

03

Радиационно-стимулированный фазовый переход в суперионное состояние кристалла TlSe

© Р.М. Сардарлы¹, Н.А. Алиева¹, Ф.Т. Салманов¹, С.М. Гахраманова¹, Р.Н. Мехтиева¹, Р.Ш. Агаева²

¹ Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, AZ1143 Баку, Азербайджан

² Мингечаурский государственный университет, Мингечаур, Азербайджан

E-mail: sardarli@yahoo.com

Поступила в Редакцию 8 июля 2022 г.

В окончательной редакции 8 июля 2022 г.

Принята к публикации 27 июля 2022 г.

Исследованы температурно-частотные зависимости: электрической проводимости ($\sigma(\mu, T)$), действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ($\epsilon'(v, T)$) и ($\epsilon''(v, T)$), комплексный импеданс соединения TlSe при воздействии различных доз гамма радиации. Исследован процесс возникновения концентрационной поляризации на границе ионный проводник блокирующий контакт. Установлен температурно-частотно-дозовый интервал возникновения ионной проводимости, импеданса Варбурга и обнаружен, радиационно стимулированный фазовый переход в суперионное состояние кристалла TlSe.

Ключевые слова: комплексный импеданс, блокирующий контакт, ионной проводимости.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53640.428

1. Введение

Воздействие радиационного излучения на твердые тела приводит к изменению их структурно-фазовых состояний и физических свойств. В основе радиационно-стимулированных методов обработки материалов лежит управляемое изменение электрофизических свойств, путем создания в них структурных дефектов, меняющих энергетический спектр материала создание новых фаз. В настоящее время основное внимание уделяется физической природе радиационных-стимулированных модификаций свойств соединений и создание новых структур.

Разработка современных материалов для создания ионистов, ионных проводников, миниаккумуляторов, топливных элементов и других устройств, работа которых основана на особенностях проводимости твердых электролитов (суперионных проводников), зависит от поиска новых соединений, которые имеют соответствующий электронный и фононный спектр, а также соответствующую структуру.

Характерными особенностями суперионных кристаллов являются: наличие подвижных ионов в кристалле, которых должно быть больше, чем соответствующих кристаллографических позиций; слабая энергия разупорядочения ионов по позициям; существование связанной сетки каналов проводимости.

Соединение TlSe кристаллизуется в объемно-центрированной цепочечной структуре, симметрии D_{4h}^{18} ($I4/mcm$). Отличительной особенностью этой структуры является нахождение атомов таллия в двух разных валентных состояниях Tl^+ и Tl^{3+} и, соответственно в двух различных кристаллографических положениях, ионы Tl^{3+} и их ближайшее тетраэдрическое окружение, ко-

торое состоит из четырех ионов Se^{2-} , образуют отрицательно заряженные цепи $Se_2^{2-} - Tl^{3+} - Se_2^{2-}$ направленные вдоль тетрагональной оси. Одновалентные ионы Tl^{1+} находятся между четырьмя цепочками и при этом имеют октаэдрическое окружение из восьми ионов Se^{2-} [1]. Фрагменты этих цепочек связаны между собой ионами Tl^{1+} , поэтому формулу соединения можно выразить в виде $Tl^+[Tl^{3+}Se_2^{2-}]$. Цепочки связаны между собой слабой ван-дер-вальсовой связью ионами Tl^{1+} (рис. 1).

В настоящей работе приводятся результаты исследований температурно-частотной зависимости ионной про-

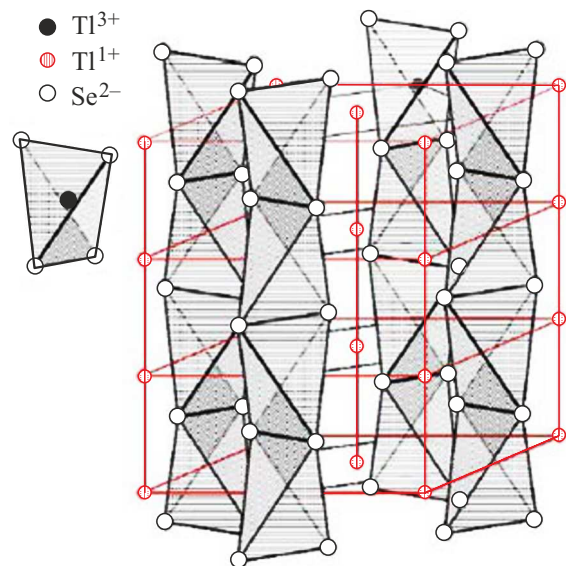


Рис. 1. Кристаллическая структура TlSe.

водимости и импеданса кристалла TlSe при воздействии различных доз γ -радиации.

2. Методика эксперимента

Синтез соединения TlSe проведен прямым сплавлением высокочистых исходных компонентов в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) и запаянных кварцевых ампулах. Монокристаллы выращивались вертикальным методом Бриджмена. В синтезе использовали высокочистые элементарные компоненты производства Evochem Advanced Materials GmbH (чистота не менее 99.99). Учитывая высокое давление паров селена при температуре плавления, синтез соединения проводили в двузонном режиме. После синтеза образец проходил процедуру отжига при температуре 400 К. Синтезированные образцы идентифицировали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенофазового анализа (РФА).

Монокристаллы выращивались вертикальным методом Бриджмена. Для измерений температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и электропроводности материалов TlSe были изготовлены конденсаторы, диэлектриком в которых служили пластинки исследуемых материалов. Обкладки конденсаторов были получены нанесением серебряной токопроводящей пасты на поверхности пластинок. Исследования комплексной диэлектрической проницаемости ($\epsilon^* = \epsilon' + \epsilon''$) и электропроводности проводились цифровым измерителем иммитанса E7-25 на частотах 20– 10^6 Hz в интервале температур 100–450 К. Амплитуда измерительного поля не превышала $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Температурная зависимость проводимости

На рис. 2 приводится температурная зависимость электрической проводимости для кристалла TlSe подвергнутого облучению γ -квантов.

Во вставке к рисунку приводится та же зависимость в координатах $\ln(\sigma T)$ от $1000/T$. Измерения выполнены при дозах γ -облучения 0; 0.25 и 0.75 МГу. Как видно из рисунка с ростом дозы радиационного воздействия кривые (1, 2 и 3) наблюдается резкий рост проводимости с ростом дозы облучения. Как видно из вкладки к рисунку, экспериментальные точки температурной зависимости $\ln(\sigma T)$ от $1000/T$ в области резкого скачка электропроводности хорошо укладываются на прямую линию, которая для случая ионной проводимости описывается уравнением [2,3]:

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

Здесь ΔE — энергия активации проводимости, k — постоянная Больцмана. Наблюдаемый резкий рост электропроводности в кристалле TlSe, при росте дозы облучения, можно объяснить резким ростом энергетически

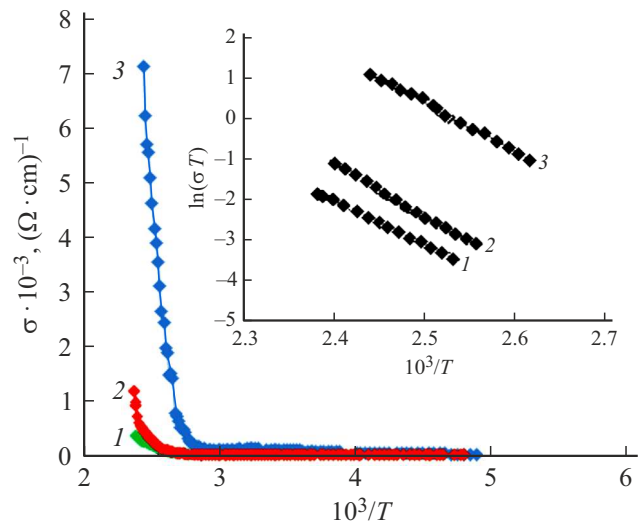


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости кристалла TlSe подвергнутого облучению γ -квантов. Во вставке приводится та же зависимость в координатах $\ln(\sigma T)$ от $1000/T$. Цифрами 1, 2 и 3 показаны дозы γ -облучения, 0, 0.25 и 0.75 МГу соответственно.

эквивалентных кристаллографических позиций, вызванных радиационными дефектами. При этом, размещения подвижных ионов в кристалле становится больше, чем самих кристаллографических октаэдрических позиций занимаемых Tl^{+1} до радиационного воздействия. Кристаллографическая структура соединения TlSe состоит из анионных цепочек, образованных тетраэдрами TlSe_4 (рис. 1). Ионы Tl^{+1} расположены в октаэдрических пустотах между цепочками TlSe_4 . Из кристаллохимических соображений следует, что цепочечная структура кристаллов TlSe и позиция ионов Tl^{+1} в наибольшей степени способствуют мобильности ионов таллия.

Во вставке к рис. 2 приводится зависимость $\ln(\sigma T)$ от $1/T$, при температурах выше скачка проводимости для образцов подвергнутого радиационному воздействию дозами: 0 (исходные); 0.25 и 0.75 МГу кристаллов TlSe. Наблюдается рост проводимости с увеличением поглощенной дозы. Наличие цепочечной структуры кристалла TlSe, а также, существование ионов Tl^{+1} в октаэдрических пустотах, которые связаны слабой ван-дер-ваальсовой связью с цепочками образованными тетраэдрами TlSe_4 , образуют каналы проводимости для ионов Tl^{+1} .

3.2. Частотная зависимость проводимости

На низких частотах ($\nu < 10^6$ Gz) проводимость по делокализованном состоянии не испытывает частотной дисперсии. На этих частотах реальная часть проводимости определяется фоновым механизмом, и с ростом частоты бесфоновая проводимость начинает преобладать над релаксационной проводимостью. Степенная зависимость указывает на то, что перенос заряда происходит

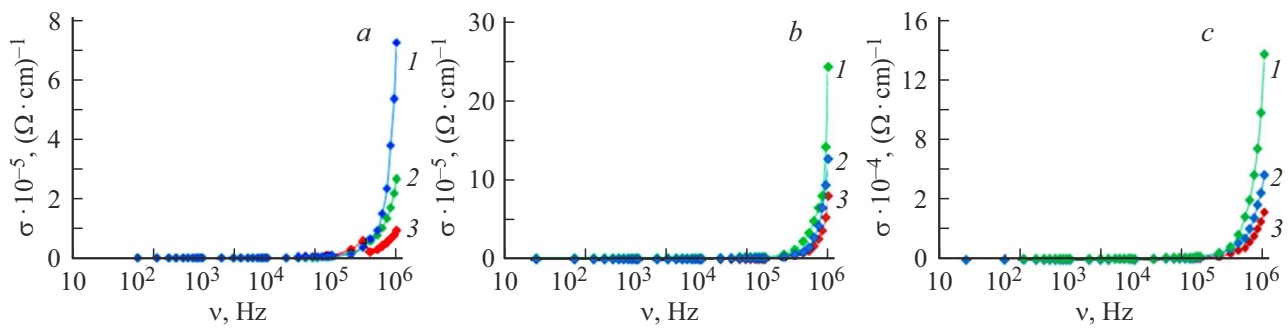


Рис. 3. Частотная зависимость электрической проводимости кристалла TISe. Измерения выполнены при температурах: 1 — 300, 2 — 350 и 3 — 400 К, и при дозах γ -облучения: *a* — 0; *b* — 0.25; *c* — 0.75 МГу.

за счет прыжков носителей. Такое поведение частотной зависимости проводимости характерно для прыжков носителей по локализованным состояниям. На низких частотах, частотная зависимость действительной части проводимости близка к линейной $s \sim 1$. Таким образом, решение задачи, связанной с определением конкретного механизма переноса заряда, связано со структурными особенностями, а именно, характером беспорядка. Результаты исследований частотной зависимости проводимости кристаллов TISe при $T = 300, 350$ и 400 К и дозах γ -облучения 0, 0.25 и 0.75 МГу представлены на рис. 2.

Как видно из рисунков, кривые $\sigma(\lg \nu)$, построенные для необлученных образцов кристалла TISe (кривые, *a* на рис. 3), можно разделить на два участка: измерения, выполненные при низких температурах (300 и 350 К) и низких частотах $< 10^3$ Hz. При этих экспериментальных условиях наблюдается слабая частотная зависимость проводимости. Значительная дисперсия наблюдается при измерениях на частотах выше $> 10^3$ Hz. При тех же температурах, и в том же диапазоне частот образцы кристалла TISe, облученные γ -квантами дозой 0.25 МГу, имеют слабую частотную зависимость (кривые *b* на рис. 3). Такое поведение зависимости $\sigma(\lg \nu)$ при облучении квантами дозой 0.25 МГу может быть связано с радиационным отжигом образцов, приводящим к „залечиванию“ исходных, неконтролируемых дефектов в кристалле TISe.

Измерения, проведенные при температуре 400 К на образцах, облученных γ -квантами дозой 0.75 МГу (кривые *c* на рис. 3), показывают значительное увеличение проводимости и дисперсии. Такое поведение проводимости кристаллов TISe может быть связано с увеличением ионной составляющей проводимости, то есть при дозе облучения 0.75 МГу и температуре 400 К происходит фазовый переход кристалла в суперионное состояние. Характерной особенностью исследуемой зависимости $\sigma_{AC} \sim (f)$ является то, что на низких частотах она выражается в виде $\sigma_{AC} \sim f^{0.6}$, а в диапазоне частот $f \sim 5 \cdot 10^5$ Hz эта зависимость оказывается равной $\sigma_{AC} \sim f^{0.8}$. Такая частотная зависимость, согласно [4], характеризует проводимость по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми.

3.3. Импеданс

Методы импедансной спектроскопии применяются при исследовании электрофизических процессов, протекающих на границе раздела электрод ионопроводящий материал, диэлектрических и транспортных свойств материалов, установления механизма электрохимических реакций, исследования свойств пористых электродов. Нами выполнены измерения действительной и мнимой частей импеданса образцов соединения TISe при температурах 300, 350 и 400 К и дозах γ -облучения 0; 0.25 и 0.75 МГу. Полученные данные представлены в виде годографа импеданса на комплексной плоскости (рис. 4). Измерения выполнены в частотном диапазоне 20– 10^6 Hz.

На рис. 4, *a* (*I*) приводятся зависимость $Z''(Z')$ полученная при 300 К и 0 МГу, как видно из рисунка, зависимость представляет собой прямую. Эта зависимость свидетельствует о том, что при этих значениях температуры и отсутствия радиационного воздействия, ионный перенос еще не начался, т.е. фазовый переход в суперионное состояние еще не произошел. Кривая, полученная при комнатной температуре, и после радиационного воздействия дозой 0.25 МГу приводится на рис. 4, *b* (*I*). На рис. 4, *c* (*I*) представлен годограф зависимости $Z''(Z')$ измеренный при 300 К и дозе облучения 0.75 МГу. Как видно из этих рис. (*a* (*I*), *b* (*I*) и *c* (*I*)), кривая годографа импеданса кристалла TISe, с ростом дозы облучения, деформируется от линейной зависимости (рис. 4, *a* (*I*)), до полуокружности (рис. 4, *c* (*I*)), центры, которых расположены на действительной оси, при этом процесс переноса заряда характеризуется одним временем релаксации. Зависимость, приведенная на рис. 4, *c* (*I*), представляет собой годограф, соответствующий однородному образцу с низкоомным и неблокирующим контактом. Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что кристаллы TISe, при комнатной температуре, и при облучении γ -лучами дозой в 0.75 МГу испытывает радиационно-стимулированный фазовый переход в суперионное состояние.

Значения частот (f_{\max}), соответствующие максимуму $Z''(Z')$, и их времена релаксаций (τ), частоты, соответ-

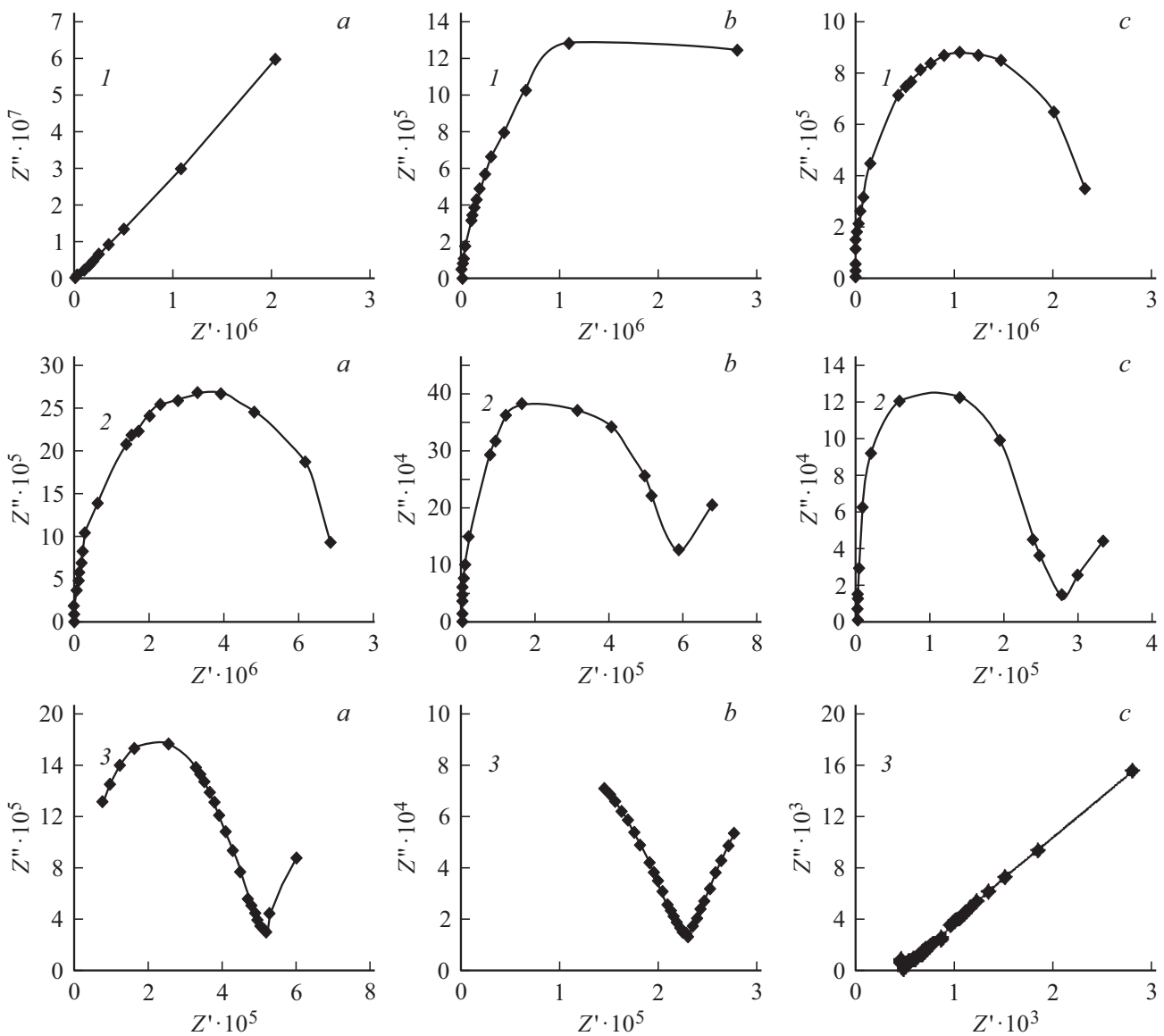


Рис. 4. Годограф импеданса $Z''(Z')$ кристалла TlSe. Измерения выполнены при температурах: 1 — 300; 2 — 350 и 3 — 400 К, и при дозах γ -облучения: a (1, 2, 3) — 0; b (1, 2, 3) — 0.25; c (1, 2, 3) — 0.75 MGy.

ствующие началу дисперсии (f_{jamp}), для образцов кристалла TlSe при 300; 350 и 400 К и дозах γ -облучения: 0; 0.25; 0.75 MGy (таблица).

Как видно из таблицы и рис. 4, мнимые части импеданса обнаруживают максимум при частотах f_{max} , соответствующих условию $C_{\text{eff}}R_{\text{eff}}\omega_{\text{max}} = 1$, где C_{eff} и R_{eff} — эффективные параметры эквивалентной схемы, $\omega_{\text{max}} = 2\pi f_{\text{max}}$ — круговая частота. На необлученных образцах рис. 4 (a (1); b (1); c (1)), с ростом температуры растет частота f_{max} , соответствующая максимуму Z'' . Как видно из рис. 4, a (1), зависимость $Z''(Z')$ имеет линейный характер, такая зависимость проводимости, характерна для бесфононной (резонансной) прыжковой проводимости локализованных носителей заряда.

Кривые, приведенные на рис. 2, a, b, c — это кривые, измеренные при 350 К, и получившие дозы облучения:

a — 0; b — 0.25; c — 0.75 MGy. Как видно из рис. 2, a, при температуре 350 К на необлученных образцах кристалла TlSe, на комплексной плоскости видна дуга годографа, которая свидетельствует о том, что кристалл перешел в состояние с ионной проводимостью. Дальнейший рост поглощенной дозы (b — 0.25; c — 0.75 MGy) приводит к возникновению „лучей“ в низкочастотной области годографа. Таким образом, наблюдаемые лучи при температуре 350 К и дозах b — 0.25; c — 0.75 MGy свидетельствуют о дополнительных вкладах в проводимость, которая, по всей видимости, связана с диффузным переносом ионов Tl^{1+} в интерфейсе ионный проводник и электрод.

Возникновение „лучей“ в низкочастотной области годографа импеданса кристалла TlSe свидетельствует о наличии диффузного импеданса Варбурга [5]. На рис. 4

Значения частот (f_{\max}), соответствующие максимуму $Z''(Z')$, и их времена релаксаций (τ), частоты, соответствующие началу дисперсии (f_{jamp}), для образцов кристалла TlSe при 300; 350 и 400 К и дозах γ -облучения: 0; 0.25; 0.75 Mgy

TlSe	T (K)	f_{\max} (kHz)	$\tau = 1/2\pi f_{\max}$	f_{jamp} (kHz)
0 Mgy	300	—	—	2
	350	0.4	$3.9 \cdot 10^{-4}$	20
	400	30	$5.3 \cdot 10^{-6}$	60
0.25 Mgy	300	0.1	$1.5 \cdot 10^{-3}$	4
	350	0.6	$2.6 \cdot 10^{-4}$	30
	400	60	$2.65 \cdot 10^{-6}$	—
0.75 Mgy	300	1	$1.5 \cdot 10^{-4}$	50
	350	3	$5.3 \cdot 10^{-5}$	80
	400	—	—	—

кривые 3 отражают результаты измерений импеданса кристалла TlSe при 400 К и при дозах радиационного воздействия в 0, 0.25 и 0.75 Mgy соответственно кривые 3 (a, b, c). Как видно из рис. 3, a , на необлученных образцах при 400 К видна дуга на годографе импеданса, а также, „луч“, который мы связываем с диффузным ионным переносом в приконтактной области кристалла TlSe (ионный проводник) — электрод (Ag). При дальнейшем увеличении облучаемой дозы, кривые 3 (b и c) на рис. 4 дуга годографа импеданса смещается в высокочастотную область. При этом луч, на кривой импеданса, также смещается в область высоких частот. При облучении дозой 0.75 Mgy, дуга годографа продолжает смещаться в область высоких частот (кривая 3 (c)) и его измерение выходит за пределы наших экспериментальных возможностей. В то же время, на рис. 3, c остается ранее наблюдаемый „луч“ в низкочастотной области годографа, который связывается нами с поляризационной емкостью и сопротивлением приэлектродной области. Т.е., годограф импеданса, представленный на рис. 4, 3 (c) моделирует импеданс линейной диффузии, известный как диффузный импеданс Варбурга [5,6,7,8].

Как видно из кривых годографов импеданса кристалла TlSe приведенных на рис. 4, „лучи“ на низкочастотной области диаграмм возникают, как при росте температуры, так и при увеличении облученной дозы. Известно [6], что процессы, происходящие на границе раздела различных проводящих материалов описываются в рамках модели частотного отклика, что связано с наличием, поляризационного сопротивления в приэлектродной области, так и поляризационной емкостью, связанной с накоплением заряда в области двойного электрического слоя.

4. Заключение

Температурно-частотные исследования проводимости и импеданса кристалла TlSe подвергнутым различным дозам γ -облучения (0, 0.25 и 0.75 Mgy), позволили установить радиационно-стимулирующее влияние на характер переноса заряда в исследуемом кристалле. Показано, что в результате воздействия γ -квантов, в объеме кристалла, меняется характер проводимости. В образцах, не подвергнутых облучению, перенос заряда осуществляется электронами, радиационное воздействие приводит к тому, что проводимость становится преимущественно ионной (суперионной). Кроме того, показано, что γ -облучение сильно влияет на ионно-поляризационные процессы, происходящие в приконтактной области, что приводит к возникновению диффузного импеданса Варбурга, вызванного γ -облучением.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Список литературы

- [1] 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).
- [2] A.S. Nowick, A.V. Vaysleyb, I. Kuskovsky. Phys. Rev. B **58**, 8398 (1998).
- [3] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. Особенности термодинамики суперионных проводников. УФН, **136**, 4, 693 (1982).
- [4] N. Mott, E. Davis. Electronic processes in non-crystalline substances. Мир, М. (1982).
- [5] Р.М. Сардарлы, А.П. Абдуллаев, Н.А. Алиева, Ф.Т. Салманов, М.Ю. Юсифов, А.А. Оруджева. ФТП **52**, 1111 (2018).
- [6] J.R. Macdonald. Impedance Spectroscopy. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2005). 595 p.
- [7] R.M. Sardarly, N.A. Aliyeva, F.T. Salmanov, R.M. Abbasova. Mod. Phys. Lett. B **34**, 5, 2050113-1-2050113-12 (2020).
- [8] R.M. Sardarly, N.A. Aliyeva, F.T. Salmanov, R.N. Mehdiyeva, S.M. Gakhramanova. Mod. Phys. Lett. B **35**, 33, 2150504-1-1-2150504-9 (2021).

Редактор К.В. Емцев