

УДК 621.315.592

Суперионная проводимость в кристаллах $TlGaTe_2$

© Р.М. Сардарлы[¶], О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов*,
Э.М. Годжаев*, Ф.Т. СалмановИнститут радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана,
AZ-1143 Баку, Азербайджан* Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
AZ-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 12 января 2011 г. Принята к печати 19 января 2011 г.)

Изучены температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$ и диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ одномерных (1D) монокристаллов $TlGaTe_2$. Обнаружена суперионная проводимость кристалла $TlGaTe_2$ выше температуры 305 К, связанная с диффузией ионов Tl^+ по вакансиям в подрешетке таллия между наночастицами $(Ga^{3+}Te_2^{2-})^-$. Установлен релаксационный характер диэлектрических аномалий, что предполагает существование в кристаллической решетке слабо связанных с ней электрических зарядов. Релаксаторами в кристаллах $TlGaTe_2$ при переходе в суперионное состояние являются диполи Tl^+ -цепочки $(Ga^{3+}Te_2^{2-})^-$, возникающие в результате плавления таллиевой подрешетки и прыжков Tl^+ из одного локализованного состояния в другое. Обнаружен эффект индуцированного полем перехода кристалла $TlGaTe_2$ в суперионное состояние.

1. Введение

Суперионные проводники представляют собой особый класс веществ, привлекая в последние годы пристальное внимание весьма широкого круга исследователей. Необычные свойства этих веществ представляют интерес как с позиций фундаментальных проблем физики твердого тела и физической химии, так и в связи с чисто прикладными вопросами [1–3]. Одной из важнейших черт, отличающих суперионные проводники, является их аномально высокая ионная проводимость. По порядку величины ионная проводимость суперионных проводников близка к значениям, характерным для расплавов и концентрированных растворов сильных электролитов, в соответствии с этим суперионные проводники называют также твердыми электролитами. Таким образом, речь идет о веществах, обладающих своеобразными гибридными свойствами — проводимостью жидкого расплава или раствора и механической прочностью и упругостью твердого тела.

Кристаллы со структурным разупорядочением, которые мы будем называть суперионными кристаллами, могут находиться в двух качественно различных фазах. При температурах ниже критической они ведут себя подобно обычным ионным кристаллам (диэлектрическая фаза), при температурах выше критической они переходят в особое состояние — суперионное (электролитическая фаза). В указанном состоянии эти кристаллы и являются суперионными проводниками.

Электрическая проводимость и диэлектрические свойства соединения $TlGaTe_2$ изучены лишь до температуры 300 К [4–8], выше этой температуры данные об электрофизических свойствах отсутствуют.

В данной работе приводятся результаты экспериментальных исследований диэлектрических и электриче-

ских свойств соединения $TlGaTe_2$ при температурах выше 300 К.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и электропроводности кристаллов $TlGaTe_2$ были изготовлены конденсаторы, диэлектриком в которых служили пластинки исследуемых материалов. Обкладки конденсаторов были получены нанесением серебряной токопроводящей пасты на поверхности пластинок. Исследования диэлектрической проницаемости и электропроводности проводились цифровым измерителем иммитанса E7-20 на частоте 1 МГц в интервале температур 100–450 К. Амплитуда измерительного поля не превышала 1 В/см.

В работе [4] нами было показано, что в монокристаллах $TlGaTe_2$ в интервале температур 90–300 К проводимость по разрешенной зоне как в направлении цепочек, так и перпендикулярно им осуществляется термовозбужденными примесными носителями заряда. С понижением температуры перенос заряда осуществляется посредством прыжков носителей заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми, энергетически более выгодным, хотя пространственно более удаленным, что является характерным для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. При дальнейшем понижении температуры наблюдается обычная прыжковая проводимость, при которой средняя длина прыжка носителей заряда составляет величину порядка среднего расстояния между примесями и при изменении температуры не меняется. Анализ зависимости $\sigma \propto E^{1/2}$ показывает, что ток в нелинейной области (с учетом термополевого эффекта Пула–Френкеля) обуславливается слабым полевым эффектом при измерениях как

[¶] E-mail: sardarli@yahoo.com

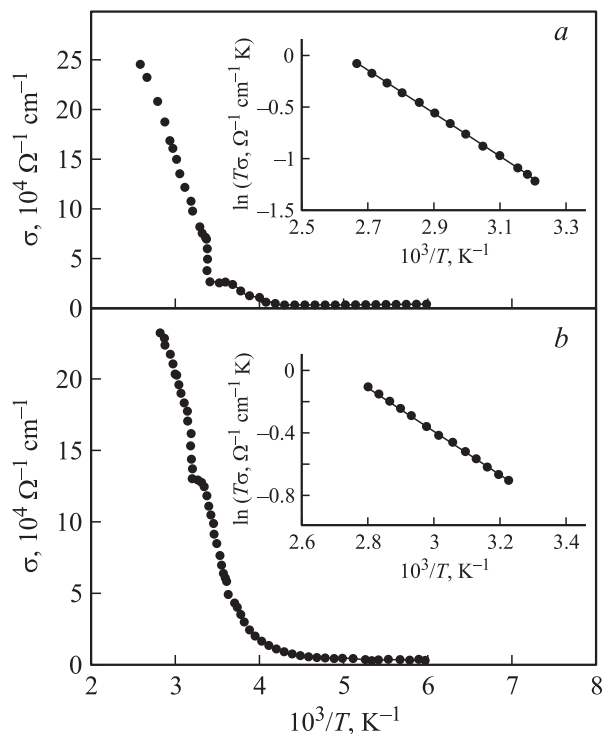


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ для кристаллов TiGaTe_2 : *a* — измерения выполнены вдоль тетрагональной оси *c* кристалла, *b* — перпендикулярно ей.

при параллельном, так и при перпендикулярном направлениях к кристаллографической оси тетрагонального кристалла TiGaTe_2 .

Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ в соединении TiGaTe_2 показана на рис. 1, *a* — измерения выполнены вдоль тетрагональной оси кристалла $\sigma_{\parallel}(T)$ и *b* — перпендикулярно ей — $\sigma_{\perp}(T)$.

Как видно из вставки на рис. 1, *a*, экспериментальные точки зависимости $\ln(\sigma T)$ хорошо укладываются на прямую линию, которая описывается для случая ионной проводимости уравнением [9–11]

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta H^a/kT), \quad (1)$$

где ΔH^a — энтальпия активации электропроводности ($\Delta H_{\parallel}^a = 0.21$ эВ). Аналогичные результаты получены для измерений электропроводности перпендикулярно оси *c*, рис. 1, *b*, при этом энергия активации оказалась равной $\Delta H_{\perp}^a = 0.11$ эВ. Известно, что такой характер электрической проводимости указывает на преобладающий характер ионной проводимости выше критической температуры.

Наблюдаемое скачкообразное изменение электропроводности в кристаллах TiGaTe_2 при температуре 305 К можно объяснить резким изменением числа ионов в состояниях, где они обладают высокой подвижностью.

Полупроводниковые кристаллы TiGaTe_2 принадлежат к классу соединений группы $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$, кристаллизующихся в тетрагональной пространственной группе D_{4h}^{18}

(структурные тип TiSe). Из соединений этой группы наиболее изучены соединения TiSe и TiS . Исследования неупругого когерентного и некогерентного рассеяния нейтронов, рамановского рассеяния 1-го и 2-го порядков [12–14], показали наличие щели в плотности фононных состояний в кристаллах TiSe и TiS . Характерной особенностью кристаллов TiGaTe_2 является то, что они представляют собой цепочки Ga–Te, вытянутые вдоль тетрагональной оси *c* кристалла. Тетрагональная ось является оптической осью. Одновалентные атомы Ti^+ имеют октаэдрическое окружение атомами Te. Из кристаллохимических соображений можно полагать, что структура TiGaTe_2 в наибольшей степени благоприятствует мобильности катионов Ti^+ . Благоприятствующим фактором здесь выступает наличие обширных полостей, соединяющихся между собой через общие грани-окна проводимости, а также принципиальная возможность существования дефицита по одновалентным ионам таллия. Такая дефицитность способна существенно усилить ионную проводимость (рис. 2).

Возрастание $\sigma(T)$ с увеличением температуры обусловлено главным образом диффузией ионов Ti^+ по вакансиям в подрешетке таллия кристалла TiGaTe_2 . Это изменение происходит в результате фазового перехода сопровождающегося разупорядочением (плавлением) Ti подрешетки кристалла TiGaTe_2 . Такая картина проводимости типична для суперионных проводников [1–3].

Как известно [9,10], в суперионных проводниках при повышении температуры, кроме экспоненциального роста электропроводности, наблюдается также и экспоненциальное возрастание диэлектрической проницаемости (ϵ), которая при высоких температурах может достигнуть достаточно больших значений.

Рассмотрим полученные данные для температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, измеренные для двух геометрий эксперимента $\epsilon_{\parallel}(T)$ (рис. 3, *a*) и $\epsilon_{\perp}(T)$ (рис. 3, *b*). В обоих направлениях измерений

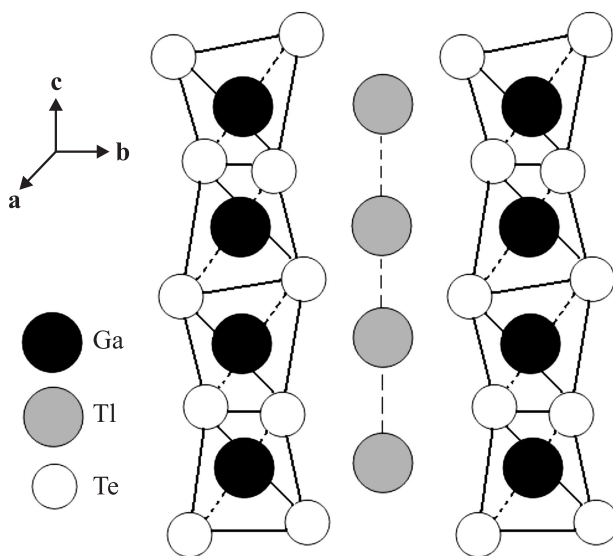


Рис. 2. Структура кристалла TiGaTe_2 .

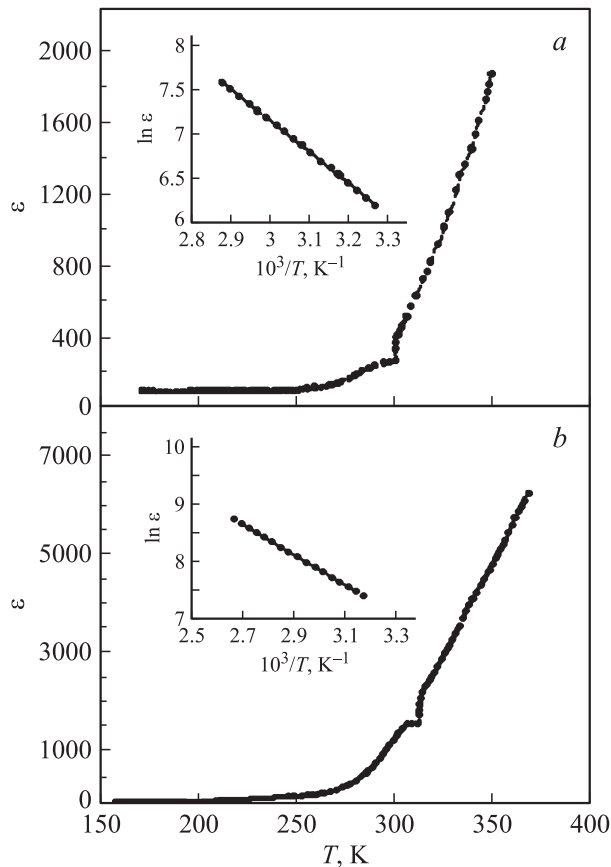


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ для кристаллов $TlGaTe_2$: *a* — измерения выполнены вдоль тетрагональной оси *c* кристалла, *b* — перпендикулярно ей.

наблюдается экспоненциальный рост в температурной зависимости диэлектрической проницаемости

$$\epsilon^c(T) \propto \exp(-\Delta E^a/kT). \quad (2)$$

Вычисленные из формулы (2) энергии активации $\Delta E_{||} = 0.21$ эВ и $\Delta E_{\perp} = 0.23$ эВ близки по величине к значениям энергий активаций, полученных из измерений электропроводности (рис. 1, *a* и 2, *b*). Такое поведение $\epsilon(T)$ связано, по-видимому, с тем, что ионная проводимость наиболее легко осуществляется по дефектной подрешетке Pi^+ в $TlGaTe_2$, т.е. по кристаллографическому направлению как вдоль тетрагональной оси *c*, так и перпендикулярно ей.

В работе [15] нами было показано, что максимум температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (T_{max}) зависит от частоты измерительного поля. Такая зависимость диэлектрической проницаемости от температуры и ее максимума при T_{max} от частоты измерительного поля говорит о релаксационной природе аномалии. Последнее предполагает существование в кристаллической решетке слабо связанных с ней электрических зарядов. Как показано выше, кристаллохимический анализ позволяет утверждать, что такими

зарядами в кристалле $TlGaTe_2$ могут быть катионы Pi^+ . Релаксаторами в кристаллах $TlGaTe_2$ при переходе в суперионное состояние могут быть диполи Pi^+ -цепочки $(Ga^{3+}Te_2^{2-})^-$, возникающие в результате плавления таллевой подрешетки и прыжков ионов Pi^+ из одного локализованного состояния в другое.

Выше обсуждалось ионное разупорядочение в зависимости от температуры кристалла $TlGaTe_2$. Вместе с тем степень разупорядочения может в общем случае изменяться под воздействием внешних полей. Возможность разупорядочения в электрическом поле приповерхностного слоя кристалла, имеющего толщину порядка дебаевской длины экранирования, связана с перераспределением подвижных носителей.

Теоретический анализ термодинамики разупорядочения одной из подрешеток во всем объеме кристалла, помещенного во внешнее электрическое поле, был впервые проведен в работе [16], где была показана возможность скачкообразного изменения концентрации межузельных ионов в кристалле при определенном критическом значении поля.

Развитая в [16] теория индуцированного электрическим полем фазового перехода в состояние суперионной проводимости, базируется на представлениях о существенной роли взаимодействия дефектов Френкеля в кристалле и о влиянии электрического поля на энергию образования дефектов.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что, приложив к кристаллу $TlGaTe_2$ электрическое поле, можно осуществить при определенном критическом его значении скачкообразное разупорядочение катионной подрешетки, приводящее к увеличению концентрации межузельных катионов во всем объеме кристалла. Проведенные нами исследования соединения $TlGaTe_2$ позволяют сделать вывод, что высокопроводящее состояние кристалла может быть достигнуто путем индуцированного электрическим полем „плавления“ катионной подрешетки Pi^+ , происходящего без нагрева кристалла. Более того, из анализа поведения системы при таких значениях параметров, когда температурные фазовые переходы невозможны, а индуцированный полем фазовый переход может реализоваться, следует, что состояние суперионной проводимости достижимо в кристаллах, которые нельзя перевести в высокопроводящее состояние только путем нагрева. В работе [16] использовалась относительно простая модель распределения катионов по межузельным позициям и наиболее простой закон взаимодействия в системе дефектов Френкеля. Рассмотренная модель индуцированного электрическим полем скачкообразного разупорядочения подрешетки кристалла допускает также обобщения, учитывающие перестройку жесткой подрешетки кристалла, происходящую одновременно с разупорядочением.

Результаты измерения электропроводности кристаллов $TlGaTe_2$ от напряженности электрического поля E при различных температурах как вдоль тетрагональной оси *c*, так и перпендикулярно ей представлены на

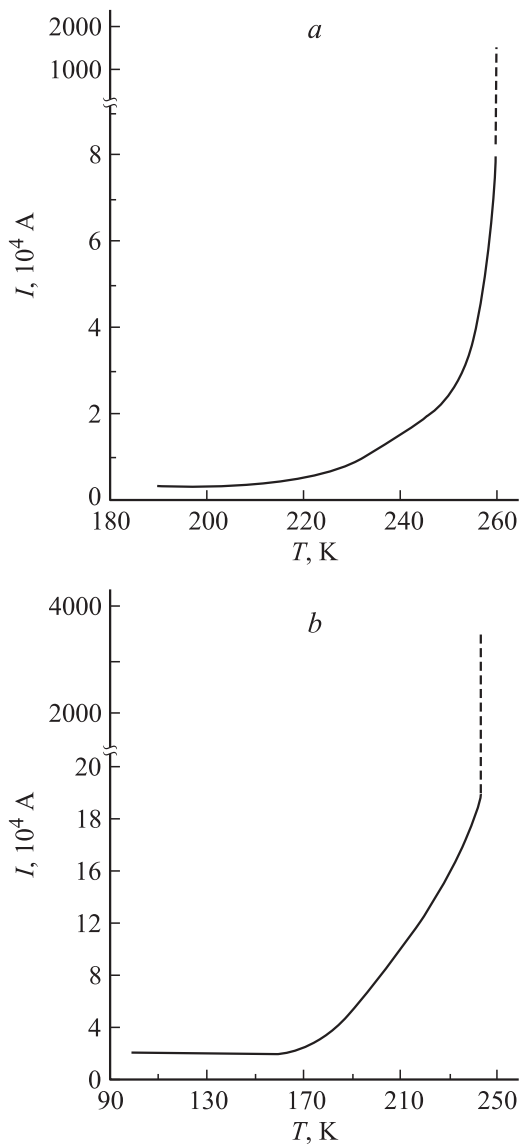


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости кристалла TiGaTe_2 при внешнем статическом поле (181 В/см): a — $\sigma \parallel c$, b — $\sigma \perp c$.

рис. 4, a, b . При относительно малых полях проводимость σ практически не зависит от поля, это связано с тем, что в этой области напряженности поля проводимость определяется электронной составляющей. Как видно из рис. 4, a, b (при напряженности поля $E = 181$ В/см), скачкообразное изменение проводимости наблюдается при температурах $T = 267$ К (вдоль тетрагональной оси c) и $T = 242$ К (перпендикулярно ей). При переходе в суперионное состояние, проводимость кристалла TiGaTe_2 в 1500 раз увеличивается.

3. Заключение

Таким образом, полученные результаты показывают, что при температурах ниже 300 К преобладает электронная составляющая в проводимости [4]. С дальней-

шим ростом температуры (выше 300 К) наблюдается скачкообразный рост проводимости, что связывается с ростом ионной составляющей, обусловленной разупорядочением катионной подрешетки Ti^+ . В указанной области температур ионная проводимость уже начинает преобладать над электронной. Экспериментальные исследования электропроводности кристаллов TiGaTe_2 в зависимости от напряженности приложенного электрического поля E указывают на возможность возникновения при определенном значении критического электрического поля ($E = 181$ В/см) скачкообразного разупорядочения ионной подрешетки Ti^+ , которая сопровождается скачкообразным изменением проводимости.

Подчеркнем, что описанный эффект индуцированного полем скачкообразного разупорядочения дает возможность в принципе реализовать суперионное состояние кристалла TiGaTe_2 при достаточно удобных условиях с прикладной точки зрения, что открывает интересные возможности его практического использования (варисторный эффект).

Установлено наличие суперионной проводимости кристалла TiGaTe_2 выше температуры 305 К, которая связана с диффузией ионов Ti^+ по вакансиям в подрешетке таллия между наноцепочками (nanorods) $(\text{Ga}^{3+}\text{Te}_2^{2-})^-$. Установлен релаксационный характер диэлектрических аномалий, что предполагает существование в кристаллической решетке слабо связанных с ней электрических зарядов. Релаксаторами в кристаллах TiGaTe_2 при переходе в суперионное состояние являются диполи Ti^+ -цепочки $(\text{Ga}^{3+}\text{Te}_2^{2-})^-$, возникающие в результате плавления таллиевой подрешетки и прыжков ионов Ti^+ из одного локализованного состояния в другое. При достижении критического значения напряженности поля наблюдается эффект индуцированного полем перехода кристалла TiGaTe_2 в суперионное состояние.

Список литературы

- [1] Л.С. Парфеньева, А.И. Шельх, А.И. Смирнов, А.В. Прокофьев, В. Ассмус, Х. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский, И.Г. Васильева. ФТТ, **45**, 1991 (2003).
- [2] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. УФН, **136**, 693 (1982).
- [3] Ю.Я. Гуревич, А.К. Иванов-Щиц. Электрохимия, **16**, 3 (1980).
- [4] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов, Ф.Т. Салманов, Г.З. Сафарова. ФТП, **44**, 610 (2010).
- [5] Э.М. Годжаев, Г.С. Оруджев, Д.М. Кафарова. ФТТ, **46**, 811 (2004).
- [6] K. Okazaki, K. Tanaka, J. Matsuno, A. Fujimori, L.K.F. Mattheiss, S. Iida, E. Kerimova, N. Mamedov. Phys. Rev. B, **64** (4), 045 2310 (2001).
- [7] M.P. Haniyas, A.N. Anagnostopoulos. Phys. Rev. B, **47**, 4261 (1993).
- [8] A.F. Qasrawi, N.M. Gasanly. J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 235 802 (2009).
- [9] А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов (М., Изд-во ИЛ, 1962) с. 222.
- [10] Л.С. Парфеньева, А.И. Шельх, А.И. Смирнов, А.В. Прокофьев, В. Ассмус. ФТТ, **46**, 998 (2004).

- [11] А.Э. Алиев, Я.В. Бурак, И.Т. Лысейко. Неорг. метар., **26**, 1991 (1990).
- [12] С.Б. Вахрушев, Б.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Аллахвердиев, Н.А. Бахышов, Р.М. Сардарлы, П.Г. Иванитский, В.Г. Кротенко, В.И. Слисенко. ФТТ, **26**, 1225 (1984).
- [13] М.В. Белоусов, Р.М. Сардарлы. ФТТ, **27**, 662 (1985).
- [14] A.M. Panich, R.M. Sardarly. *Physical Properties of the Low Dimensional $A^{III}B^{VI}$ and $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ Compounds* (Nova Sciences Publishers, Inc., N.Y., 1910) p. 287.
- [15] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, А.И. Наджафов, Ф.Т. Салманов, Г.З. Сафарова. *Сб. докл. Международ. науч. конф.* (20–23 октября 2009, Минск) т. 3, с. 32.
- [16] Ю.И. Харкац. ФТТ, **23**, 2190 (1981).

Редактор Т.А. Полянская

Superionic conductivity in $TlGaTe_2$ crystals

R.M. Sardarli, O.A. Samedov, A.P. Abdullayev,
E.K. Huseynov*, E.M. Qocayev*, F.T. Salmanov

Institute of Radiation Problem of National Academy
of Sciences of Azerbaijan,
AZ-1143 Baku, Azerbaijan

* Institute of Physics of National Academy of Sciences
of Azerbaijan,
AZ-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract Temperature dependences of conductivity $\sigma(T)$ and dielectric permeability $\varepsilon(T)$ of one-dimensional (1D) $TlGaTe_2$ crystals are investigated. The superionic conductivity of $TlGaTe_2$ crystal is obtained above temperature 305 K. It was suggested that diffusion of Tl^+ ions on vacancies in sublattice thallium between nanocheins (nanorods) $(Ga^{3+}Te_2^{2-})^-$ happens. Relaxation character of dielectric anomalies is established. It is assumes existence of charge carriers loosely coupled with crystal lattice. Dipoles Tl^+ , i.e. chains $(Ga^{3+}Te_2^{2-})^-$ are relaxsators in $TlGaTe_2$ crystals at transition in a superionic condition. These dipoles results because of thallium sublattice fusion and jumps of ions Tl^+ from one localized condition on another. The effect of transion of $TlGaTe_2$ crystal in superionic state induced by electric field is obtained.