08,03

# Точечные дефекты висмута в кристаллах TllnTe<sub>2</sub>, электрофизические и диэлектрические свойства твердых растворов

© А.И. Наджафов  $^{1}$ , Р.С. Мадатов  $^{2}$ , К.Г. Халилова  $^{1}$ , Г.М. Искендерова  $^{1}$ 

Баку, Азербайджан

Баку, Азербайджан

Поступила в Редакцию 1 марта 2022 г. В окончательной редакции 1 марта 2022 г. Принята к публикации 10 марта 2022 г.

Комплексными методами физико-химического анализа была исследована фазовая диаграмма  $TIInTe_2-Bi$  в концентрационной области 0-10 at.% Bi, установлена растворимость висмута в  $TIInTe_2$  в количестве 5.0 at.% при комнатной температуре. Проведены исследования электрофизических и диэлектрических свойств  $TIInTe_2$  в  $TIInTe_3$  в  $TIInTe_3$  в  $TIInTe_4$  в  $TIInTe_5$  в количестве  $TIInTe_5$  в  $TIInTe_5$ 

На примере состава (TIInTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>, где x=0.05 показано, что примеси висмута повышают значение проводимости в направлении (001), приводят к изменению типа проводимости кристалла TIInTe<sub>2</sub> с дырочной на электронную, сильно повышают значение электрической анизотропии кристалла TIInTe<sub>2</sub>  $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$  более, чем в  $10^3$  раз.

Наблюдается также влияние примесей висмута на диэлектрические свойства кристаллов TllnTe<sub>2</sub>. Примеси висмута образуют барьеры на пути движения ионов таллия и повышают температуру фазового перехода в ионно-проводящую фазу (Ti): в кристаллографическом направлении [001] — на 69 K, а в направлении [110] — на 87 K

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, физико-химический анализ, примесь, тип проводимости, электропроводность, диэлектрическая проницаемость.

DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52566.302

#### 1. Введение

Полупроводниковое соединение TIInTe<sub>2</sub> принадлежит к классу соединений группы  $A^3B^3C_2^6$  (где A — TI; B — Ga, In; C — S, Se, Te) с цепочечной структурой, кристаллизуются в тетрагональной сингонии в структурном типе TISe [1] и имеет кристаллографические параметры: a=8.075 Å, c=7.181 Å,  $d_r=7.196$  g/cm<sup>3</sup>, Z=4.

Проводимые в последние годы исследования показали перспективность применения этих соединений в различных областях техники. В частности, на их основе созданы высокочувствительные тензометрические датчики гидростатического давления [2], пироэлектрические приемники излучения, функционирующие в широком интервале температур [3] и т. д. Наблюдаемый в литературе [4–5] повышенный интерес к исследованию твердых растворов на основе  $A^3B^3C_2^6$  связан с перспективами применения этих материалов.

Интерес к исследованиям этих кристаллов обусловлен также в связи с обнаружением в них ионной проводимости при температурах, близких к комнатной [6–9]. В работах [6–9] были проведены исследования ионной проводимости в кристаллах TlGaTe<sub>2</sub> и TlInTe<sub>2</sub> в широком интервале температур 80—700 К. Было показано, что в кристаллах TlGaTe<sub>2</sub> и TlInTe<sub>2</sub> при температурах ниже 300 К преобладает электронная составляющая проводи-

мости, с дальнейшим ростом температуры (выше  $300\,\mathrm{K}$ ) наблюдается скачкообразный рост проводимости, связанной с ростом ионной составляющей и обусловленной разупорядочением катионной подрешетки  $\mathrm{Tl}^+$ .

Структуру кристаллов TIInTe<sub>2</sub> можно представить как две подсистемы: отрицательно заряженную индиевую подсистему  $(In^{3+}Te_2^{\hat{2}-})$ , расположенную параллельно кристаллографической оси с и образующую цепочки, и расположенную между цепочками неустойчивую таллиевую подсистему. Причиной неустойчивости таллиевой подрешетки является слабая связь Tl-Te, которая по данным [10] примерно в два раза слабее, чем связь In-Te. Ионы  $Tl^+$  в кристаллах  $TlGaTe_2$ и TIInTe<sub>2</sub> расположены внутри томсоновских кубов, связи Tl<sup>+</sup>-Те носят ионно-ковалентный характер и имеют низкие значения энергии связи. Ионы таллия в структуре TlGaTe<sub>2</sub> и TlInTe<sub>2</sub> расположены таким образом, что между ними в структуре имеются октаэдрические пустоты. В работе [11] комплексными методами физико-химического анализа исследованы сплавы системы TlGaTe<sub>2</sub>-Те и TlInTe<sub>2</sub>-Те, в которых обнаружена область растворимости теллура, доходящая до 5.0 at.%. На монокристаллических образцах изучены температурные зависимости параметров решетки и электропроводности  $\sigma(T)$  TlInTe<sub>2</sub> и TlInTe<sub>2.04</sub>. Показано, что кристаллы TlInTe<sub>2.04</sub> осуществляют фазовый переход в

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Институт физики НАН Азербайджана АZ 1143,

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Институт радиационных проблем НАН Азербайджана АZ 1143,

<sup>¶</sup> E-mail: xelilova\_kemale79@mail.ru

суперионную фазу при температуре 498 К. Предположено, что сверхстехиометрические количества атомов теллура в кристаллах  $TIInTe_{2.04}$ , внедряясь в решетку, образуют твердые растворы внедрения и создают дополнительные препятствия на пути движения ионов  $TI^+$  в кристаллографическом направлении [001], повышая по сравнению с исходными кристаллами температуру перехода в суперионное состояние.

Наши исследования показали, что созданием заранее запланированных точечных дефектов в структуре  $TIInTe_2$  можно изменить ряд физических свойств, таких как тип проводимости, значения удельной проводимости и диэлектрической проницаемости и т.д.

Размещением определенных атомов в октаэдрических пустотах между атомами таллия в элементарной ячейке  $TIInTe_2$  в виде твердых растворов внедрения можно управлять также температурой фазового перехода крикристалла в ионно-проводящую фазу  $(T_i)$ , смещая  $T_i$  в том или ином направлении.

Выбор вида атомов внедрения в структуру необходимо осуществлять исходя из их химической активности, значения ионного радиуса, координационного числа. Химическая активность выбранного атома не должна превышать химическую активность материнских атомов, в противном случае, может происходить восстановление собственных атомов. При этом, значение ионного радиуса и координационного числа внедряемого иона должны позволять, не деформируя решетку, размещаться ему в выбранном полиэдре.

В электрохимическом ряду активности металлов Ві находится за водородом и уступает таллию и индию, в трехвалентном состоянии его ионный радиус имеет значение 1.2 Å. Ионы висмута могут занимать позиции с координационным числом 5, 6 и 8 [12]. Таким образом, по предварительной оценке, атомы висмута могут размещаться в пустых октаэдрах между атомами таллия.

В настоящей работе для определения растворимости висмута в кристаллах  $TIInTe_2$  методами физикохимического анализа была исследована фазовая диаграмма  $TIInTe_2$ —Ві в концентрационной области 0-10 at.% Ві и проведены исследования электрофизических и диэлектрических свойств твердых растворов ( $TIInTe_2$ )<sub>1-x</sub> $Bi_x$ .

## 2. Методика экспериментов

Сплавы системы  $TIInTe_2$ —Ві были синтезированы с интервалом концентрации 1.0 at.% в вакуумированных кварцевых сосудах Степанова с использованием метода прямого однотемпературного синтеза. В качестве исходных компонентов использовались поликристаллический  $TIInTe_2$  и висмут. Температуру в печи поднимали до  $T=1150\,\mathrm{K}$  со скоростью  $\sim 150\,\mathrm{K/h}$ , выдерживали при этой температуре в течение  $2\,\mathrm{h}$ , после чего охлаждали печь до комнатной температуры со скоростью  $\sim 100\,\mathrm{K/h}$ . Для снижения вероятности образования пор

кристаллизация сплавов осуществлялась с применением вибрации частотой 50 Hz. Затем для гомогенизации сплавы отжигали при  $T=470\pm5\,\mathrm{K}$  в течение двух недель до наступления равновесного состояния, устанавливаемого рентгенофазовым анализом. Чистота элементов, использованных в экспериментах, составляла 99. 999% основного вещества.

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

ДТА был проведен на низкочастотном термографическом регистраторе HTP-75 в интервале температур  $293-1080\,\mathrm{K}$ , снимались кривые нагрева и охлаждения. Погрешность измерения температуры не превышала  $\pm 1\,\mathrm{K}$ . 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  $293-600\,\mathrm{K}$  в атмосфере аргона.

Рентгенофазовый анализ сплавов системы был проведен на тщательно растертых порошках сплавов после вакуумного гомогенизирующего отжига. Дифрактограммы исследуемых сплавов исследовались на установке "XRD D8 ADVANCE" с использованием  $\text{Cu}K_{\alpha}$  излучения в интервале углов  $4 < \theta < 35^{\circ}$  при постоянном режиме съемки (ток 40 mA, напряжение на трубке 40 kV). Погрешность при определении параметров составляла  $\pm 0.001\,\text{Å}$ .

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

Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3 [13] на шлифованных и полированных образцах при нагрузке  $20\,\mathrm{g}$ . Время погружения нагрузки составляло  $10-12\,\mathrm{s}$ .

Удельный вес исследуемых образцов измерялся пикнометрическим методом [14]. Для этого использовались пикнометры с объемами 5 cm $^3$ . В качестве наполнителя использовался толуол марки "чда". ВАХ образцов измерялась по стандартной методике, описанной в [15]. Значение удельного сопротивления вычислялись из зависимостей ВАХ при комнатной температуре. Образцы кристаллов  $TIInTe_2$  и  $(TIInTe_2)_{1-x}Bi_x$  обладали светочувствительностью в фоторезистивном режиме, поэтому зависимости ВАХ снимались в темноте.

Температурную зависимость электропроводности и диэлектрической проницаемости образцов монокристаллов исследовали на частоте 100 kHz в интервале температур 300—600 К. Исследования проводились цифровым измерителем иммитанса марки Е7-25М в двух кристаллографических направлениях [001] и [110]. В качестве электрических контактов использовалась серебряная паста. Напряженность приложенного к кристаллам элек-

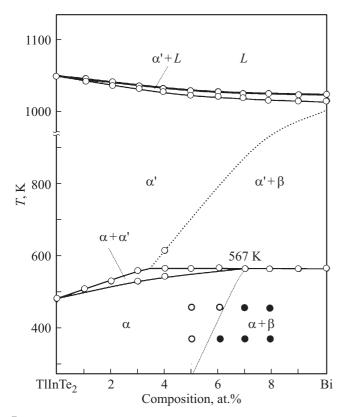
трического поля соответствовала омической области вольт-амперной характеристики и не превышала 1 V.

## 3. Результаты и их обсуждение

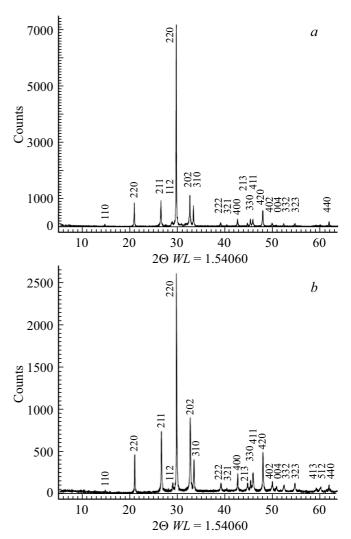
Построенный на основе результатов ДТА, РФА и МСА фрагмент фазовой диаграммы системы  $TIInTe_2-Bi$  со стороны тройного соединения  $TIInTe_2$ , приведен на рис. 1. Как видно из рис. 1, на основе тройного соединения  $TIInTe_2$  существует область растворимости висмута в количестве 5.0 at.%. Согласно результатам МСА сплавы системы  $TIInTe_2-Bi$  с концентрацией 1.0-5.0 at.% Ві являются однофазными, имеют полосчатую микроструктуру и представляют собой  $\alpha$ -твердые растворы  $(TIInTe_2)_{1-x}Bi_x$ . Несмотря на применение вибрации при кристаллизации сплавов, они были пористыми. Следы второй фазы были обнаружены в сплавах с концентрацией Ві выше 6.0 at.%.

Для определения линии сольвуса в системе сплавы с концентрациями 5.0—9.0 at.% Те были отожжены при температурах 375 и 450 К в течение двух недель, затем были закалены. Линии сольвуса в диаграммах были построены по результатам МСА закаленных сплавов.

На кривых нагрева в термограммах сплавов с концентрацией 3.0-10.0 at.% Ві был обнаружен наблюдаемый в



**Рис. 1.** Фрагмент фазовой диаграммы  $TIInTe_2$ —Ві в области концентраций 0-10.0 at.% Ві. На участке концентраций 5.0-8.0 at.% Ві однофазные состояния сплавов отмечены белыми кружками, двухфазные — черными.



**Рис. 2.** Дифрактограммы порошков кристаллов: a — TlInTe<sub>2</sub>, b — (TlInTe<sub>2</sub>)<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.05</sub>.

твердой фазе эндотермический эффект при температуре  $576\pm1\,\mathrm{K}$ . Причем, для сплавов системы  $TIInTe_2-Bi$  с концентрацией 3.0-10.0 at.% Bi этот эффект имел практически одинаковую температуру. На кривых охлаждения этот эффект наблюдался в виде экзотермического эффекта, смещенного вниз по температурной шкале на 3-5 градусов.

Процесс, протекающий в сплавах системы  $TIInTe_2-Bi$  при температуре 567 K, может быть интерпретирован как перитектоидное превращение  $\alpha$ -твердого раствора:  $\alpha \leftrightarrow \alpha' + \beta$ .

РФА сплавов системы проведен на растертых порошках с концентрациями 3.0, 4.0 и 5.0 at.% Ві после вакуумного гомогенизирующего отжига при температуре  $770 \pm 5 \, \mathrm{K}$  в течение двух недель.

Результаты РФА показали, что с повышением концентрации Ві в составе  $\alpha$ -твердых растворов значения параметров элементарной ячейки меняются незначительно (рис. 2). Для сплава твердого раствора с содержанием

Состав образца	Кристаллографическое направление измерений	Значение удельного сопротивления $ ho,~\Omega\cdot {\rm cm}$	Энергия активации $E_a$ , eV	Величина электрической анизотропии $ ho_\perp/ ho_\parallel$	Тип проводимости
TlInTe <sub>2</sub>	[001] (  )	795	0.6	97.3	p
TlInTe <sub>2</sub>	[110] (⊥)	$77.35 \cdot 10^3$	0.4		
$(TIInTe_2)_{1-x}Bi_x$ , где $x=0.05$	[001] (  )	0.83	_	$7.668 \cdot 10^{5}$	n
$(TIInTe_2)_{1-x}Bi_x$ , где $x=0.05$	[110] (⊥)	$636.4 \cdot 10^3$	0.5		

Значения удельного сопротивления, типа проводимости, энергий активации и величин электрической анизотропии образцов кристаллов  $TIInTe_2$  и  $(TIInTe_2)_{1-x}Bi_x$ , где x=0.05

5.0 at.% Ві параметры элементарной ячейки, рассчитанные по рефлексам с индексами 004,006 и 400,600 составляют: a=8.481 Å, c=7.192 Å. Как видно, значение параметра элементарной ячейки a уменьшилась на 0.013 Å, а параметр c наоборот увеличился на 0.011 Å.

Измерения пикнометрической плотности образцов показали незначительное увеличение значения удельного веса (0.1%) для сплава  $(TIInTe_2)_{0.95}Bi_{0.05}$ .

Значения микротвердости сплавов определены на сплавах с концентрациями висмута 0, 1.0, 3.0 и 5.0 at.% Ві. Наблюдается повышение значения микротвердости на сплавах с  $100 \, \mathrm{kgf/mm^2}$  для  $\mathrm{TIInTe_2}$  до  $114 \, \mathrm{kgf/mm^2}$  для ( $\mathrm{TIInTe_2})_{1-x} \mathrm{Bi}_x$ , где x=0.05.

Для исследования влияния висмута на электрофизические и диэлектрические свойства твердых растворов ( $TIInTe_2$ )<sub>1-x</sub> $Bi_x$  сплав с концентрацией 5.0 at.% Ві был выращен в виде монокристалла методом направленной кристаллизации и отожжен при температуре 670 К в течение 2-х недель.

Затем полученный монокристалл был сколот по оси c на призмы высотой 5-7 mm для измерений электрофизических свойств, и на кристаллографические поверхности (001) и (110) были нанесены контакты серебряной пастой. На образцах кристаллов были определены значение удельного сопротивления  $(\rho)$ , определен тип проводимости, исследованы вольт-амперные характеристики (BAX) и температурные зависимости проводимости  $\sigma(T)$  в диапазоне  $100-370\,\mathrm{K}$ , определены значение энергии активации  $(E_a)$ .

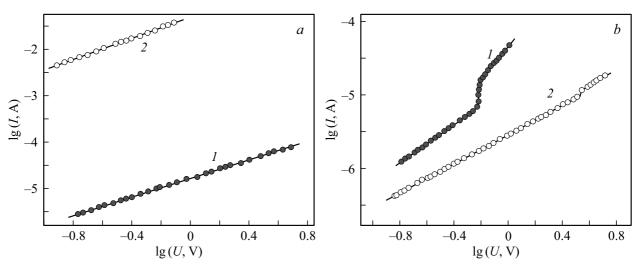
В таблице показаны результаты исследований удельного сопротивления, типа проводимости, значение энергии активации и величина электрической анизотропии образцов кристаллов  $(TIInTe_2)_{1-x}Bi_x$ , где x=0.05. Для сравнения там же показаны одноименные физические характеристики образцов монокристаллического  $TIInTe_2$ . Как видно из таблицы, электрофизические свойства и показатели образцов монокристалла  $(TIInTe_2)_{0.95}Bi_{0.05}$  сильно отличаются от одноименных показателей монокристалла  $TIInTe_2$ . В отличие от образцов  $TIInTe_2$ , кристаллы  $(TIInTe_2)_{1-x}Bi_x$  обладают n-типом проводимости. Сильное отличие наблюдается также в значениях удельной проводимости сравниваемых кристаллов. Например, в кристаллографическом направлении [001] значение  $\rho$ 

образцов (TlInTe<sub>2</sub>)<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.05</sub>  $\sim$  в  $10^3$  раза отличается от значения  $\rho$  TlInTe<sub>2</sub>. Таким образом легирование висмутом сильно понизило значение  $\rho$  в направлении цепочек. А в направлении [110], наоборот, значение удельного сопротивления образцов ( $TIInTe_2$ )<sub>1-x</sub> $Bi_x$  повысилось ~ в 8 раз. В результате легирования сильно изменилась анизотропия электропроводности кристаллов, как правило, для монокристаллов TlInTe2 она не превышает значения  $10^2$ , тогда как для (TlInTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>, где x = 0.05, она составляет  $\sim 7.7 \cdot 10^5$ . Для исследования перераспределения висмута по длине выращенного монокристалла значения удельного сопротивления были измерены в трех образцах, выбранных по длине слитка. Результаты показали, что по длине слитка имеются флуктуации значений удельного сопротивления, не превышающие  $\sim$  5%. Поэтому в таблице показаны усредненные значения удельного сопротивления кристаллов  $(TIInTe_2)_{1-x}Bi_x$ , где x = 0.05, определенные в направле-

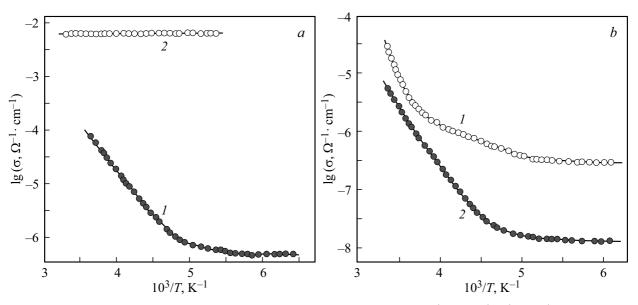
На рис. 3, a, b представлены вольтамперные характеристики (BAX) образцов  $TIInTe_2$  и  $(TIInTe_2)_{1-x}Bi_x$ , где x=0.05 в двух геометриях эксперимента, снятые при температуре  $300\,\mathrm{K}$ .

На ВАХ ТІІпТе2 (рис. 3,a, кривая I), снятой в направлении [001], выявляется омический участок ( $J\sim U$ ), а в направлении [110] (рис. 3,b, кривая I) область более резкого роста напряжения ( $J\sim U^n,\,n>1$ ) при напряженности поля  $12.0\,\mathrm{V/cm}$ . Линейный участок наблюдается в области полей  $1.0-11.5\,\mathrm{V/cm}$ , квадратичная область наблюдается в интервале полей  $11.5-13.0\,\mathrm{V/cm}$ . На ВАХ кристаллов ( $\mathrm{TIInTe}_2$ ) $_{1-x}\mathrm{Bi}_x$  (рис. 3,a, кривая 2) в направлении [001] выявляются омический участок ( $J\sim U$ ) до значений напряженности поля  $0-0.68\,\mathrm{V/cm}$ , а в направлении [110] (рис. 3,b, кривая 3) область более резкого роста напряжения ( $J\sim U^n,\,n>1$ ) при напряженности поля в интервале  $0-32.5\,\mathrm{V/cm}$ . К сожалению, из-за нагрева образца измерить ВАХ при более высоких напряженностях электрического поля не удалось.

На рис. 4, a и b в кристаллографических направлениях [001] и [110] соответственно, показаны кривые температурной зависимости удельной проводимости  $\sigma(T)$  образцов TlInTe<sub>2</sub> и (TlInTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>, где x=0.05.



**Рис. 3.** Вольт-амперные характеристики образцов кристаллов. a: I —  $TIInTe_2$  (00I), 2 — ( $TIInTe_2$ )<sub>0.95</sub> $Bi_{0.05}$  (00I); b: I —  $TIInTe_2$  (110), 2 — ( $TIInTe_2$ )<sub>0.95</sub> $Bi_{0.05}$  (110).



**Рис. 4.** Кривые температурной зависимости удельной проводимости образцов  $TIInTe_2$  (кривые I) и  $(TIInTe_2)_{1-x}Bi_x$ , где x=0.05: (кривые 2) в разных кристаллографических направлениях: a — [001] и b — [110].

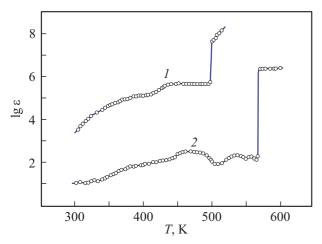
Из кривых  $\sigma(T)$  кристаллов TllnTe2 определены энергии активации  $E_a$ , которые имеют значение в кристаллографическом направлении (001) 0.6 eV, а в направлении (110) — 0.4 eV. На кривой I (рис. 4, b) в области температур  $180-270\,\mathrm{K}$  наблюдается область примесной проводимости, возможно обусловленной дефектами структуры.

Для (TIInTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>, где x=0.05, в кристаллографическом направлении [001] зависимость  $\sigma(T)$  в интервале температур 165—307 К имеет линейный характер (рис. 4, a, кривая 2) и не зависить от температуры. Возможно это связано со множеством близколежащих по энергии уровнями дефектов, образованных в результате легирования кристалла висмутом.

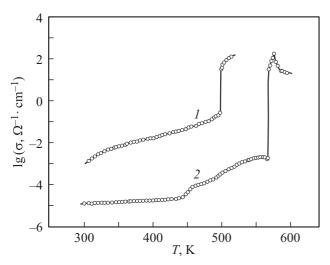
В этих образцах в направлении [110], по-видимому, в результате легирования значение удельной проводимости кристалла уменьшилось почти на порядок и значение  $E_a$  составило 0.5 eV. Снижение значения удельной проводимости кристалла вероятно обусловлено компенсацией акцепторных и образованием донорных уровней, при этом кристалл меняет тип проводимости.

Для определения влияния примесей висмута на диэлектрические свойства кристаллов  $TIInTe_2$  были также исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  в интервале температур  $300-650\,\mathrm{K}$  в кристаллографическом направлении (001).

На рис. 5 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  кристаллов  $TIInTe_2$ 



**Рис. 5.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов  $TIInTe_2$  (*I*) и  $(TIInTe_2)_{1-x}Bi_x$  (*2*), где x=0.05 в кристаллографическом направлении [001] при частоте  $100\,\mathrm{kHz}$ .



**Рис. 6.** Температурная зависимость удельной проводимости кристаллов  $TIInTe_2$  (1) и ( $TIInTe_2$ )<sub>1-x</sub> $Bi_x$  (2) где x=0.05 в кристаллографическом направлении [001] при частоте 100 kHz.

(кривая I) и (TIInTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> (кривая 2), где x=0.05. Как видно из рис. 5 (кривая I), в кристалле TIInTe<sub>2</sub> выше температуры  $300\,\mathrm{K}$  наблюдается рост значений диэлектрической проницаемости, а при температуре  $498\,\mathrm{K}$  происходит скачок значений  $\varepsilon$  на два порядка, и кристалл переходит в ионно-проводящее состояние. На рис. 5 на кривой 2 показана зависимость  $\varepsilon(T)$  образца (TIInTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>, где x=0.05. В сравнении с кривой I выше  $300\,\mathrm{K}$  наблюдаются меньшие почти на порядок значения  $\varepsilon$ . На кривой  $\varepsilon(T)$  имеется два максимума, плавный максимум в интервале  $450-500\,\mathrm{K}$ , где наблюдается повышение значений  $\varepsilon$  почти на порядок и резкий скачок значений  $\varepsilon$  на четыре порядка при температуре  $567\,\mathrm{K}$ . Очевидно, что легирование TIInTe<sub>2</sub> висмутом

влияет на температуру фазового перехода кристалла в ионно-проводящую фазу  $(T_i)$  повышая ее на  $69 \, \mathrm{K}$ .

На кривых температурной зависимости проводимости исследуемых образцов (рис. 6) при соответствующих температурах наблюдаются аномалии проводимости: для  $TIInTe_2$  скачкообразный рост более чем на два порядка (рис. 6, кривая I), и более чем на четыре порядка для  $(TIInTe_2)_{1-x}Bi_x$ , где x=0.05 (рис. 6, кривая 2).

Отметим, что аномалии на кривых  $\varepsilon(T)$  и  $\sigma(T)$  наблюдаются и в кристаллографическом направлении (I10) в образцах обоих составов. Для кристаллов  $\mathrm{TIInTe_2}$  она происходит при  $485\,\mathrm{K}$ , а для ( $\mathrm{TIInTe_2})_{1-x}\mathrm{Bi}_x$ , где x=0.05, при  $572\,\mathrm{K}$ . Сравнивая значения  $T_i$  в направлениях [001] и [110], можно обнаружить, что легирование висмутом сильно влияет на диэлектрические свойства в обоих исследуемых кристаллографических направлениях, повышая  $T_i$  в направлении [001] на  $69\,\mathrm{K}$ , а в направлении [110] — на  $87\,\mathrm{K}$ .

#### 4. Заключение

Таким образом, физико-химическими исследованиями сплавов системы  $TIInTe_2$ —Ві в интервале концентраций 0-10 at.% Ві установлена растворимость висмута в  $TIInTe_2$  в количестве 5.0 at.% при комнатной температуре.

Установлено, что в твердых растворах (TlInTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Ві $_x$  наблюдается незначительное увеличение значений плотности и микротвердости — с  $100\,\mathrm{kgf/mm^2}$  для TlInTe<sub>2</sub> до  $114\,\mathrm{kgf/mm^2}$  для (TlInTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Ві $_x$ , где  $_x=0.05$ .

Результаты РФА показали, что с повышением концентрации Ві в составе  $\alpha$ -твердых растворов значения параметров элементарной ячейки меняются незначительно.

На примере состава (TIInTe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>, где x=0.05 показано, что примеси висмута повышают значение проводимости в направлении [001], приводят к изменению типа проводимости кристалла TIInTe<sub>2</sub> с дырочной на электронную, сильно повышают значение электрической анизотропии кристалла TIInTe<sub>2</sub>  $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$  более чем в  $10^3$  раз (см. таблицу).

Наблюдается также влияние примесей висмута на диэлектрические свойства кристаллов  $TIInTe_2$ , при этом, образуя барьеры на пути движения ионов таллия, примеси висмута повышают температуру фазового перехода в ионно-проводящую фазу  $(T_i)$ : в кристаллографическом направлении [001], на  $69\,\mathrm{K}$ , а в направлении [110] — на  $87\,\mathrm{K}$ .

Установлено, что атомы висмута, внедряясь в решетку  $TIInTe_2$ , образуют твердые растворы внедрения, занимая октаэдрические пустоты между атомами таллия в кристаллографическом направлении [001] (z=0.5).

Полученные результаты имеют практическое значение и могут быть использованы для разработки ионных проводников с управляемыми свойствами и сильно анизотропных материалов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

## Список литературы

- D. Muller, G. Eulenberger, H. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. 398, 207 (1973).
- [2] Э.Ю. Салаев, К.Р. Аллахвердиев, Ш.Г. Гасымов, Т.Г. Мамедов. Авт. св-во СССР № 1182291 (1984).
- [3] И.Г. Исмаилзаде, О.А. Самедов, Н.А. Эюбова, И.М. Алиев, М.С. Гаджиев, О.А. Амиров. Патент № 4045089, 31 (1986).
- [4] G. Ding, J. He, Z. Cheng, X. Wang, S. Li. J. Mater. Chem. 6, 13269 (2018).
- [5] I. Yucel, S. Çakmak. Süleyman Demirel University Faculty of Arts and Science. J. Sci., 12, 30 (2017).
- [6] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Э.К. Гусейнов, Ф.Т. Салманов, Н.А. Алиева, Р.Ш. Агаева. ФТП 47, 696 (2013).
- [7] O.Z. Alekperov, A.I. Najafov, E. Nakhmedov, O.A. Samedov, N.A. Aliyeva, G. Jafarova. J. Appl. Phys. 123, 135701-9 (2018).
- [8] O.Z. Alekperov, E. Nakhmedov, A. Najafov, O. Samedov, Kh. Nadirova, V. Gasymov, G.R. Mahmudova. J. Phys. D 53, 035103 (2020).
- [9] Р.М. Сардарлы, О.А. Самедов, А.П. Абдуллаев, Ф.Т. Салманов, О.З. Алекперов, Э.К. Гусейнов, Н.А. Алиева. ФТП **11**, 1441 (2011).
- [10] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. Наука, М. (1975) 219 с.
- [11] А.И. Наджафов, Н.А. Алиева, К.Г. Халилова. ФТТ 9, 1656 (2018).
- [12] М.П. Шаскольская. Кристаллография. Высш. шк., М. (1984). 376 с.
- [13] Н.С. Герасимова, Ю.Г. Головачева, Л.А. Московских. Определение микротвердости. КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга (2017) 27 с.
- [14] Г.А. Ильинский. Определение плотности минералов. Недра, Л. (1975). 119 с.
- [15] В.Ф. Лысов. Практикум по физике полупроводников. Просвещение, М. (1976). 207 с.

Редактор Ю.Э. Китаев