

**TlSe_{1-x}S_x (x=0; 0,2; 0,4) SİSTEMLİ BƏRK MƏHLULLARININ İON KEÇİRİCİLİYİ**

Nuranə Əlislam qızı Əliyeva, Ramil Azad oğlu Məmmədov, Gülzar Mehman qızı Ruşanova, Sevinc Dadaş qızı Dadaşova

Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Radiasiya Problemləri İnstitutu

E-mail: ramil.m.azadoglu@gmail.com

Təqdim olunan işdə Bricman-Stokbarger texnologiyası ilə yetişdirilmiş və gümüş pastası vasitəsi ilə kontakt çəkilərək kondensator şəklində hazırlanmış, TlSe_{1-x}S_x (x=0; 0,2; 0,4) bərk məhlul kristal nümunələrində yükdaşınması prosesləri müxtəlif temperaturalarda (300, 350 və 400 K temperaturalarda) və 25–10⁶ Hs tezlik diapazonunda impedans spektroskopiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Bərk məhlulun tərkibinin dəyişməsi ilə kristalda relaksasiya müddətlərinin azalması aşkar edilmişdir. Ekvivalent sxem əvəzləmələri üsulundan istifadə edərək kompleks müstəvi diaqramları (Z''–Z') analiz olunmuşdur. Göstərilmişdir ki hodoqraf ayrılarda yuxarı temperaturalarda müşahidə olunan şüalar, Varburq diffuz impedansı ilə əlaqədardır. Varburq diffuz impedansının yaranması yüksək temperaturalarda kristalın superior hala keçməsi ilə bağlıdır. Bu da tədqiq olunan bərk məhlulların quruluşunda Tl⁺ ionlarının vakansiyalar üzrə difuziyası ilə şərtlənir.

Açar sözlər: bərk məhlul, yükdaşıyıcı, superior keçiriciliyi

GİRİŞ

TlSe_{1-x}S_x (x=0; 0,2; 0,4) sistemli bərk məhlullarının əmələ gəldiyi TlS və TlSe monokristalları A³B⁶ tip yarımkəçirici birləşmələr sinifinə aid olub, zəncirvari (tetraqonal) modifikasiyada kristallaşır. TlS monokristalı TlSe- ilə izostrukturudur və tetraqonal simmetriyada kristallaşır. TlSe üçün qəfəs parametrləri $a = b = 8,020 \text{ \AA}$, $c = 6,7910 \text{ \AA}$, $Z = 4$, TlS kristalı üçün isə $a=b=7,785 \text{ \AA}$, $c=6,802 \text{ \AA}$, $Z=8$ [1-4].

Həcmə mərkəzləşmiş zəncirvari strukturlu tetraqonal sinqoniyalı TlS və TlSe kristallarının əsas xüsusiyyətlərindən biri ondan ibarətdir ki, strukturda Tl atomları bir və üç valentli hallarda və iki kristalloqrafik vəziyyətlərdə olur. Ona görə də bu birləşmələrin formulunu $\text{Tl}^{1+}\text{Tl}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$ və $\text{Tl}^{1+}\text{Tl}^{3+}(\text{Se}^{2-})_2$ şəkildə də yazmaq olar.

Üçvalentli və bir valentli tallium ionları iki qeyri-ekvivalent kristalloqrafik yeri tutur. Tl^{3+} kationları kovalent (sp^3) Tl-Se rabitələri yaradır və $\text{Tl}^{3+}\text{Se}_4^{2-}$ tetraedrinin mərkəzlərində yerləşir ki, onlar ümumi tillər ilə bağlıdır və “c”-oxu boyunca xətti zəncirlər yaradırlar. A³B⁶ əsaslı bərk məhlulların tədqiqinə son illər müşahidə edilən marağın artması bu materialların istifadə perspektivləri ilə bağlıdır. Bu kristalların tədqiqinə artan maraq həm də otaq temperaturuna yaxın temperaturda onlarda ion keçiriciliyinin aşkarlanması ilə əlaqədardır. Ədəbiyyat nəticələrinə əsasən TlSe və TlS kristallarında 300 K-dən aşağı temperaturda keçiriciliyin elektron komponenti üstünlük təşkil edir; temperaturun artması ilə (350 K-dən yuxarı) keçiriciliyin kəskin artması müşahidə olunur ki, bu da ion keçiriciliyinin yaranması ilə əlaqədardır [5, 6].

Hazırkı işdə TlSe_{1-x}S_x (x=0; 0,2; 0,4) bərk məhlullarının müxtəlif temperaturalarda və 25–10⁶ Hs tezlik diapazonunda impedans spektroskopiyası metodu ilə ion keçiriciliyinin tədqiqi nəticələri verilmişdir.

İmpedans spektroskopiya metodu ionkeçirici materialların metal kontaktlarında meydana gələn elektrofiziki prosesləri araşdırmaq üçün ən əlverişli üsuldur. Bərk cisimlərin dielektrik parametrlərini dəyişən cərəyanla ölçərkən impedans spektroskopiyası metodundan istifadə olunur. Bu metod həm materialın qalınlığı boyunca, həm də sərhəddə kompleks keçiriciliyin xüsusiyyətləri haqqında ən dolğun məlumat əldə etməyə və həmçinin relaksasiya itkilərinin xarakterini təyin etməyə imkan verir. Superior keçiriciliyi olan bir materialın və metalın sərhəddində baş verən

proseslər haqqında ən dolğun məlumat impedans spektroskopiyası üsullarından istifadə etməklə əldə edilə bilər.

MATERIAL VƏ METODLAR

Bərk məhlul nümunələri, vakuumlaşdırılmış kvarts ampulada ilkin komponentlərin (təmizlik dərəcəsi 99.999%) ərintilərindən sintez edilmiş və onların monokristalları Bricman metodu ilə yetişdirilmişdir. Tədqiqat üçün nümunələr kristalın "c" oxuna perpendikulyar istiqamətdə düzbucaqlı formada kəsilmişdir.

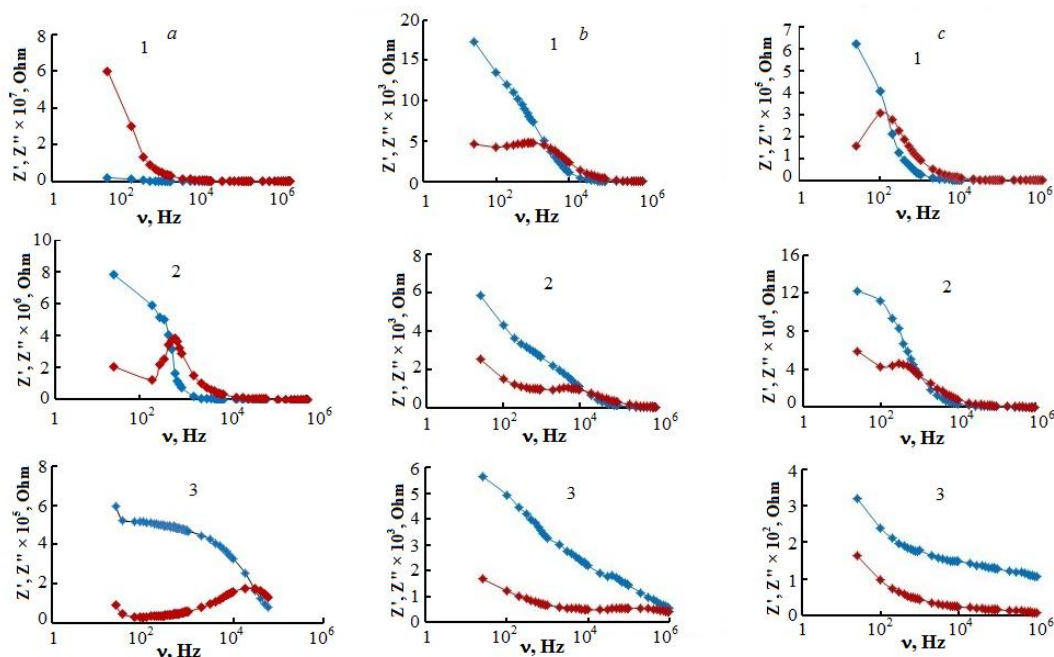
TlSe_{1-x}S_x (x=0; 0,2; 0,4) bərk məhlul kristal nümunələrinin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığını ölçmək üçün tədqiq olunan materiallardan kondensator hazırlanmışdır. TlSe_{1-x}S_x (x=0; 0,2; 0,4) bərk məhlul nümunələrinin elektrikkeçiriciliyi 25÷10⁶ Hz tezlik intervalında impedans spektroskopiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Elektrikkeçiriciliyinin tədqiqatları E7-25 rəqəmsal immittas ölçü cihazında aparılmışdır, ölçmənin dəqiqliyi 0,1 % -dir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

TlSe_{1-x}S_x (x=0; 0,2; 0,4) bərk məhlullarının 300 K, 350 K, 400K temperaturalarda kompleks impedans spektrlərinin həqiqi (Z') və xəyali (Z'') hissələrinin tezlikdən asılılığı tədqiq olunmuş və alınmış nəticələr şəkil 1-də göstərilmişdir.

Şəkil 1-dən göründüyü kimi, 25-10³ Hz tezliklər oblastında kompleks impedansın həqiqi və xəyali hissələrinin qiymətlərinin kəskin azalma müşahidə edilir, lakin tezliyin sonrakı artması ilə zəif dəyişmə müşahidə olunur. Bu da kompleks impedansda ölçmə sahəsinin tezliyinin artması ilə azalmaya səbəb olan dispersiyanın olduğunu göstərir [7, 8].

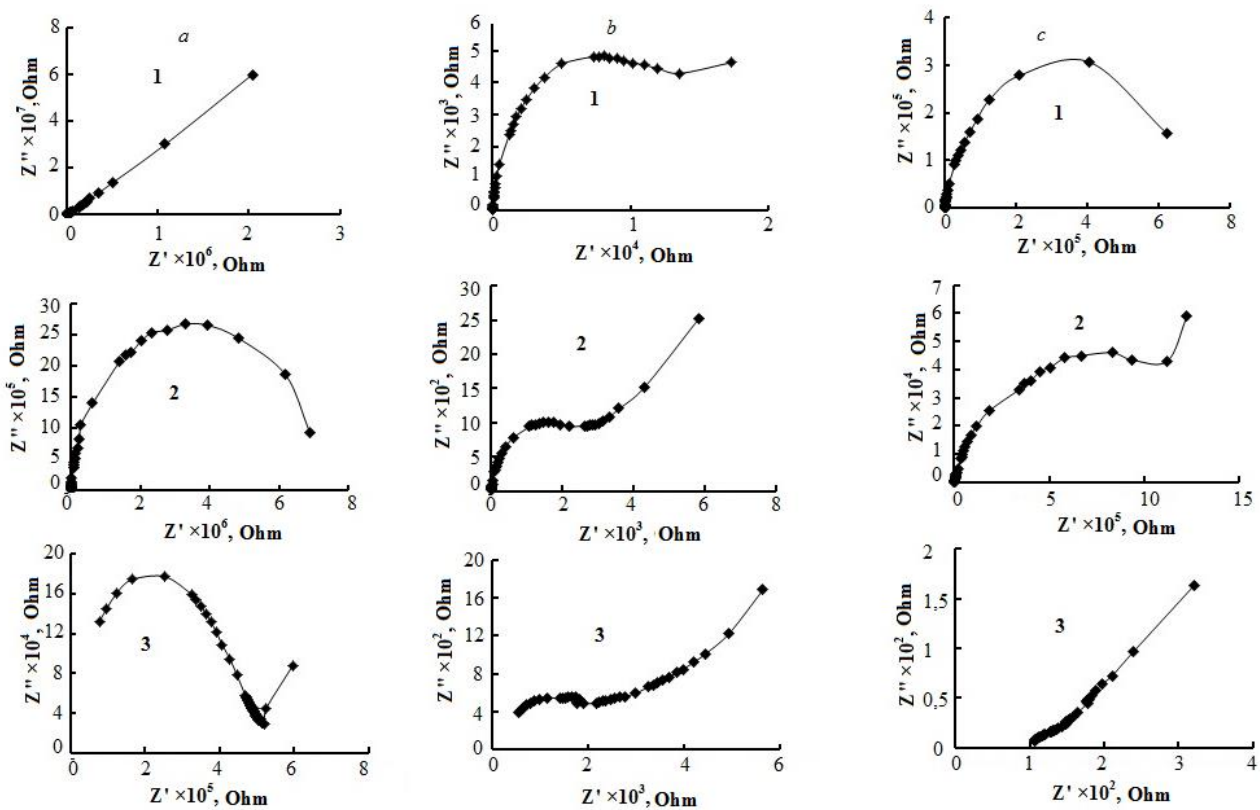
İmpedans dispersiyasının mövcudluğu elektrik relaksasiyası zamanı impedansın (Z'') xəyali komponentinin həqiqi (Z') komponenti üzərində asılılığını quraraq alınmış qodaqrafın köməyi ilə təyin olunur.



Şəkil 1. TlSe_{1-x}S_x (x=0; 0,2; 0,4) bərk məhlullarının kompleks impedans spektrinin həqiqi (Z') və xəyali (Z'') hissələrinin tezlikdən asılılığı. a- x=0; b-x=0,2 və c-x=0,4; 1-300 K, 2-350 K, 3-400K.

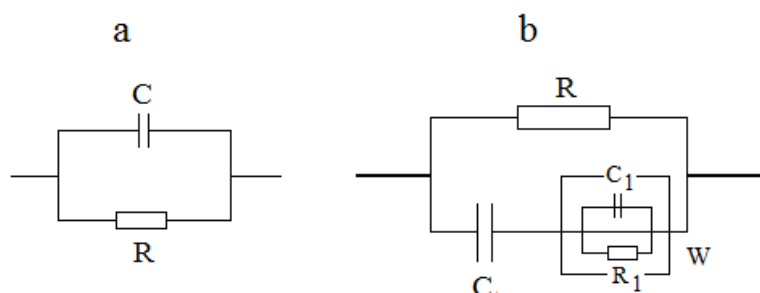
TlSe_{1-x}S_x (x=0; 0,2; 0,4) sistemli bərk məhlullarının impedans hodoqrafları qurulmuş və ekvivalent sxem əvəzləmələri üsulundan istifadə edərək ($Z''-Z'$) kompleks müstəvi diaqramları analiz edilmişdir. TlSe_{1-x}S_x (x=0; 0,1; 0,2) sistemli bərk məhlullarının 300 K, 350 K və 400K temperaturalarda impedans hodoqrafları şəkil 2-də verilmişdir.

Əyrilərdən göründüyü kimi, tədqiq olunan TlSe_{1-x}S_x bərk məhlul nümunələrində aşağı temperaturalarda kompleks müstəvi hodoqrafın qövsü Z' və Z'' -in kəsişmə nöqtəsində maksimum yarım dairəyə yaxın həqiqi oxa meyillənən əyrini təsvir edir. Hodoqrafın bu növü aşağı müqavimətli və təcridedici olmayan kontaktlı eynicinsli nümunəyə uyğun gəlir. Belə hodoqrafın ekvivalent sxemi bir paralel RC zəncirinə uyğundur və şəkil 3 a-da göstərilmişdir. Bu halda yükdaşınması tək relaksasiya müddəti ilə xarakterizə olunur.



Şəkil 2. TlSe_{1-x}S_x (x=0; 0,2; 0,4) sistemli bərk məhlullarının 300 K, 350 K və 400K temperaturalarda impedans hodoqrafları. a- x=0; b- x=0,2; c-x=0,4. 1-300 K, 2-350 K, 3-400 K.

Şəkil 2-də a, b və c əyrilərindən də göründüyü kimi, x=0 olduqda 400 K, bərk məhlulun tərkibinin x=0,2; 0,4 artması ilə 350 və 400K temperaturalarda impedans hodoqraflarının aşağı tezlikli hissəsində əlavə “şüalar” müşahidə olunur. Bu hala uyğun gələn hodoqrafın ekvivalent sxem şəklində təsviri şəkil 3-də göstərilmişdir.



Şəkil 3. $\text{TlSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0; 0,2; 0,4$) sistemli bərk məhlullarının kompleks impedans hodoqrafının ekvivalent sxemi. R–nümunənin müqaviməti, W–Varburq impedans diffuziyası.

Hodoqraf əyrilərində müşahidə olunan bu şüalar, Varburq diffuz impedansı ilə əlaqədardır [8]. Varburq impedansının mahiyyəti verilmiş diffuziya daşıyıcılarının sinusoidal signalının tezlik diapazonunda diffuziya layı sərhədinə çata bilməməsindən ibarətdir. Varburq diffuz impedansının yaranması böyük ehtimal ki, yüksək temperaturlarda kristalın superion hala keçməsi ilə bağlıdır. Bu da tədqiq olunan bərk məhlulların quruluşunda Tl^{+1} ionlarının vakansiyalar üzrə diffuziyası ilə şərtlənir.

YEKUN NƏTİCƏ

$\text{TlSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0; 0,2; 0,4$) bərk məhlullarında ion keçiriciliyi impedans spektroskopiyası metodu ilə müxtəlif temperaturlarda və $25\text{--}10^6$ Hz tezlik diapazonunda tədqiq edilmişdir. Ekvivalent sxem əvəzləmələri üsulundan istifadə edərək ($Z''\text{--}Z'$) kompleks müstəvi diaqramları analiz olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, $\text{TlSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0; 0,2; 0,4$) sistemi bərk məhlullarda otaq temperaturundan yuxarı temperaturlarda superion halına faza keçidi baş verir. Bu da tədqiq olunan bərk məhlulların quruluşunda Tl^{+1} ionlarının vakansiyalar üzrə diffuziyası ilə şərtlənir.

ƏDƏBİYYAT

1. Hahn, H., Kleingler, W. Röntgenographische beitrage zu den systemen Thallium-Selen and Tallium-Tellur // Zeitsch. Anorg chem., – 1949. – p. 110-119.
2. Kahsida, S. Ferroelectric phase transition in monoclinic TlS / S.Kahsida, K.Nakamura [et al.] // Solid State Communications, – 1992. – p. 127-130.
3. Kasida, S., Nakamura, K. A X-Ray Study of the Polimorphism in Thallium Monosulfide: The structure of Two Tetragonal Forms // Journal of Solid State Chemistry, – 1994. – p. 264-269.
4. Nakamura, K., Kasida, S. X-ray Study of the Room Temperature structure in monoclinic TlS // Journal of the Physical Society Japan, – 1993. – p. 3135-3141.
5. Sardarly, R. Phase Transition in TlS, TlSe and TlInS_2 Crystals Caused by Nanoscale Defects / Rauf Sardarly, Arzu Sardarli, Famin Salmanov [et al.] // International Journal of Theoretical and Applied Nanoscience and Nanotechnology, – 2018. – p. 5-10.
6. Panich, A.M. Physical Properties of the Low Dimensional A^3B^6 and $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}^6_2$ Compounds / A.M.Panich, R.M.Sardarly – NY: Nova Science Publishers, – 2010. – 310 p.
7. Sardarly, R.M. Conductivity on the localized states of $(\text{TlInSe}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$ solid solutions / R.M. Sardarly, O.A. Samedov, N.A. Aliyeva [et al.] // FTP, – 2015. – p. 1704-1709.
8. Sardarly, R.M. Impedance Spectroscopy Of $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ Solid Solutions In Radio Frequency Range / R.M. Sardarly, F.T. Salmanov, N.A. Aliyeva [et al.] // Modern Physics Letters B, – 2020. – p. 11-19.

**ION CONDUCTIVITY OF $TlSe_{1-x}S_x$ ($x=0; 0.2; 0.4$) SYSTEM SOLID SOLUTIONS****N.A. Aliyeva, R.A. Mammadov, G.M. Rushanova, S.D. Dadashova**

In the presented article, the charge transport processes of solid solution crystal samples of $TlSe_{1-x}S_x$ ($x=0; 0.2; 0.4$) grown by Bricman-Stockbarger technology and made in the form of capacitors by making contact with silver paste was studied by the impedance spectroscopy method at different temperatures (300, 350 and 400 K temperatures) and in the frequency range of $25-10^6$ Hz. Relaxation measures were detected in the crystal by changing the solid solution repair. Complex plane diagrams ($Z''-Z'$) were analyzed using the method of equivalent scheme substitutions. It is shown that the "rays" observed in the hodograph curves at higher temperatures are due to the Warburg diffuse impedance. The emergence of Warburg diffuse impedance is due to the transformation of the crystal into a superionic state at high temperatures. This is determined by the diffusion of Tl^{+1} ions on vacancies in the structure of the studied solid solutions.

Keywords: solid solution, loadcarrier, superionic conductivity

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ $TlSe_{1-x}S_x$ ($x=0; 0,2; 0,4$) СИСТЕМЫ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ**Н.А. Алиева, Р.А. Мамедов, Г.М. Рушанова, С.Д. Дадашева**

В представленной статье, методом спектроскопии импеданса исследованы процессы переноса заряда в образцах кристаллов твердого раствора $TlSe_{1-x}S_x$ ($x=0; 0,2; 0,4$), выращенных по технологии Брикмана-Стокбаргера и изготовленных в виде конденсаторов контактом с серебряной пастой, методом импедансной спектроскопии при различных температурах (300, 350 и 400 К) и в диапазоне частот $25-10^6$ Гц. Релаксационные меры были обнаружены в кристалле путем изменения восстановления твердого раствора. Сложные плоские диаграммы ($Z''-Z'$) анализировались методом эквивалентных схемных замен. Показано, что «лучи», наблюдаемые на кривых годографа при более высоких температурах, обусловлены диффузным импедансом Варбурга. Возникновение диффузного импеданса Варбурга связано с переходом кристалла в суперионное состояние при высоких температурах. Это определяется диффузией ионов Tl^{+1} по вакансиям в структуре исследуемых твердых растворов.

Ключевые слова: твердый раствор, перенос заряда, суперионная проводимость.