданса на комплексной плоскости (рис. 1).

Как видно из рис. 1, a, b, c , дуги годографов на комплексной плоскости для данного состава твердого раствора, полученные из измерений выполненных при 300 К, описывают кривые, близкие к полуокружности, центры которых расположены на действительной оси, при этом процесс переноса заряда характеризуется одним временем релаксации. В этом случае годограф импеданса твердых растворов составов 0, 0.2 и 0.4 качественно и количественно описывается в приближении эквивалентных схем при помощи компонентов импеданса модельной электрической цепи. Такой вид годографа соответствует однородному образцу с низкоомным и неблокирующим контактом. Эквивалентная схема такого годографа приведена на рис. 2, a .

На рис. 1, d, e, f приведены соответствующие годографы импеданса твердых растворов $(TiGaSe_2)_{1-x}(TlInS_2)_x$ при $x = 0, 0.2$ и 0.4, измеренные при 400 К.

Диаграммы на комплексной плоскости ($Z''-Z'$), полученные из измерений при 400 К, представляют собой

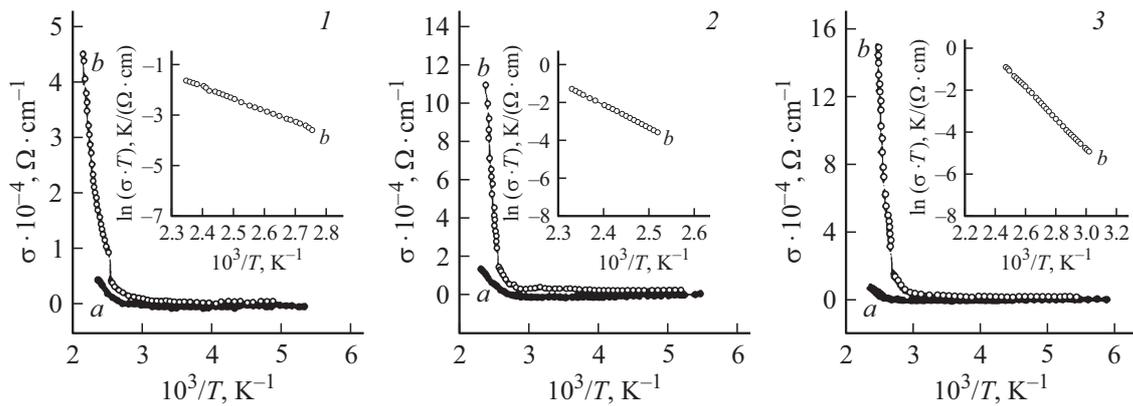


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ при $x = 0, 0.2, 0.4$. Кривые *a* отражают измерения, выполненные перпендикулярно к слоям; кривые *b* — данные для измерений вдоль слоев. На вставках приводятся зависимости $\ln(\sigma \cdot T)$ от $1000/T$.

полуокружности для одной параллельной RC-цепочки и лучи в низкочастотной области диаграмм (рис. 1, кривые *d, e, f*). Такой вид годографов импеданса, измеренных при 400 К, свидетельствует о присутствии дополнительных вкладов в проводимость, которая, по всей видимости связана с диффузным переносом ионов таллия вблизи границы твердого электролита и электрода.

Эти лучи на импедансной диаграмме характерны для диффузного импеданса Варбурга, в основе которой лежит идея того, что в частотном диапазоне приложенного синусоидального сигнала диффузия носителей не достигает границы диффузного слоя. Ответственным за возникновение диффузного импеданса Варбурга, по всей видимости, является переход кристалла в суперионное состояние при 400 К.

Эквивалентная схема импеданса Варбурга приведена на рис. 2, *b*, он имеет $Z_1 = R_1$ — активное сопротивление и $Z_2 = 1/j\omega C$ — импеданс емкости C (j — мнимая единица, ω — частота). Таким образом, импеданс Варбурга моделирует процесс, при котором подаваемое на электрохимическую ячейку синусоидальное напряжение при одной полярности приводит к диффузии мобильных ионов от электрода к диффузному слою, а при другой полярности — к диффузии мобильных ионов к

Значения частот (f_{\max}), соответствующие максимуму $Z''(Z')$, и их времена релаксаций (τ), частоты, соответствующие началу дисперсии (f_{jamp}), для образцов твердого раствора $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ при 300 и 400 К

| Состав | T, K | $f_{\max}, \text{кГц}$ | $\tau = 1/2\pi f_{\max}$ | $f_{\text{jamp}}, \text{кГц}$ |
|---|---------------|------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| TlGaSe ₂ | 300 | 0.1 | $1.6 \cdot 10^{-3}$ | 1 |
| | 400 | 5 | $3.18 \cdot 10^{-5}$ | 50 |
| $(\text{TlGaSe}_2)_{0.8}(\text{TlInS}_2)_{0.2}$ | 300 | 0.3 | $5.3 \cdot 10^{-4}$ | 6 |
| | 400 | 20 | $7.9 \cdot 10^{-6}$ | 100 |
| $(\text{TlGaSe}_2)_{0.6}(\text{TlInS}_2)_{0.4}$ | 300 | 60 | $2.65 \cdot 10^{-6}$ | 500 |
| | 400 | 70 | $1.01 \cdot 10^{-6}$ | 600 |

электроду. При этом процесс не выходит за область диффузного слоя.

В этом случае ответственным за возникновение диффузного импеданса Варбурга являются ионы Pb^{+1} , диффундирующие в кристаллах твердого раствора $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ при 400 К. Переход в суперионное состояние подтверждается измерениями температурной зависимости электрической проводимости, результаты этих измерений изложены далее по тексту.

Значения частот (f_{\max}), соответствующие максимуму Z'' , времена релаксации (τ), частоты, соответствующие началу частотной дисперсии (f_{jamp}), для образцов твердого раствора $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ при 300 и 400 К сведены в таблицу. Как видно из таблицы, наблюдается увеличение частоты f_{\max} , соответствующей максимуму Z'' в твердом растворе. Мнимые части импеданса обнаруживают максимум при частотах f_{\max} , соответствующих условию $C_{\text{eff}}R_{\text{eff}}\omega_{\max} = 1$, где C_{eff} и R_{eff} — эффективные параметры эквивалентной схемы, $\omega_{\max} = 2\pi f_{\max}$ — круговая частота.

4. Ионная проводимость

На рис. 3 приводится температурная зависимость электрической проводимости ($\sigma(T)$) для кристаллов твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$. Кривые *a* на рисунках отражают измерения, выполненные перпендикулярно к слоям, кривые *b* — данные по измерениям вдоль слоев. Как видно из рисунков (кривые *a*), при приложении электрического поля перпендикулярно к слоям наблюдается небольшой рост проводимости при 400 К. Однако при измерениях, выполненных параллельно слоям (кривые *b*), наблюдается скачок в зависимости $\sigma(T)$ и дальнейший рост проводимости с энергией активации 0.04 эВ. Как видно из вставки к рисунку, экспериментальные точки температурной зависимости $\ln(\sigma \cdot T)$ от $1000/T$ в области резкого скачка электропроводности (кривые *b*) хорошо укладываются на прямую линию,

которая для случая ионной проводимости описывается уравнением [16–18]

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT). \quad (1)$$

Здесь ΔE — энергия активации электропроводности, k — постоянная Больцмана.

Наблюдаемое скачкообразное изменение электропроводности в твердых растворах $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ при 400 К можно объяснить резким изменением числа ионов P^{+} в состояниях, где они обладают высокой подвижностью, т.е. фазовым переходом в суперионное состояние.

Кристаллическая структура крайних составляющих раствора $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$, т.е. TlGaSe_2 и TlInS_2 , а также самих твердых растворов (в области растворимости) состоит из анионных слоев, образованных тетраэдрами $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}(\text{In}_4\text{S}_{10})$, которые в свою очередь состоят из четырех тетраэдров $\text{GaSe}_4(\text{InS}_4)$ [9]. Ионы P^{+1} расположены в тригональных пустотах между слоями $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$. Из кристаллохимических соображений следует, что слоистая структура кристаллов исследуемого твердого раствора и позиция ионов P^{+} в них в наибольшей степени способствуют мобильности ионов таллия.

Линейный характер $\ln(\sigma \cdot T)$ от $1/T$, выше температурного скачка (см. вставки к рис. 3), указывает на преобладающий характер ионной проводимости выше критической температуры (400 К). Наличие слоев и межслоевых областей, со слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием, служащих в качестве каналов проводимости, а также позиция ионов P^{+} в тригональных пустотах между слоями позволяют утверждать, что в твердом растворе при температуре 400 К происходит фазовый переход в суперионное состояние, вызванный диффузией ионов таллия по вакансиям в подрешетке таллия.

5. Заключение

При помощи метода импедансной спектроскопии определены характеристические времена релаксационных процессов для образцов твердого раствора $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ с $x = 0, 0.2$ и 0.4 . Обнаружено уменьшение времен релаксации в твердом растворе. В переменном поле механизм потерь энергии в образцах твердого раствора состоит как из потерь, связанных со сквозной проводимостью, так и из потерь, связанных с релаксационной поляризацией.

Показано, что ответственными за наличие диффузного импеданса Варбурга, выражающееся в виде лучей на годографах исследованных твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$, являются ионы P^{+1} , диффундирующие в твердом растворе, после перехода системы в состояние с повышенной ионной проводимостью. Обнаруженный фазовый переход в суперионное состояние при температуре 400 К связан с разупорядочением таллиевой подрешетки.

Список литературы

- [1] N. Mamedov, K. Wakita, S. Akita, Y. Nakayama. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 1 (2005).
- [2] R.M. Sardarly, O.A. Samedov, A.P. Abdullaev, F.T. Salmanov, A. Urbanovic, F. Garet. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 1 (2011).
- [3] P.M. Sardarly, O.A. Samedov, A. Sardarli, N.A. Aliyeva, R.Sh. Aqayeva, T. Musazade. *Int. J. Theoretical Appl. Nanotechn.*, **1**, 20 (2012).
- [4] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Ф.Т. Салманов. *ФТТ*, **53**, 1488 (2011).
- [5] A.U. Sheleg, E.M. Zub, A.Ya. Yachkovskii, S.N. Mustafaeva, E.M. Kerimova. *Crystallography Reports*, **57**, 283 (2012).
- [6] A.M. Panich, D. Mogilyansky, R.M. Sardarly. *J. Phys.: Condens. Matter*, **24** (13), 135901 (2012).
- [7] K.R. Allakhverdiev, E.A. Vinogradov, N.M. Melnik, M.A. Nizametdinova, E.Yu. Salaev, R.M. Sardarly. *Phys. Status Solidi B*, **87**, 115 (1978).
- [8] R.M. Gasanly, A.F. Goncharov, B.M. Dzhavadov, N.M. Melnik, V.I. Tagirov, E.A. Vinogradov. *Phys. Status Solidi B*, **97**, 367 (1980).
- [9] A.M. Panich, R.M. Sardarly. *Physical Properties of the Low Dimensional A^3B^6 and $A^3B^3C_2^6$ Compounds* (Nova Science Publishers, N. Y., 2010).
- [10] М.В. Белоусов, Р.М. Сардарлы. *ФТТ*, **27**, 662 (1985).
- [11] Э.Ю. Салаев, К.Р. Аллахвердиев, Ш.Г. Гасымов, Т.Г. Мамедов. А.с. СССР № 1182291 (1984).
- [12] И.В. Алексеев, С.В. Розов. Патент № 80070 (2009).
- [13] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов, Ф.Т. Салманов, Г.Р. Сафарова. *ФТП*, **44**, 610 (2010).
- [14] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Ф.Т. Салманов, О.З. Алекперов, Э.К. Гусейнов, Н.А. Алиева. *ФТП*, **45**, 1441 (2011).
- [15] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов, Э.М. Годжаев, Ф.Т. Салманов. *ФТП*, **45**, 1009 (2011).
- [16] A.S. Nowick, A.V. Vaysleyb, I. Kuskovsky. *Phys. Rev. B*, **58**, 8398 (1998).
- [17] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. *УФН*, **136**, 693 (1982).
- [18] Ю.И. Харкац. *ФТТ*, **23**, 2190 (1981).

Редактор Г.А. Оганесян

Superion conductivity of $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ solid solutions

R.M. Sardarly, A.P. Abdullaev, N.A. Aliyeva, F.T. Salmanov, M.Y. Yusifov, A.A. Orudjeva

Institute of Radiating Problems of National Academy of Sciences of Azerbaijan, AZ-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract Samples of solid solutions $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ are synthesized. The method of impedance spectroscopy measures frequency dependences ($2 \cdot 10^1 - 10^6$ Hz) a component of a full complex impedance and are investigated relacs processes depending on structure of a solid solution $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$. With use of a method of equivalent circuits the received diagrams on a complex plane ($Z'' - Z'$) are analyzed. In the investigated solid solution $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ at 400 K anomaly in temperature dependence of the electric conductivity, expressed in sharp growth of conductivity is found out. This feature connected with phase transition in a superionic condition.