



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
İyun
June 2005
Июнь

№82
səhifə
page 307-313
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ TlS В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 250-440 К

ГАСЫМОВ Ш.Г.¹, МАМЕДОВ Т.Г.¹, МАМЕДОВ Т.С.^{1,2}, НАДЖАФОВ А.И.¹,
СЕИДОВ МИР-ГАСАН Ю.^{1,3}, АЛЫЕВ В.П.¹

¹ *Институт физики НАН Азербайджанской республики,
AZ-1143, г. Баку, пр. Джавида, 33.
E-mail: mamedov-tofig@azdata.net*

² *Physics Department, Faculty of Arts and Sciences,
Gazi University, Beşevler, 06500, Ankara, Turkey*

³ *Department of Physics, Gebze Institute of Technology,
Gebze, 41400, Kocaeli, Turkey*

Выращены монокристаллы TlS с избытком серы в количестве 4 ат.%. Методом рентгенофазового анализа выявлены области существования их моноклинной (типа TlGaSe₂), тетрагональной упорядоченной (типа TlSe) и субтетрагональной фаз. На основе анализа температурных зависимостей электропроводности и диэлектрической проницаемости предположено, что в температурном интервале 401-411К полученные кристаллы претерпевают фазовый переход в состояние с суперионной проводимостью.

ВВЕДЕНИЕ

Моносulfид таллия TlS-полупроводниковое соединение класса A³B⁶ может кристаллизоваться в различных кристаллических структурах. Наиболее распространен тип моносulfида таллия, кристаллизующийся в тетрагональной сингонии с пространственной группой симметрии (пр.гр.) I4/mcm (структурный аналог TlSe) и образующий цепочечную структуру с параметрами решетки: $a=7,77\pm 0,01 \text{ \AA}$; $c=6,79\pm 0,01 \text{ \AA}$; $Z=8$ [1]. Характерным для данной структуры является нахождение атомов Tl в двух: одно- и трехвалентном состояниях соответственно с координационными числами восемь и четыре (полиэдр: кубоктаэдр- Tl⁺, тетраэдр- Tl³⁺) [1,2].

TlS является инконгруэнтным соединением. Согласно диаграмме соединения Tl-S [2-5] перитектический распад происходит при температуре 460К. Имеется ряд аргументов, обуславливающих неустойчивость соединения TlS. Среди монохалькогенидов таллия моносulfид выделяется самым низким значе-

нием фактора геометрической устойчивости ($r_a/r_k=1,82 \text{ \AA} : 1,05 \text{ \AA} = 1,73$). По сравнению с халькогенидами галлия и индия, где в ряду сульфиды-селениды-теллуриды первые имеют наибольшую теплоту образования, TlS по сравнению с TlSe и TlTe имеет среднее значение теплоты образования – $\Delta H_{298,15}^0=12,34\pm 0,1 \text{ ккал/моль}$. Кроме того, нахождение атомов Tl в различных координациях создает в структуре напряжение, поскольку расстояние

$Tl^+-Tl^+\approx 3,8 \text{ \AA} \approx Tl^+-Tl^{3+}$ является энергетически невыгодным при ионных радиусах $Tl^+=1,36 \text{ \AA}$; $Tl^{3+}=1,05 \text{ \AA}$ [2]. Совокупность указанных факторов, по всей видимости, является причиной неустойчивости структуры TlS.

В настоящее время кроме кристаллов с цепочечной структурой (пр. гр. I4/mcm) [1], известны и слоистые кристаллы TlS с тетрагональной структурой (пр. гр. P4₁2₁2) с параметрами элементарной ячейки:

$a=7,803 \text{ \AA}$; $c=29,55 \text{ \AA}$; $Z=32$ и моноклинной структурой (структурный аналог кристаллов TlGaSe_2) (пр. гр. $C2/c$) с параметрами $a=11,018 \text{ \AA}$; $b=11,039 \text{ \AA}$; $c=15,039 \text{ \AA}$; $\beta=100,77^\circ$ и полимеры с параметром $c \approx 15n$ ($n=2,4,6,\dots$) [6-9].

Как и в кристаллах типа TlGaSe_2 , в слоистом TIS моноклинной структуры при атмосферном давлении были обнаружены фазовые переходы (ФП): из высокотемпературной фазы в несоизмерную фазу при $T_i=341,1\text{K}$ с вектором модуляции $k_i=(\delta;0;1/4)$ ($\delta=0,04$ -параметр несоизмерности) и далее несобственный сегнетоэлектрический ФП при $T_c=318,6\text{K}$ с учетверением параметра "с" элементарной ячейки [9,10]. Данные дифференциально-термического анализа (ДТА) и исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) моноклинного TIS свидетельствуют, что ФП при T_i является ФП II рода, а при T_c - ФП I рода [6,9,10]. Проведенные исследования T-x диаграммы системы Tl-S в области образования соединения TIS [2] обнаружили область, где в сплавах с избытком серы наблюдались твердофазные переходы при температурах $\sim 290\text{K}$ и 352K . Анализ результатов рентгеноструктурных данных сплавов до и после указанных температур показал, что переход при $T=352\text{K}$ является ФП первого рода и соответствует структурному переходу $\text{TIS}_{\text{монок}} \rightarrow \text{TIS}_{\text{тетр}}$.

Целью настоящей работы являлось выращивание монокристаллических образцов моноклинного TIS, исследования их структуры, электрических и диэлектрических свойств в окрестности ФП.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Монокристаллы TIS темно-серого цвета были выращены методом медленного охлаждения при постоянном градиенте температур из расплава с 4ат.% избытком серы. Значение температурного градиента на концах кварцевой эвакуированной ампулы длиной 8 см не превышало 5K. Температура расплава снижалась со скоростью 2K в день до температуры 423K с помощью регулятора температуры РИФ-101.

Образцы TIS были подвергнуты рентгенографическим исследованиям. Эксперименты были проведены на установке ДРОН-2,0 (CuK_α излучение, $U=30\text{kV}$, $I=20\text{mA}$). Дифрактограммы снимались в пределах углов $05 < 2\theta < 70$ после последовательного отжига образца TIS в вакууме при температурах 258 ± 3 , $323 \pm 2\text{K}$; $373 \pm 1\text{K}$ и $423 \pm 1\text{K}$ в течение двух недель.

Полученные экспериментальные результаты были сравнены с результатами расчета межплоскостных расстояний TIS моноклинной и тетрагональной структур.

Монокристаллические образцы мелких размеров в количестве $\sim 2,0\text{г}$ были помещены в сосуд Степанова, вакуумизированы и после двухнедельной выдержки при температуре $258 \pm 1\text{K}$ были исследованы методом ДТА на низкочастотном термографическом регистраторе марки НТР-70. Скорость нагрева состав-

ляло в среднем 3-5K/мин, нагрев образца был осуществлен до температуры 433K.

На монокристаллических образцах TIS были исследованы температурные зависимости электропроводности (σ), диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в интервале температур 250 - 440 K вдоль плоскости слоев. Для исследований использовались сколотые из монокристаллического слитка специально отобраные образцы в форме плоскопараллельных пластин с линейными размерами $4 \times 1,8 \times 1,2\text{мм}^3$. Для измерения диэлектрических характеристик TIS в качестве электрических контактов использовалось серебряная паста. При исследованиях температурной зависимости электропроводности использовались электроды из индия. Перед нанесением электродов соответствующие поверхности образцов были подвергнуты шлифовке и полировке, а затем тщательной промывке этиловым спиртом. С целью предотвращения возможности окисления образцов TIS во время их измерений, образцы находились в вакууме внутри термостатируемой камеры. Температура образца контролировалась медь - константановой термопарой с точностью $\pm 0,1\text{K}$. Измерения проводились в квазистатическом температурном режиме, при этом скорость изменения температуры составляла $\sim 0,1\text{K} \times \text{мин}^{-1}$. Вследствие высокой электропроводности образцов TIS в исследуемом температурном диапазоне измерения $\epsilon(T)$ и $\text{tg } (\delta)$ осуществлялись с помощью моста переменного тока на частоте 9,8 МГц. Измерения σ проводились на постоянном токе по стандартной методике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа дифрактограмм и расчетные значения межплоскостных расстояний ($d_{\text{расч}}$) для TIS, отожженного при различных температурах, приведены в таблицах 1 и 2.

Как видно из табл. 1, характер дифракции образца после отжига при $T=258 \pm 3\text{K}$ является сложным и соответствует моноклинной фазе. Согласно экспериментальным данным и проведенным расчетам, после отжига при $T=258 \pm 3\text{K}$ образец TIS кристаллизуется в моноклинной структуре (пр. гр. $C_{2h}^6=C2/c$) с параметрами:

$a=10,90 \text{ \AA}$; $b=10,94 \text{ \AA}$; $c=15,18 \text{ \AA}$; $\alpha=\gamma=90^\circ$; $\beta=100,2^\circ$.

Иная, более простая дифракционная картина наблюдается от образца TIS, отожженного при температурах $323 \pm 2\text{K}$, $373 \pm 1\text{K}$, $423 \pm 1\text{K}$ (табл. 2). Как видно из табл.2, дифракционные картины в первых двух случаях идентичны между собой, в них, в отличие от предыдущего случая (табл.1), отсутствуют отражения при малых углах и слабые рефлексы. Наблюдается некое увеличение межплоскостных расстояний с ростом температуры, обусловленное тепловым расширением решетки. Расчет межплоскостных расстояний и их индентификация показали, что при температурах 323K и 373K исследуемый кристалл имеет тетрагональную структуру типа TIS с

пр. гр. P4₁2₁2. и параметрами элементарной ячейки:
 $a = b = 7,80 \text{ \AA}$; $c = 29,55 \text{ \AA}$; $z = 32$.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния и h k l образца TIS+4%S, отожженного при T=258K в течение 14 суток.

№ n/n	2θ°	θ°	d _{экс.} 0 А	d _{расч.} 0 А	Δd, 0 А	Интен- сивность, I, отн. ед.	Индек- сы h k l
1	11,80	5,90	7,47	7,47	-	5	002
2	23,85	11,92	3,721	3,735	0,014	73	004
3	24,80	12,40	3,579	3,535	0,044	11	22 2, 221
4	26,35	13,17	3,373	3,349	0,022	13	- 31 1, 130
5	26,50	13,25	3,351	3,366	0,014	6	310, 203, - 13 1
6	29,45	14,72	3,025	3,025	-	6	302
7	32,50	16,25	2,745	2,735	0,01	100	040
8	35,15	17,57	2,547	2,520	0,027	36	006, 224
9	42,40	21,20	2,125	2,122	0,003	14	243, - 150, 51 1
10	46,70	23,35	1,940	1,941	0,001	14	008
11	49,85	24,92	1,824	1,823	0,001	4	- 060, 31 8
12	52,70	26,35	1,732	1,736	0,004	33	162 254
13	54,40	27,20	1,681	1,682	0,001	10	- 047, 26 2 620
14	59,85	29,92	1,541	1,542	0,001	11	048, 445, - 44 7
15	68,25	34,12	1,370	1,378	0,008	11	22.10, - 22. 11

Дифракционная картина образца после выдержки при T=423K существенно упрощается сокращением ряда отражений при малых углах. Анализ рефлексов показал, что при температуре 423K структура TIS соответствует тетрагональной с пр. гр. I4/mcm с параметрами:

$$a = 7,77 \text{ \AA} ; c = 6,79 \text{ \AA} ; z = 8 .$$

Таким образом, принимая во внимание результаты рентгеновского анализа, можно утверждать, что кристалл TIS в исследованном интервале температур 258 ÷ 423K претерпевает два структурных ФП: моноклинный (C2/c) → тетрагональный упорядоченный (P4₁2₁2) → субтетрагональный I4/mcm.

Согласно данным ДТА на кривых нагрева образца TIS, выдержанного при температуре 253K в течение 45 дней имеются три эндотермических эффек-

та при температурах 303K, 348K и 413K. Небольшой эффект при 303 ± 1K можно отнести к моноклинной фазе. Он может быть связан с переходом однопакет-

ного политипа (с ≈ 15 Å) к двух или четырехпакет-

ному политипу (с ≈ 60 Å). Четкий и значительный по величине эффект при T=348±1K, по нашему мнению, связан со структурным переходом моноклинный → упорядоченный тетрагональный. На рис.1 приведена температурная зависимость электропроводности образцов TIS, измеренная в режимах нагрева и охлаждения. Следует отметить, что электрофизические характеристики образцов, измеренные в перпендикулярном направлении, имеют практически такие же температурные зависимости, однако сильно отличаются по величине. Электропроводность образцов, измеренная в двух взаимно-перпендикулярных направлениях, отличается по величине в ~ 7 раз. Так, например, при комнатной температуре величины электропроводности исследуемых нами образцов TIS, измеренные во взаимно-перпендикулярных направлениях равны 3,57 × 10⁻⁴ Ω⁻¹·см⁻¹ и 5,11 × 10⁻⁵ Ω⁻¹·см⁻¹. Это более чем на порядок превышает значение σ цепочечного TIS [11] и на 3-4 порядка значение σ слоистого TIS моноклинной модификации [8]. В температурном интервале 255 ÷ 401K зависимость σ от обратной температуры в режиме нагрева имеет линейный характер (рис.1). Более детальный анализ температурной зависимости σ TIS обнаруживает наличие ряда аномалий. Перечислим их.

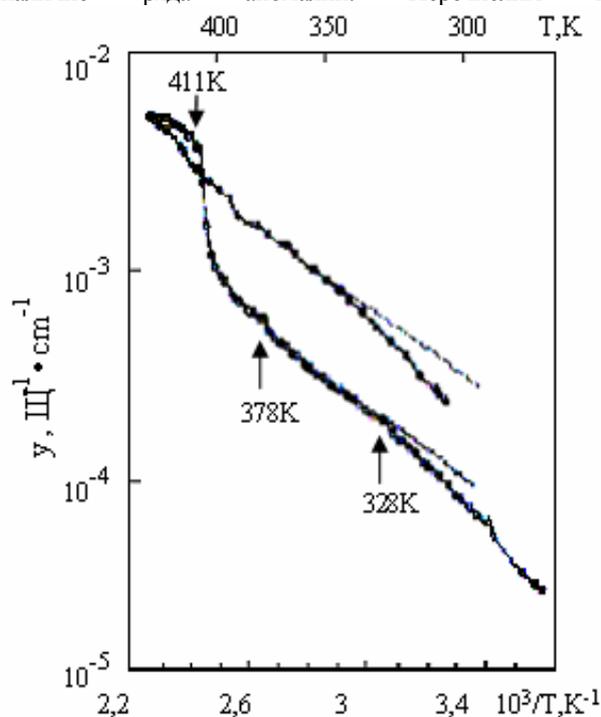


Рис.1. Температурная зависимость электропроводности TIS, измеренная в режимах нагрева (○) и охлаждения (●) образца.

Изменение наклона зависимости электропроводности σ от обратной температуры при T=328K в режиме нагрева. Аномалия аналогичного вида обнаруживается и на кривой нагрева σ (1/T) при T=316K.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния и h k l образца TIS+4%S, отожженного при температурах 323К, 373К и 423К.

№	После отжига при T= 323К							После отжига при T=373К					После отжига при T=423К				
	2θ°	θ°	d _{hkl} ⁰ , Å	d _{раск.} ⁰ , Å	Δd, Å	J _{отж.}	h k l	2θ°	θ°	d _{hkl} ⁰ , Å	J _{отж.}	h k l	2θ°	θ°	d _{hkl} ⁰ , Å	J _{отж.}	h k l
1	22.85	11.42	3.8822	3.891	0.009	82	200	5.70	2.85	15.41	4		23.00	11.50	3.8560	100	200
2	26.30	13.15	3.3764	3.389	0.013	12	201 002	11.55	5.77	7.6329	7		26.25	13.12	3.3865	16	201
3	29.00	14.50	3.0701	3.1071	0.037	5	102	14.17	7.09	6.2366	7		32.50	16.25	2.7487	96	220
4	32.63	16.33	2.7323	2.7513	0.019	100	220	18.05	9.02	4.9031	8		35.10	17.55	2.5506	43	202
5	36.25	17.62	2.6054	2.5555	0.150	46	202	22.85	11.42	3.8822	100	200	42.33	21.16	2.1295	21	222
6	42.33	21.17	2.1276	2.1360	0.009	16	222	26.33	13.17	3.3713	9	201	46.70	23.35	1.9402	16	400
7	46.70	23.35	1.9387	1.9455	0.007	13	400	29.20	14.60	3.0496	4	102	52.60	26.30	1.7349	28	420
8	49.80	24.90	1.8257	1.8342	0.009	3.	330	32.70	16.35	2.7219	96	220	54.40	27.20	1.6817	11	421
9	52.65	26.33	1.7325	1.7401	0.008	30	420	35.20	17.60	2.5422	35	202	59.85	29.92	1.5411	13	422
10	54.40	27.20	1.6817	1.6872	0.006	9	042 421	42.40	21.20	2.1257	16	222	64.45	32.22	1.4417	3	204
11	59.70	29.85	1.5450	1.5479	0.002	13	422	46.70	23.35	1.9387	17	400	68.40	34.20	1.3676	8	440
12	64.70	32.35	1.4370	1.4428	0.005	4	224 204	52.70	26.35	1.7325	30	420					
13	68.40	34.20	1.3576	1.3756	0.018	8	440	59.70	29.85	1.5449	14	422					
								68.33	34.17	1.3683	10	440					

1. Небольшие аномалии в виде отклонения от линейной зависимости наблюдаются на кривых нагрева и охлаждения $\sigma(1/T)$ в окрестности $T \sim 378K$.
2. Резкое возрастание σ в температурном интервале 401÷ 411К. Относительное изменение σ в отмеченном температурном регионе составляет 3,36. Выше 411К зависимость σ от обратной температуры вновь имеет линейный характер. Измерения σ , выполненные в режиме охлаждения образцов TIS после их нагрева до $T= 438K$, показали отсутствия какой-либо аномалии в поведении величины σ в температурном интервале 401÷411К. Кривая охлаждения $\sigma(1/T)$ имеет линейный (но не скачкообразный) характер в отмеченном температурном регионе.

Существенной особенностью выращенных нами образцов TIS является восстановление их исходных электрических (а также диэлектрических) свойств после трехдневной термической выдержки (отжига) образцов при температуре 250К. На рис.2 приведены зависимости σ TIS от обратной температуры после повторного непрерывного термоцикла нагрев-охлаждение и затем термической выдержки образца при $T=250K$ в течение трех суток.

Как видно из рис.2, на кривой $\sigma(1/T)$ аномальное поведение электропроводности в температурном интервале 401÷411К не воспроизводится не при охлаждении образца, не при его нагреве. Вместе с тем, особенности в поведении $\sigma(1/T)$ в окрестности температуры 328К отчетливо прослеживаются.

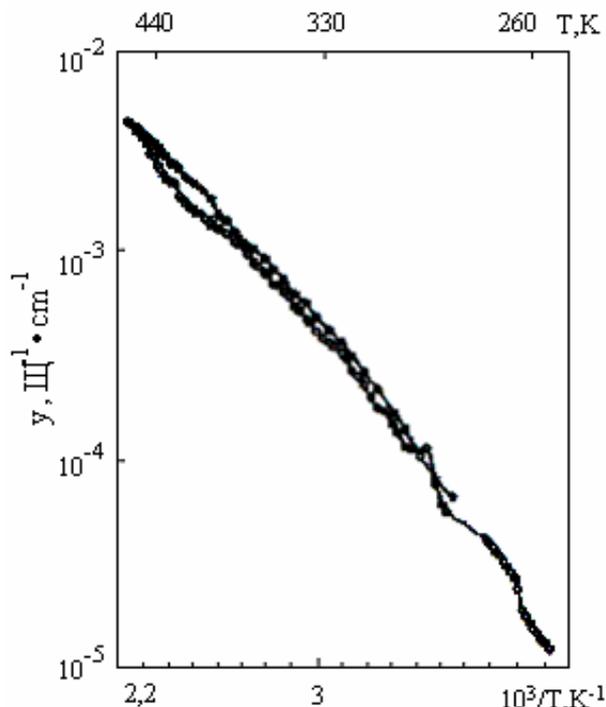


Рис.2. Температурная зависимость электропроводности TIS в режимах нагрева (°) и охлаждения (•) после непрерывного термоцикла нагрев - охлаждение и затем термической выдержки образца при $T=250K$ в течение трех суток.

На рис.3 представлена температурная зависимость ϵ образцов TIS в температурном интервале $270 \div 425\text{K}$, измеренная в режимах нагрева и охлаждения. Как видно из рис.3, $\epsilon(T)$ в режиме нагрева образца характеризуется аномалиями в виде максимумов, при температурах $377,6\text{K}$ и 411K . При измерениях в режиме охлаждения образца максимумы на кривой $\epsilon(T)$ не воспроизводятся. Полное восстановление исходной зависимости $\epsilon(T)$ в режиме нагрева наблюдается после недельной термической выдержки образцов TIS при температуре 250K . Следует добавить, что при нагреве образца на кривой $\epsilon(T)$ некоторых образцов наблюдается небольшая аномалия и в окрестности $T=328\text{K}$ (см. вставку к рис.3), которая также не воспроизводится при измерении $\epsilon(T)$ в режиме охлаждения.

Наконец, на рис. 4 представлена температурная зависимость $\text{tg}\delta$ TIS, полученная в режимах нагрева и охлаждения образца. Как видно из рис.4, существенное изменение $\text{tg}\delta$ TIS имеет место в температурном интервале $380 \div 410\text{K}$. Повышенная электропроводность образцов TIS при температурах больших 410K затрудняет изучение $\text{tg}\delta$ при $T > 410\text{K}$. Поэтому нам не удалось зарегистрировать максимум в поведении $\text{tg}\delta(T)$ в окрестности $T=411\text{K}$.

Суммируя вышеизложенные данные о температурных зависимостях электрических и диэлектрических характеристик исследуемого кристалла TIS в температурном интервале $250 \div 440\text{K}$ можно сделать определенные выводы о природе обнаруженных аномалий. Как было указано во введении, слоистые кристаллы TIS моноклинной модификации сочетают в себе одновременно сегнетоэлектрические и полупроводниковые свойства [9,10].

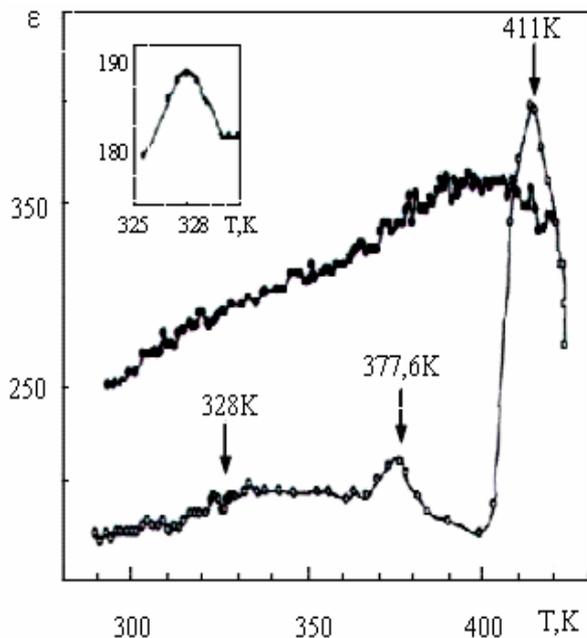


Рис.3. Температурная зависимость диэлектрической константы TIS, измеренная в режимах нагрева (○) и охлаждения (●) образца. На вставке: аномальное поведение $\epsilon(T)$ в окрестности $T=328\text{K}$, обнаруженное при исследовании некоторых образцов.

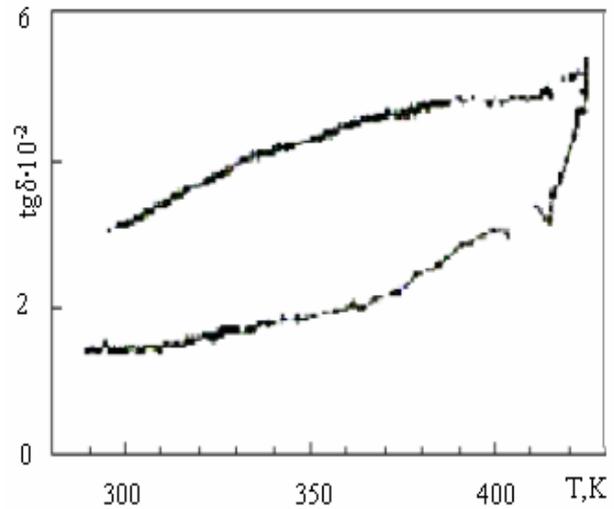


Рис. 4. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ TIS, измеренная в режимах нагрева (○) и охлаждения (●) образца.

С другой стороны, согласно термодинамической теории, в сегнетоэлектриках - полупроводниках [12] в области структурных ФП должны наблюдаться характерные особенности на температурной зависимости ширины запрещенной зоны: скачок ширины запрещенной зоны при ФП-I рода и изменение её температурного коэффициента - при ФП-II рода. Известно также [12], что температурный ход электропроводности таких соединений вблизи ФП должен соответствовать характеру температурной зависимости ширины запрещенной зоны. Зарегистрированное нами изменение наклона на кривой $\sigma(1/T)$ и наличие небольшой аномалии на зависимости $\epsilon(T)$ некоторых образцов TIS при $T=328\text{K}$ можно было бы связать с обнаруженным в [6,9,10] ФП -II рода при $T_i=341,1\text{K}$. Несоответствие температуры ФП -II рода, зарегистрированного настоящей работе с ранее опубликованными данными [9,10], а также отсутствие характерных аномалий на зависимостях $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ при этой температуре вероятнее всего связано с тем, что выращенный нами слоистый кристалл TIS моноклинной модификации при комнатной температуре существенно отличается по своим физическим свойствам от слоистого TIS моноклинной сингонии, исследованного в [6,8-10]. Как показано выше при $T=323\text{K}$ структура выращенного нами слоистого TIS является тетрагональной. Поэтому можно предположить, что обнаруженные нами особенности электрофизических свойств исследованного монокристалла TIS в окрестностях температур 328K и 378K связаны со структурными ФП между различными полиморфными модификациями TIS.

Остановимся теперь более подробно на возможной природе аномалии при $T=411\text{K}$. Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет считать, что вблизи $T=411\text{K}$ TIS претерпевает ФП, обладающий характерными чертами ФП I рода. При этом фаза, возникающая при $T > 411\text{K}$ является метастабильной со временем релаксации, необходимым для полного восстановления первоначальных физических свойств образца TIS (при условии, что образец подвергается термическому отжигу при 250K), $160 \div 170$ часов.

Мы полагаем, что в полученных нами кристаллах TIS в температурном интервале 401 ÷ 411К происходит ФП в состояние с суперионной проводимостью. Аргументом в пользу такой интерпретации перечисленных выше экспериментальных результатов является очевидная аналогия между особенностями электрических и диэлектрических свойств TIS в отмеченном температурном интервале со свойствами суперионных проводников [13,14].

Как известно [14-16], ионные токи в суперионных проводниках (твердых электролитах) обусловлены наличием в их структуре дефектов, таких как вакансии и междо-узельные атомы внедрения (френкелевские дефекты и дефекты Шоттки). При этом температурная зависимость ионной проводимости подчиняется термоактивационному закону аррениусовского типа [14-16]:

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

где: σ_0 - предэкспоненциальный множитель; E_a - энергия активации, определяемая энергией образования дефекта и энергией активации его движения; k - постоянная Больцмана.

Выполнимость соотношения (1) в отношении наших кристаллов TIS подтверждается приведенной на рис.1 зависимостью $\sigma(1/T)$ в режиме нагрева. При этом ее характерной особенностью является наличие трех температурных участков с разными наклонами.

1. Наклон прямолинейной части зависимости $\sigma(1/T)$ в режиме нагрева в температурном интервале 330÷401К соответствует энергии активации $E_a=0,224$ эВ. В этом температурном интервале, по аналогии с [13,14], ионная проводимость TIS возникает из-за дефектов, вызванных присутствующими в кристалле примесями. Энергия активации определяется только энергией активации движения дефектов по кристаллу.
2. Наклон прямолинейного участка зависимости $\sigma(1/T)$ в температурном интервале 401÷411К соответствует $E_a=2,66$ эВ. Указанный температурный интервал, так называемый участок собственной проводимости [14], представляет собой тот температурный регион, где возникает суперионная проводимость. Ионная проводимость на этом температурном участке определяется дефектами, рождающимися в кристаллической решетке за счет тепла [14,15]. Величина энергии активации на этом участке больше по величине, чем в температурном интервале 330 ÷ 401К, поскольку E_a определяется суммой энергий, необходимых как для создания дефекта, так и для его движения по кристаллу. Во многих суперионных проводниках этот участок заканчивается ФП типа порядок - беспорядок. Обнаруженная нами значительная аномалия зависимости $\epsilon(T)$ TIS при 411К (рис.3) , по-видимому, связана с проявлением этого ФП.
3. Наклон прямолинейного участка зависимости $\sigma(1/T)$ в режиме нагрева в температурном интервале 411÷440К соответствует энергии активации

$E_a=0,226$ эВ. По аналогии с классическими суперионными проводниками [14], указанный температурный интервал соответствует проводимости в сильно разупорядоченной кристаллической структуре.

Отметим также, что в [11] при исследовании температурной зависимости электропроводности и коэффициента Холла цепочечного TIS тетрагональной модификации (структурный аналог TlSe) в несколько ином температурном регионе 300 ÷ 350К были обнаружены особенности, подобные вышеизложенным. По знаку постоянной Холла в [11] установлено, что основной вклад в электропроводность цепочечного TIS вносят положительно заряженные частицы (дырки согласно[11]). Кроме того, авторами [11] установлено, что в температурном интервале 300÷350К холловская подвижность (μ_n) подчиняется закону $\mu_n \sim T^{8,33}$, в то время как в 215 ÷ 300К температурная зависимость $\mu_n \sim T^{6,78}$. В [11] подчеркнуто, что такое температурное поведение холловской подвижности цепочечного TIS не согласуется ни с одним из известных механизмов рассеяния носителей в полупроводниках [17].

По нашему мнению, авторы [11] не рассматривали возможности ФП в состояние с суперионной проводимостью, которое, по видимому, имеет место в структуре цепочечного TIS тетрагональной модификации. Опираясь на данные о знаке коэффициента Холла [11] можно было бы предложить, что в структуре TIS переход в состояние с суперионной проводимостью обусловлен разупорядочением в таллиевой подрешетке из-за понижения потенциального барьера между разрешенными позициями катионов таллия в температурном интервале 401 ÷ 411К. Тем не менее, авторы настоящей работы полагают, что вышеперечисленные экспериментальные факты связаны с разупорядочением в анионной подрешетке исследуемого TIS. Как было указано выше, технология выращивания слоистого TIS моноклинной модификации связана с кристаллизацией из расплава с избытком серы (4ат.%). По-видимому, анионы серы, располагаясь в междоузельях тетрагональной элементарной ячейки TIS, способствуют моноклинному искажению первоначальной элементарной ячейки TIS. При достижении температур, соответствующих энергии активации анионных дефектов, происходит обширное разупорядочение анионной подрешетки и, как следствие, появление особенностей в температурном поведении электрофизических свойств TIS в температурном интервале $T > 401$ К.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящей работе на основе проведенных рентгеноструктурных, электрофизических и диэлектрических исследований впервые в окрестности $T=411$ К в кристалле TIS + 4%S обнаружен ФП-1 рода. Предположено, что природа этого ФП связана с возникновением в кристалле состояния с суперионной проводимостью.

Авторы благодарны Г.Г.Гусейнову за помощь в проведении рентгеноструктурных исследований.

-
- [1]. H.Hahn, W.Klinger. *Z.Anorg. Allg. Chemie.* v.60, p.110,1949.
- [2]. Р.М.Сардарлы, П.Абдуллаев, Г.Г.Гусейнов, А.И.Наджафов,Н.А.Эюбова.Кристаллография, т. 45, с.606,2000.
- [3]. М.Хаксен, К.Андерко. Структуры двойных сплавов. М. Металлургиздат, 1962,т.2, 1488с.
- [4]. S.Kabre, M.Guittard, C.Flahaut. *C. r. Acad. sci.*,v.278,p.1043,1974.
- [5]. П.И.Федоров, М.В.Мохосоев, Ф.П.Алексеев. Химия галлия, индия и таллия. Новосибирск, Наука сиб. отд.,1977, 213 с.
- [6]. K.Nakamura, S.Kashida. *J. of the Physical Society of Japan*, v. 62,p.3155,1993.
- [7]. S.Kashida, K.Nakamura. *J. of Solid State Chemistry*, v. 110, p. 264,1994.
- [8]. S.Kashida, T.Saito, M.Mori, Y.Tezuka, S.Shin, *J.Phys.:Condens. Matter*,v.9, p.10271, 1977.
- [9]. S.Kashida, K.Nakamura, S.Katayama.*J. Phys.:Condens. Matter*,v. 5, p.4243,1993.
- [10]. S.Kashida, K.Nakamura, S.Katayama. *Solid State Comm.*,v. 82,p.127, 1992.
- [11]. A.T.Nagat. *J.Phys.:Condens.Mater*, v. 1,p.7921, 1989.
- [12]. В.М.Фридкин.Сегнетоэлектрики–полупроводники. М. Наука, 1976,408с.
- [13]. M.Dammak, H.Khemakhem, T.Mhiri. *J. Phys. Chem. Solids*,v. 62, p. 2069,2001.
- [14]. *Light Scattering in Solids III. Recent Results.* Ed. by M.Cordona and G.Guntherodt. Springer – Verlag, 1982, pp. 311.
- [15]. Ch.V.Lushchik, A.Jh.Lushchik. Decay of electronic excitations with defect formation in solids. Nauka, Moscow, 1989, pp. 262.
- [16]. А.Ф.Иоффе. Физика полупроводников. Изд. АН СССР, Москва, 1957, 491 с.
- [17]. R.A.Smith. *Semiconductors*, Cambridge, 1978, pp. 558.