

УДК 621.315.592

# Суперионная проводимость, эффекты переключения и памяти в кристаллах $TlInSe_2$ и $TlInTe_2$

© Р.М. Сардарлы<sup>¶</sup>, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Ф.Т. Салманов, О.З. Алекперов\*,  
Э.К. Гусейнов\*, Н.А. Алиева\*

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

\* Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
AZ-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 5 апреля 2011 г. Принята к печати 15 апреля 2011 г.)

Изучены температурные зависимости электропроводности  $\sigma(T)$ , а также эффекты переключения и памяти в одномерных монокристаллах  $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$ . На зависимости  $\sigma(T)$  выше температуры 333 К обнаружена особенность, которая связывается с переходом кристаллов в состояние с суперионной проводимостью. Предложенный механизм ионной проводимости связывается с диффузией ионов  $Tl^+$  по вакансиям в подрешетке таллия между наночастицами (nanorods)  $(In^{3+}Te_2^{2-})^-$  и  $(In^{3+}Se_2^{2-})^-$ . Обнаружены эффекты S-образного переключения и памяти в кристаллах  $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$ , а также осцилляции напряжения в области отрицательного дифференциального сопротивления. Делается предположение, что эффект переключения и осцилляции напряжения связаны с переходом кристаллов в суперионное состояние, сопровождаемое „плавлением“ подрешетки Tl. Обнаружен эффект индуцированного электрическим полем перехода кристаллов  $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$  в суперионное состояние.

## 1. Введение

При нормальных условиях переноса заряда ионами в твердых телах, как кристаллических, так и аморфных, удельная электропроводность при комнатной температуре не превышает  $10^{-10} - 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Электропроводность же суперионных проводников составляет величину  $\sim 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [1–4].

В настоящее время суперионные проводники используются при создании твердотельных топливных элементов, газовых и жидкостных сенсоров, миниатюрных аккумуляторов и других приборов. Существование суперионной проводимости во многом зависит от структурных особенностей материала, а именно:

- число потенциально подвижных ионов в элементарной ячейке должно быть больше, чем самих ионов;
- энергия разупорядочения ионов по позициям в кристаллической решетке и энергия, затрачиваемая на движение, должны быть малы;
- в кристаллической структуре „сетка каналов“ для движения ионов должна быть сквозной.

Перечисленным требованиям удовлетворяют лишь особые кристаллы, в структуре которых для атомов одного или нескольких сортов отсутствует дальний порядок в их пространственном расположении, хотя для остальных частиц дальний порядок сохраняется. Такие соединения рассматриваются как кристаллы с собственным структурным разупорядочением.

Кристаллы со структурным разупорядочением, которые обладают преимущественно ионной проводимостью, 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). Таким образом, речь идет о веществах, обладающих своеобразными гибридными свойствами — проводимостью жидкого расплава или раствора и механической прочностью и упругостью твердого тела.

Соединения  $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$  представляют собой материалы, в которых при определенных условиях проявляются особенности низкоразмерных одномерных систем [5,6], в связи с чем эти соединения широко исследуются. Температурная зависимость теплоемкости, решеточных параметров и фотопроводимости  $TlInSe_2$  изучена в работах [7–9]. Эксперименты в них выполнены в области температур  $T = 5 - 300 \text{ К}$ , были рассчитаны термодинамические параметры кристалла, показано наличие фазового перехода в температурной области  $T = 135 - 184 \text{ К}$ . Авторы [5] методом линейных комбинаций атомных орбиталей исследовали зонную структуру кристалла  $TlInSe_2$ . В работах [10–17] исследованы теплоемкость, рентгеновская дифракция и транспортные свойства кристалла  $TlInTe_2$ . В кристаллах обоих типов [13–15] ( $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$ ) был обнаружен эффект отрицательного дифференциального сопротивления, который, согласно мнению авторов этих статей, имеет чисто тепловой механизм, а также обнаружены осцилляции напряжения в области отрицательного дифференциального сопротивления.

Исследования электрической проводимости и диэлектрических свойств соединения  $TlGaTe_2$  (структурный аналог соединений  $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$ ) обнаружили суперионную проводимость при температурах выше 300 К [18,19].

<sup>¶</sup> E-mail: sardarli@yahoo.com

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований проводимости и эффекта переключения в соединениях  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlInTe}_2$  в широком температурном интервале.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Измерения электропроводности проводились четырехзондовым методом в двух направлениях: параллельном,  $\sigma_{\parallel}(T)$ , и перпендикулярном,  $\sigma_{\perp}(T)$ , тетрагональной оси  $c$  кристалла. Образцы для измерений приготавливались в форме прямоугольных пластинок толщиной 0.3–0.5 мм.

Контакты к образцам создавались посредством нанесения серебряной токопроводящей пасты на поверхность пластинок. Исследования диэлектрической проницаемости и электропроводности проводились цифровыми измерителями иммитанса E7-8, E7-12 и E7-20 на частотах 1–1000 кГц в интервале температур 100–450 К. Амплитуда измерительного поля не превышала  $1 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ .

### 2.1. Электрические свойства

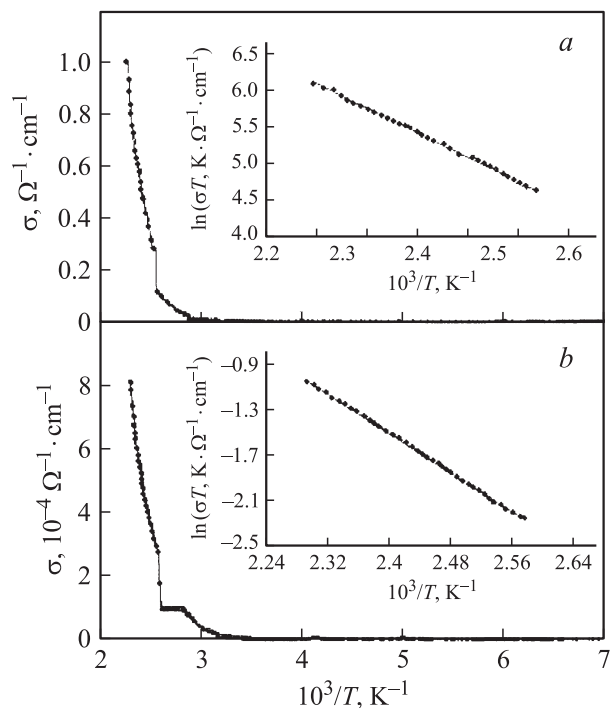
Температурные зависимости электрической проводимости  $\sigma(T)$  в соединениях  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlInTe}_2$  показаны на рис. 1 и 2 соответственно, на которых представлены результаты измерений, выполненных при направлениях электрического поля, перпендикулярном тетрагональной оси кристалла,  $\sigma_{\perp}(T)$ , и параллельном ей,  $\sigma_{\parallel}(T)$ . Как видно из рисунков, наблюдаются скачки в зависимостях  $\sigma(T)$  для обоих кристаллов: для кристалла  $\text{TlInSe}_2$  наблюдается скачок  $\sigma_{\parallel}(T)$  при температуре  $T_{\text{cr}}^{\parallel} = 391 \text{ К}$  и скачок  $\sigma_{\perp}(T)$  при температуре  $T_{\text{cr}}^{\perp} = 388 \text{ К}$ ; для кристалла  $\text{TlInTe}_2$   $T_{\text{cr}}^{\parallel} = 388 \text{ К}$ ,  $T_{\text{cr}}^{\perp} = 333 \text{ К}$ .

Как видно из вставок к рис. 1, *a* и 2, *a*, для обоих кристаллов экспериментальные точки температурной зависимости  $\ln(\sigma T)$  в области резкого скачка электропроводности хорошо укладываются на прямую линию, которая для случая ионной проводимости описывается уравнением [1–4]

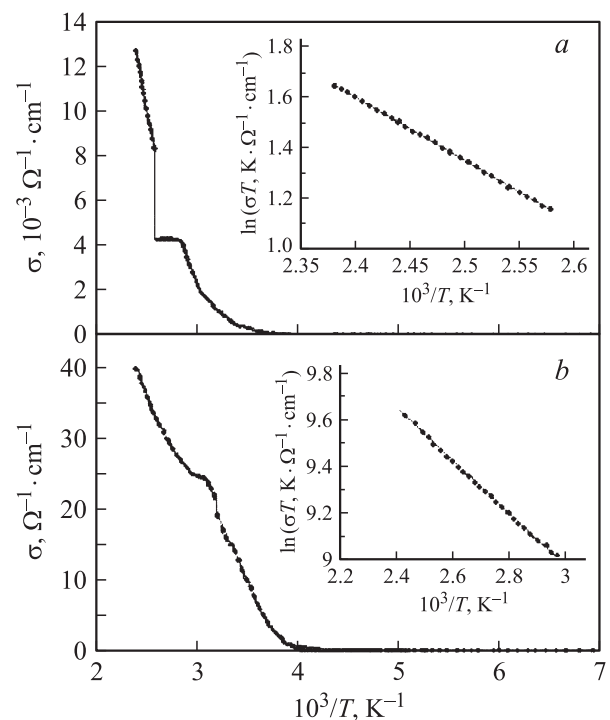
$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

где  $\Delta E$  — энергия активации электропроводности,  $k$  — постоянная Больцмана. Энергии активации для кристалла  $\text{TlInSe}_2$  при измерении перпендикулярно и параллельно оси  $c$  оказались равными соответственно  $\Delta E_{\perp} = 0.377 \text{ эВ}$ ,  $\Delta E_{\parallel} = 0.450 \text{ эВ}$  и для кристалла  $\text{TlInTe}_2$  соответственно  $\Delta E_{\perp} = 0.101 \text{ эВ}$ ,  $\Delta E_{\parallel} = 0.228 \text{ эВ}$ . Известно, что такая зависимость электрической проводимости указывает на преобладающий характер ионной проводимости выше критической температуры [1–4, 19, 20].

Наблюдаемое скачкообразное изменение электропроводности  $\sigma_{\perp}$ ,  $\sigma_{\parallel}$  в кристаллах  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlInTe}_2$



**Рис. 1.** Температурные зависимости электропроводности  $\sigma(T)$  для кристалла  $\text{TlInSe}_2$ : измерения перпендикулярно (*a*) и параллельно (*b*) тетрагональной оси  $c$  кристалла. На вставках — зависимости  $\ln(\sigma T)$  от  $1/T$  выше скачка температуры в зависимости  $\ln(\sigma)$  от  $1/T$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости электропроводности  $\sigma(T)$  для кристаллов  $\text{TlInTe}_2$ : измерения перпендикулярно (*a*) и параллельно (*b*) тетрагональной оси  $c$  кристалла. На вставках — зависимости  $\ln(\sigma T)$  от  $1/T$  выше скачка температуры в зависимости  $\sigma$  от  $1/T$ .

при критических температурах  $T_{cr}^{\parallel} = 391$  К,  $T_{cr}^{\perp} = 388$  К и  $T_{cr}^{\parallel} = 388$  К,  $T_{cr}^{\perp} = 333$  К соответственно (рис. 1 и 2) можно объяснить резким изменением числа ионов в состояниях, где они обладают высокой подвижностью, т.е. фазовым переходом в суперионное состояние.

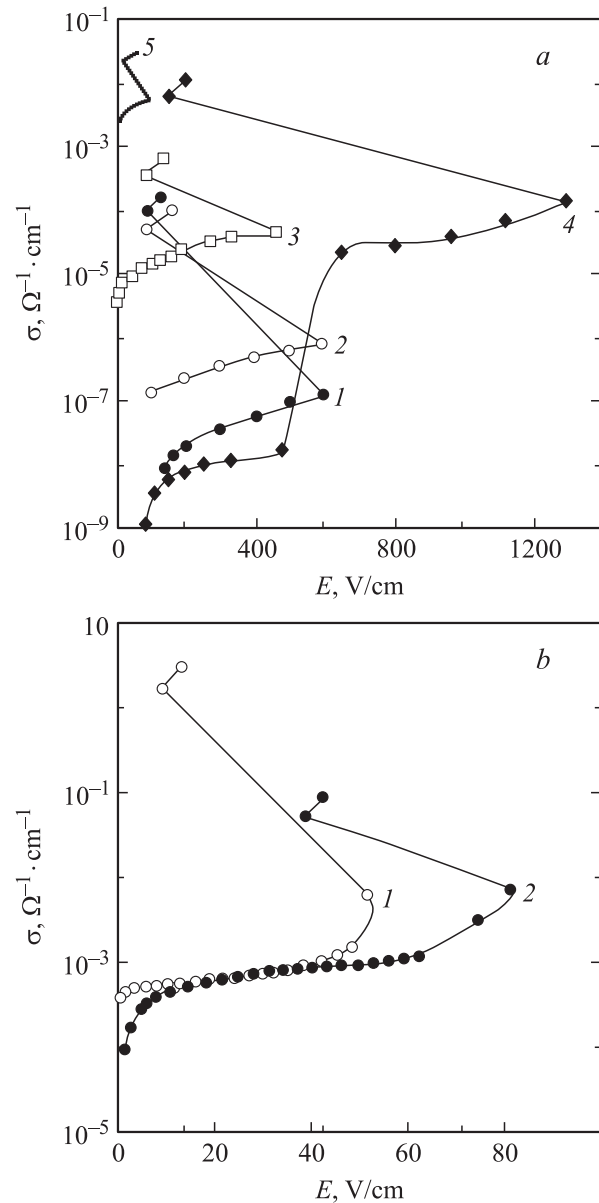
Полупроводниковые кристаллы  $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$  принадлежат к классу соединений группы  $A^3B^3C_2^6$ , кристаллизующихся в тетрагональной пространственной группе  $D_{4h}^{18}$  (структурный тип  $TlSe$ ). Характерной особенностью этих кристаллов является то, что они представляют собой цепочки  $(In^{3+}Se_2^{2-})^-$  и  $(In^{3+}Te_2^{2-})^-$ , вытянутые вдоль тетрагональной оси  $c$  кристалла. Тетрагональная ось является оптической осью. Одновалентные атомы  $Tl^+$  имеют октаэдрическое окружение атомами Se и Te соответственно в кристаллах  $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$ . Из кристаллохимических соображений можно полагать, что структура этих кристаллов в наибольшей степени благоприятствует мобильности катионов  $Tl^+$ . Благоприятствующим фактором здесь выступает наличие обширных полостей, соединяющихся между собой через общие грани — окна проводимости, а также принципиальная возможность существования дефицита одновалентных ионов таллия, способного существенно усилить ионную проводимость.

Линейный характер зависимости  $\ln(\sigma T)$  от  $1/T$  выше скачка проводимости в зависимости  $\sigma$  от  $1/T$  указывает на преимущественно ионный характер проводимости, что обусловлено главным образом диффузией ионов  $Tl^+$  по вакансиям в подрешетке таллия кристаллов  $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$ . Это изменение происходит в результате фазового перехода, сопровождающегося разупорядочением (плавлением) подрешетки  $Tl$  кристаллов  $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$ . Такая картина проводимости типична для суперионных проводников [1–4,19–21].

**2.2. Переход в состояние суперионной проводимости кристаллов  $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$ , индуцированной электрическим полем**

Переход в состояние высокой проводимости в суперионных проводниках происходит обычно в результате фазового перехода первого рода и объясняется скачкообразным разупорядочением одной из подрешеток кристалла (обычно катионной) при неизменной или трансформирующейся, но сохраняющей жесткость кристалла другой подрешетки [1–4,19–21]. Экспериментально данный эффект был обнаружен на  $\alpha$ - $AgSbS_2$  [20], в котором при приложении внешнего электрического поля проводимость плавно возрастала и при достижении критического значения скачком увеличивалась в 620 раз.

Результаты измерения электропроводности кристаллов  $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$  от напряженности электрического поля  $E$  при различных температурах представлены на рис. 3. Измерения выполнены вдоль тетрагональной оси кристалла и перпендикулярно ей. При относительно малых полях проводимость  $\sigma$  практически не зависит от приложенного поля  $E$ , что связано с преобладанием



**Рис. 3.** Зависимости электропроводности  $\sigma$  кристаллов  $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$  от напряженности электрического поля  $E$ . *a* —  $TlInSe_2$ : (1, 2, 3) — измерения параллельно оси  $c$  кристалла при температурах 168, 260, 300 К соответственно; (4, 5) — измерения перпендикулярно оси  $c$  кристалла при температурах 177 и 240 К соответственно. *b* —  $TlInTe_2$ : измерения параллельно (1) и перпендикулярно (2) тетрагональной оси  $c$  кристалла,  $T = 300$  К.

в этой области напряженности поля электронной составляющей в  $\sigma$ . С дальнейшим ростом  $E$  наблюдается линейное возрастание  $\sigma$ , что связано с ростом ионной составляющей в проводимости, обусловленным постепенным разупорядочением катионной подрешетки  $Tl$  в электрическом поле; в указанной области ионная проводимость уже начинает преобладать над электронной и при достижении критического значения температуры проводимость скачком растет в 1000 раз. Величина кри-

тического поля перехода и скачок проводимости при фазовом переходе возрастают при понижении температуры (рис. 3). В области отрицательного дифференциального сопротивления в обоих соединениях наблюдались осцилляции напряжения, которые также были обнаружены авторами работ [13–15]. Авторы работы [15] дают объяснение наблюдаемым осцилляциям в этих кристаллах в предположении, что проводимость формируется за счет двух сопутствующих эффектов: проводимости, связанной с прыжками носителей между различными уровнями, и флуктуациями этих уровней (crisis induced intermittency).

Обнаруженный эффект S-образного переключения в кристаллах  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlInTe}_2$ , а также осцилляции напряжения в области отрицательного дифференциального сопротивления, на наш взгляд, связаны с переходом кристаллов в суперионное состояние, сопровождаемое „плавлением“ подрешетки Тl.

Экспериментальные исследования электропроводности кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlInTe}_2$  от напряженности приложенного электрического поля  $E$  указывают на возможность возникновения при определенном значении критического электрического поля (при температуре  $T = 300$  К в параллельном направлении для кристалла  $\text{TlInSe}_2$   $E_{\text{cr}} = 454.5$  В/см и для кристалла  $\text{TlInTe}_2$   $E_{\text{cr}} = 51.8$  В/см) скачкообразного разупорядочения ионной подрешетки  $\text{Pb}^{2+}$ , которое сопровождается скачкообразным изменением проводимости.

Таким образом, прикладывая к кристаллу электрическое поле, можно провести разупорядочение (плавление) катионной подрешетки, приводящее к скачкообразному увеличению заселенности междоузлий во всем объеме кристалла. Исследования показали также наличие „эффекта памяти“, проявляющегося как сохранение низкоомного состояния в течение длительного времени после выключения поля. Для кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlInTe}_2$  это время составляло более 48 ч.

### 3. Заключение

Таким образом, полученные результаты показывают, что в кристаллах  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlInTe}_2$  при температурах  $T_{\text{cr}}^{\parallel} = 391$  К,  $T_{\text{cr}}^{\perp} = 388$  К и  $T_{\text{cr}}^{\parallel} = 388$  К,  $T_{\text{cr}}^{\perp} = 333$  К соответственно преобладает электронная составляющая в проводимости. С дальнейшим ростом температуры (выше  $T_{\text{cr}}$ ) наблюдается скачкообразный рост проводимости, что связывается с ростом ионной составляющей, обусловленной разупорядочением катионной подрешетки  $\text{Pb}^{2+}$ . В указанной области температур ионная проводимость кристалла преобладает над электронной составляющей. Исследования электропроводности кристаллов  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlInTe}_2$  от напряженности приложенного электрического поля  $E$ , указывают на возможность возникновения при определенном значении критического электрического поля  $E_{\text{cr}}$  скачкообразного разупорядоче-

ния ионной подрешетки  $\text{Pb}^{2+}$ , которое сопровождается скачкообразным изменением проводимости.

Подчеркнем, что описанный эффект индуцированного полем скачкообразного разупорядочения дает возможность в принципе реализовать суперионное состояние в кристаллах  $\text{TlInSe}_2$  и  $\text{TlInTe}_2$  при достаточно удобных с прикладной точки зрения температурах, что открывает интересные возможности его практического использования (варисторный эффект).

### 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] Л.С. Парфеньев, А.И. Шельх, И.А. Смирнов, А.В. Прокофьев, В. Ассмус. ФТТ, **46**, 998 (2004).
- [5] N. Mamedov, K. Wakita, S. Akita, Y. Nakayama. Jpn. J. Appl. Phys., **44** (1B), 709 (2005).
- [6] A.M. Panich and R.M. Sardarly. *Physical Properties of the Low-Dimensional  $A^3B^6$  and  $A^3B^3C_2^6$  Compounds* (Nova Science Publishers, Inc., N.Y., 2010).
- [7] K.K. Mamedov, A.M. Abdullaev, E.M. Kerimova. Phys. Status Solidi A, **94**, 115 (1986).
- [8] O.Z. Alekperov, M.A. Aljanov, E.M. Kerimova. Turk. J. Phys., **22**, 1053 (1998).
- [9] К.Р. Аллахвердиев, Ф.М. Салаев, Ф.А. Микаилов, Т.С. Мамедов. ФТТ, **34**, 3615 (1992).
- [10] М.А. Алджанов, К.К. Мамедов. ФТТ, **27**, 3114 (1985).
- [11] Е.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев, С.А. Алиев. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **19**, 374 (1983).
- [12] A.M. Panich. J. Phys.: Condens. Matter, **20**, 293202 (2008).
- [13] M.P. Haniias, J.A. Kalomirois, Ch. Karakotsou, A.N. Anagnostopoulos, J. Spyridelis. Phys. Rev. B, **49** (24), 16994 (1994).
- [14] C. Karakotsou, A.N. Anagnostopoulos. Physica D, **93**, 157 (1996).
- [15] O. Watzke, T. Schneider, W. Martienssen. Chaos, Solitons and Fractals, **11**, 1163 (2000).
- [16] Ф.Н. Абдуллаев, Т.Г. Керимова, Н.А. Абдуллаев. ФТТ, **47** (7), 1180 (2005).
- [17] R.S. Madatov, A.I. Nadzhafov, T.B. Tagiev, M.N. Gazanfarov. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, **46** (5), 497 (2010) [Электронная обработка материалов (Кишинев), № 5, 115 (2010)].
- [18] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов, Ф.Т. Салманов, Г.Р. Сафарова. ФТП, **44**, 610 (2010).
- [19] R.M. Sardarly, O.A. Samedov, A.P. Abdullaev, F.T. Salmanov, A. Urbanovich, F. Garet, J.-L. Coutaz. *Abstracts 17th Intern. Conf. on Ternary and Multinary Compounds* (Baku, Azerbaijan, 2010) p. 79.
- [20] В.И. Валюкенас, А.С. Орлюкас, А.П. Сакалас, В.А. Миколайтис. ФТТ, **21**, 2449 (1979).
- [21] Ю.И. Харкац. ФТТ, **23**, 2190 (1981).

Редактор Л.В. Шаронова

## Superionic conductivity, switching and memory effects in $\text{TlInSe}_2$ and $\text{TlInTe}_2$ crystals

*R.M. Sardarli, O.A. Samedov, A.P. Abdullayev,  
F.T. Salmanov, O.Z. Alekperov\*, E.K. Huseynov\*,  
N.A. Aliyeva\**

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

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

**Abstract** Temperature dependences of conductivity  $\sigma(T)$ , switching effect and storage in one-dimensional  $\text{TlInSe}_2$  and  $\text{TlInTe}_2$  crystals are investigated. Above the temperature of 333 K superionic conductivity is observed. The offered mechanism of ionic conductivity is connected with diffusion of  $\text{Tl}^+$  ions on vacancies in sublattice thallium between nanochains (nanorods)  $(\text{In}^{3+}\text{Te}_2^{2-})^-$  and  $(\text{In}^{3+}\text{Se}_2^{2-})^-$ . The S-type switching and memory effects, a negative differential resistance region in  $\text{TlInSe}_2$  and  $\text{TlInTe}_2$  crystals are investigated. Self-excited voltage oscillations in the region of negative differential resistance occurred. The assumption, that effect of switching and voltage oscillations were connected with transition of crystals in the superionic state, accompanied by „fusion“ Tl sublattice. The effect of transition of  $\text{TlInSe}_2$  and  $\text{TlInTe}_2$  crystals in the superionic state under electric field is found out.