

06,11

Влияние давлений на электрические свойства многокомпонентных халькогенидов меди и серебра

© Н.В. Мельникова¹, Л.А. Сайпулаева², П.П. Хохлачев², А.Ю. Моллаев², А.Г. Алибеков²,
К.В. Курочка¹, О.Л. Хейфец¹, А.Н. Бабушкин¹

¹ Институт естественных наук Уральского федерального университета,
Екатеринбург, Россия

² Институт физики ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

E-mail: nvm.melnikova@gmail.com, a.mollaev@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 апреля 2015 г.)

В работе представлены результаты исследований влияния высоких давлений (до 45 GPa) и частот переменного электрического поля (10 Hz–10 MHz) на электрические свойства многокомпонентных халькогенидов меди и серебра. Проанализировано поведение электросопротивления образцов на постоянном токе при одноосном давлении вдоль измерительного электрического поля.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 13-02-00633 и 13-02-96033 p_урал_a.

1. Введение

Исследования физических свойств твердых электролитов, полупроводников и диэлектриков в условиях высоких и сверхвысоких давлений являются одной из интересных и сложных задач современной физики и химии твердого тела. Изучение этих вопросов важно для предсказания изменений электронной структуры и определяемых ею свойств, открывает новые направления для создания материалов с новыми физическими характеристиками. Халькогениды серебра и меди $ABCD_3$, $A = Ag, Cu$; $B = Ge, Sn, Pb, In$; $C = As, Sb, Bi$; $D = S,$

Se , к которым относятся некоторые природные минералы (маррит $AgPbAsS_3$, бертонит $CuPbSbS_3$, зелигманит $CuPbAsS_3$ и др.), являются новыми объектами исследования. Соединения обладают интересными физическими свойствами: сегнетоэлектрическими, пироэлектрическими, фотоэлектрическими, нелинейными оптическими [1–8]. Во многих соединениях данного типа, как природных, так и искусственно синтезированных, прослеживаются различные фазовые переходы: пьезо- и сегнетоэлектрические, переходы в сверхпроводящее состояние, переходы в состояние с суперионной проводимостью. Свойства таких материалов при высоких давлениях

Таблица 1. Кристаллическая структура и электрические характеристики соединений

№	Соединение	Сингония	Параметры ячейки, nm	Свойства
1	$(GeS)_{1-x}(CuAsS_2)_x$ ($x = 0.2$)	Куб.	$a = 0.530$	Смешанный электронно-ионный проводник
2	$(GeS)_{1-x}(CuAsS_2)_x$ ($x = 0.3$)	Тетрагон.	$a = 0.376$; $c = 0.521$	То же
3	$(GeS)_{1-x}(CuAsS_2)_x$ ($x = 0.4$)	Тетрагон.	$a = 0.376$; $c = 0.520$	>>
4	$(GeS)_{1-x}(CuAsS_2)_x$ ($x = 0.5$), соответствует формуле $CuGeAsS_3$	Тетрагон.	$a = 0.3766$; $c = 0.5212$	>>
5	$(GeSe)_{1-x}(CuAsSe_2)_x$ ($x = 0.5$), соответствует формуле $CuGeAsSe_3$	Тетрагон.	$a = 0.394$; $c = 0.548$	Полупроводник. Аномалия электропроводности в интервале 400–500 К
6	$(GeSe)_{1-x}(CuAsSe_2)_x$ ($x = 0.95$)	Аморфн.		Полупроводник, термисторные свойства
7	$CuInSbS_3$	Тетрагон.	$a = 0.55406$; $c = 1.10750$	Смешанный электронно-ионный проводник
8	$CuInAsS_3$	Тетрагон.	$a = 0.55184$; $c = 1.10845$	То же
9	$CuInAsSe_3$	Тетрагон.	$a = 0.57967$; $c = 1.15471$	Полупроводник, аномалия диэлектрической проницаемости в районе 190–220 К
10	$AgPbSbSe_3$	Куб.	$a = 0.5920$	Сегнетоэлектрические свойства
11	$AgSnSbSe_3$	Куб.	$a = 0.57991$	То же
12	$CuSnAsSe_3$	Монокл.	$a = 0.50975$; $b = 0.86158$; $c = 0.71368$; $\beta = 94.13^\circ$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$	Смешанный электронно-ионный проводник Сегнетоэлектрические свойства
13	$AgPbAsSe_3$	Монокл.	$a = 0.790$; $b = 1.194$; $c = 0.741$; $\beta = 100.8^\circ$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$	То же

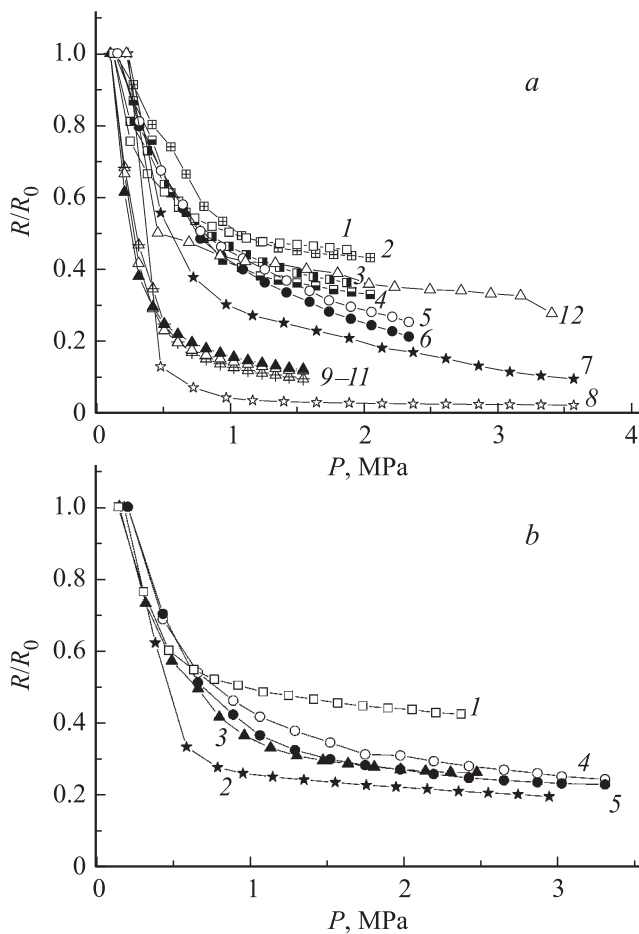


Рис. 1. Барические зависимости относительного изменения электросопротивления при одноосном сжатии образцов вдоль направления поля. *a* — 1–4 — четыре цикла нагружения CuSnAsSe_3 ; 5–6 — два цикла нагружения AgPbSbSe_3 ; 7–8 — два цикла нагружения AgSnSbSe_3 ; 9–11 — три цикла нагружения CuGeAsSe_3 , 12 — CuInSbS_3 ; *b* — 1, 2, 3 — $(\text{GeS})_{1-x}(\text{CuAsS}_2)_x$ при x соответственно 0,2, 0,3 и 0,4; 4–5 — два цикла нагружения $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$, $x = 0,95$.

практически не исследованы. Цель работы — исследование влияния одноосного (до 3,5 МПа), гидростатического (до 7 ГПа) и квазигидростатического (до 45 ГПа) давлений, на электрические свойства многокомпонентных халькогенидов меди и серебра: CuGeAsSe_3 , CuGeAsS_3 , CuInSbS_3 , CuInAsS_3 , CuInAsSe_3 , AgPbSbSe_3 , AgSnSbSe_3 , CuSnAsSe_3 и некоторых других, и оценка областей давлений существенных изменений в поведении электрических характеристик, соответствующих возможным барическим фазовым переходам.

2. Материалы и методы исследования

Синтез поликристаллических соединений осуществляли сплавлением исходных компонент (в качестве исходных материалов применяли реактивы высокой чистоты, не ниже ОСЧ) в режиме ступенчатого нагрева в кварце-

вых ампулах, эвакуированных до остаточного давления 10^{-4} Па, заполненных гелием или сверхчистым аргоном до $0,5 \cdot 10^5$ Па, и обескислороженных путем отжига с титановой губкой. Стеклообразные материалы получены закалкой из расплава путем погружения кварцевых ам-

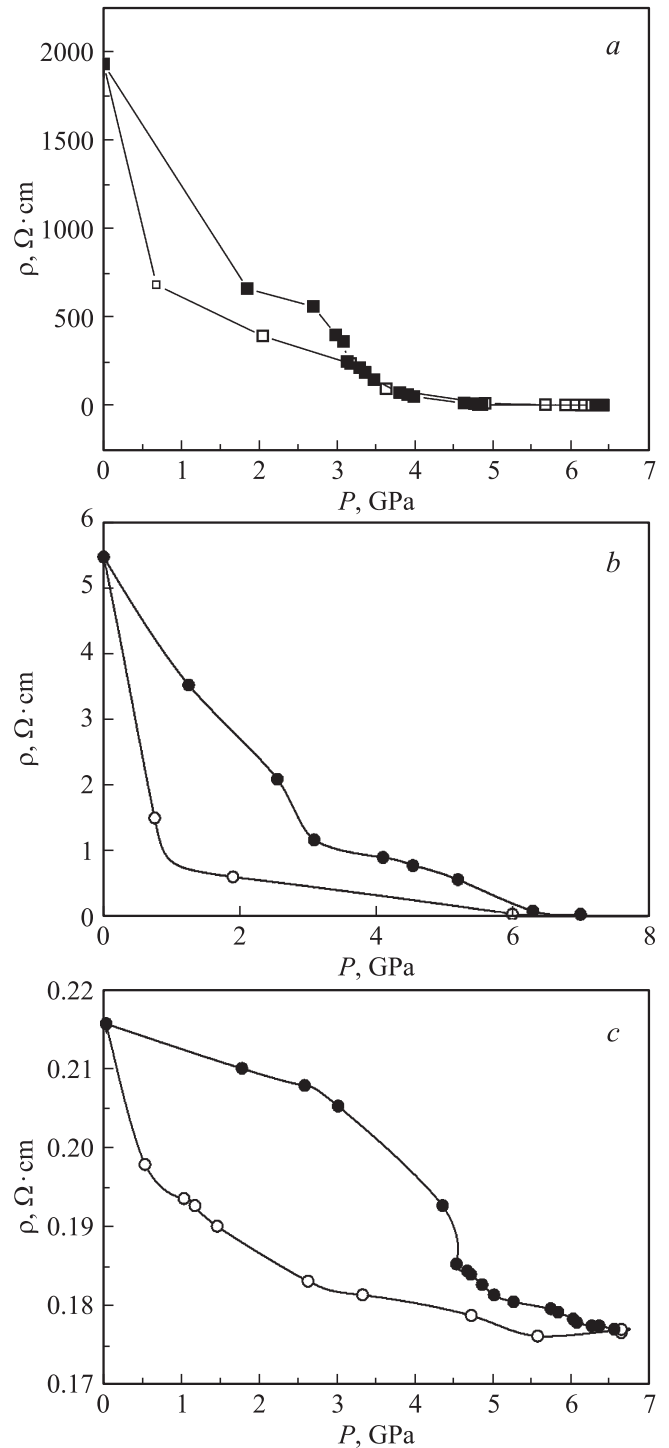


Рис. 2. Барические зависимости электросопротивления $(\text{GeSe})_{0,05}(\text{CuAsSe}_2)_{0,95}$ (*a*), AgPbAsSe_3 (*b*) и AgSnSbSe_3 (*c*) при увеличении (темные точки) до 7 ГПа и последующем уменьшении (светлые точки) гидростатического давления.

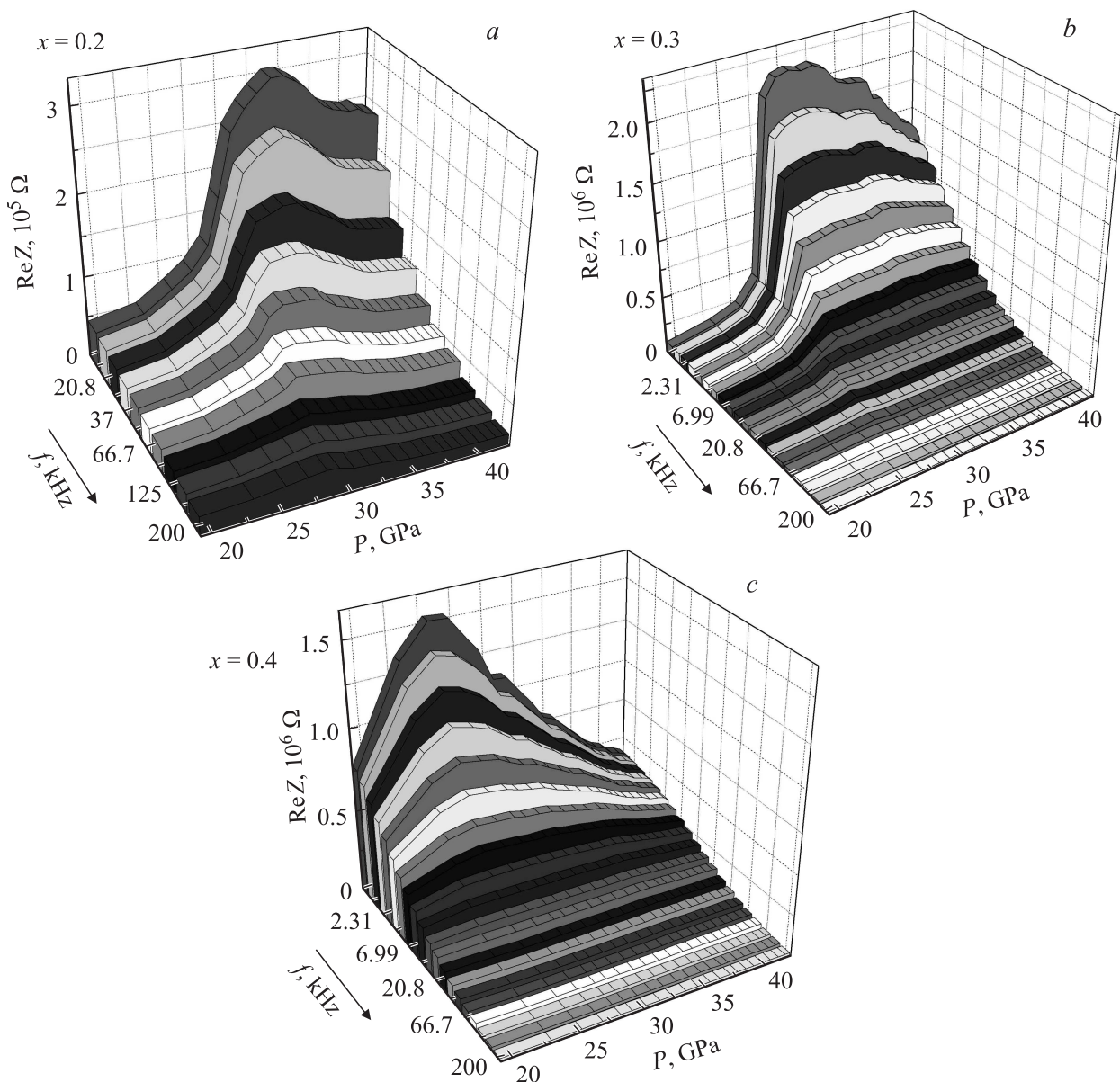


Рис. 3. Барические зависимости вещественной части импеданса ReZ ячеек с образцами $(\text{GeS})_{1-x}(\text{CuAsS}_2)_x$ при разных частотах переменного напряжения при увеличении давления: *a* — $x = 0.2$, *b* — $x = 0.3$, *c* — $x = 0.4$.

пул с расплавленным содержимым в ледяную воду или в раствор кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ со снегом.

Рентгеноструктурная аттестация выполнялась на дифрактометрах Shimadzu XRD 7000, Stadi-P и др. в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН. В табл. 1 представлены некоторые аттестационные кристаллографические и электрические характеристики материалов.

Для измерения электросопротивления при одноосном давлении до $\sim 3.5 \text{ MPa}$ использовали образцы с двумя плоско-параллельными гранями, поверхность которых представляла правильные геометрические фигуры (треугольник, прямоугольник, трапеция и т.д.). Образцы закрепляли между омическими контактами двумя плоско-

параллельными токовыми электродами из медных пластин, облуженных индием. Осевое сжатие образцов вдоль направления тока от „+“ к „-“ осуществляли с помощью червячной передачи, позволяющей устанавливать нагрузку на образец, в пределах шкалы манометра. Градуировка шкалы манометра от нагрузки позволила определить цену одного деления k , по шкале манометра определяли нагрузку на образец $F = kN$, где N — число делений шкалы манометра. Зная площадь поверхности S , на которую действует нагрузка F , вычисляли давление: $P = \frac{F}{S} = \frac{kN}{S}$.

При гидростатических давлениях до 7 GPa , создаваемых в аппарате высокого давления типа „тороид“, проведены измерения барических зависимостей удельного

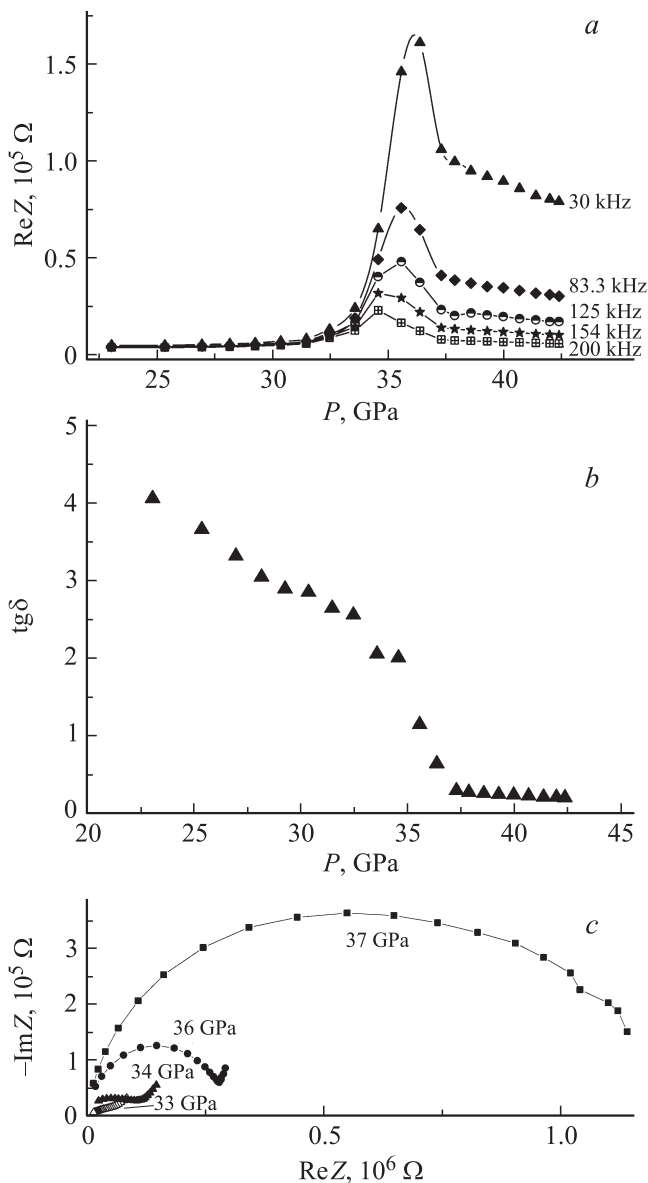


Рис. 4. Барические зависимости вещественной части импеданса (а), тангенса угла потерь (частота переменного напряжения 30 кГц) (b) и годографов импеданса (с) ячейки с образцом CuInAsS_3 при увеличении давления. Области давлений, в которых наблюдаются максимумы на кривых $\text{Re}Z(P)$ (а), соответствуют более быстрому уменьшению тангенса угла потерь (b), а область давлений $P > 36$ ГПа — качественному изменению вида годографов импеданса (с) — на годографах исчезают ветви, связанные с электродными процессами, которые играют значительную роль при малых частотах электрического поля.

электросопротивления $\rho(P)$ соединений на постоянном токе при комнатной температуре. Подробно методика получения давлений описана в работах [9,10].

Высокие статические давления до 45 ГПа создавали в камере высокого давления (КВД) с наковальнями из искусственных алмазов типа „карбонадо“, которые являются хорошими проводниками, что делает возможным использовать их в качестве электродов, и позволяет

исследовать электрические свойства образцов, помещенных в КВД [11], непосредственно во время деформации. Подробно методика создания и оценки давлений, а также калибровка КВД описана в [12]. Ошибка измерения давления в КВД составляла 5%. Исследуемые образцы, полученные сжатием порошкообразного исходного материала в КВД, имели диаметр ~ 0.2 мм, толщину — от 10 до 30 μm . Электрические свойства во всем интервале давлений изучали методом импедансной спектроскопии (в области частот 10 Гц–10 МГц), а также на постоянном токе. Импедансные измерения проводили с помощью универсального анализатора частотного отклика Solartron 1260А. При фиксированных частотах переменного напряжения, принадлежащих области частот, где влиянием электродных процессов можно пренебречь, изучены барические зависимости комплексной проводимости, импеданса, времен релаксации и тангенса угла потерь. Все измерения проведены при комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

При постепенном увеличении нагрузки при одноосном сжатии образцов сопротивление постоянному току вдоль измерительного поля уменьшается. Для ряда исследованных соединений оно уменьшается практически по экспоненциальному закону (рис. 1). При этом наблюдается повторяемость барического поведения электросопротивления после снятия нагрузки и последующих циклах нагружения (рис. 1). Это может свидетельствовать о том, что нагрузки, меньшие 3.5 МПа, не вызывают необратимых изменений в структуре материалов и в электронной структуре, а величина сопротивления определяется концентрацией свободных носителей и их подвижностью.

При исследовании электросопротивления в постоянном электрическом поле в условиях гидростатических давлений до 7 ГПа установлено, что в материалах $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$, AgPbAsSe_3 , AgSnSbSe_3 наблюдается гистерезис (рис. 2). При увеличении давления от атмосферного до 7 ГПа электросопротивление материалов AgPbAsSe_3 и $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ уменьшается на два порядка, сопротивление AgSnSbSe_3 уменьшается в 1.2 раза, возвращаясь к исходному значению при уменьшении давления. Наблюдаемый гистерезис может быть связан с обратимыми фазовыми переходами в областях давлений, которые оцениваются как средние между областями давлений, в которых наблюдаются существенные изменения в поведении электросопротивления при увеличении и уменьшении давления.

Анализ влияния высоких статических давлений до 45 ГПа на электрические характеристики, которые очень чувствительны к изменениям кристаллической и электронной структуры, позволил определить интервалы давлений, в которых существенно изменяется поведение всех исследуемых свойств соединений, эти изменения

Таблица 2. Интервалы давлений ΔP , в которых существенно изменяется поведение электрических характеристик соединений (номера образцов те же, что в табл. 1)

Номер образца	ΔP , GPa
1	29–31
2	27–29
3	25–27
4	26–27
5	18–20
6	1–2, ~ 27, 38–43
7	36–38
8	38–40
9	36–38
10	27–28, 41–42
11	2.5–3, 28–29
12	35–37, 39–41
13	1.5–2, 31–32

могут быть связаны с барическими фазовыми переходами. Измерения электрических свойств материалов непосредственно в процессе деформации позволили выявить особенности барических зависимостей импеданса, адмиттанса, тангенса угла потерь, времен релаксации в интервале давлений 10–45 GPa. На рис. 3, 4 представлены примеры барических зависимостей некоторых электрических характеристик материалов, демонстрирующие аномальное поведение исследуемых параметров в областях давлений, соответствующих возможным фазовым переходам.

4. Заключение

Проведена оценка областей давлений возможных фазовых переходов в исследованных халькогенидах меди и серебра (табл. 2). Области давлений для каждого соединения оценены, как пересечение барических областей, в которых наблюдали гистерезис электрических параметров при уменьшении давления, и особенности поведения всех исследованных характеристик материала: вещественной и мнимой частей импеданса, тангенса угла потерь, времен релаксации, относительного изменения электросопротивления в постоянном электрическом поле. Установлено, что электрические свойства при высоких давлениях на переменном токе коррелируют с данными исследований на постоянном токе и с полученными ранее данными о влиянии давлений на термоэдс и магнитосопротивление материалов. Предварительно можно сделать вывод, что фазовые переходы в исследованных кристаллических материалах при давлениях, превосходящих 20 GPa, являются необратимыми. В аморфном материале $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ изменения электросопротивления при увеличении и последующем уменьшении давления обратимы во всем изученном интервале давлений, создаваемых разными методами.

Список литературы

- [1] О.Л. Хейфец, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, Л.Л. Нугаева. ЖТФ **77**, 1, 90 (2007).
- [2] O. Kheifets, N. Melnikova, L. Saipulaeva, A. Alibekov, A. Mollaev, A. Babushkin, G. Tikhomirova. High Pres. Res. **29**, 2, 261 (2009).
- [3] О.Л. Хейфец, Н.В. Мельникова, А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, С.Н. Каллаев, Р.М. Ферзалиев, А.Г. Алибеков, А.Н. Бабушкин. ФТВД **19**, 4, 26 (2009).
- [4] Н.В. Мельникова, О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин, К.В. Курочка. Сенсорная электроника и микросистемные технологии **1(7)**, 4, 52 (2010).
- [5] Н.В. Мельникова, А.Г. Алибеков, Л.А. Сайпулаева, О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин, А.Ю. Моллаев, С.Н. Каллаев, Р.М. Ферзалиев. ФТТ **53**, 12, 2352 (2011).
- [6] A. Galdamez, F. López-Vergara, P. Barahona. J. Solid State Electrochem. **16**, 697 (2012).
- [7] Л.А. Сайпулаева, Ф.С. Габибов, Н.В. Мельникова, А.Г. Алибеков, О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин, К.В. Курочка. ЖЭТФ **142**, 1044 (2012).
- [8] Ф.С. Габибов, Е.М. Зобов, Л.А. Сайпулаева, А.Г. Алибеков, Н.В. Мельникова, О.Л. Хейфец. ФТТ **57**, 6, 1172 (2015).
- [9] L.G. Khvostantsev, L.P. Vereshchagin, A.P. Novikov. High Temp.-High Pres. **9**, 6, 673 (1997).
- [10] А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин. Неорган. материалы **37**, 4, 405 (2001).
- [11] E.N. Yakovlev, B.W. Vinogradov, G.N. Stepanov, Yu. Timofeev. Rev. Phys. Chem. Jpn. **50**, 243 (1980).
- [12] A.N. Babushkin. High Pres. Res. **6**, 349 (1992).