

06,05

## Магнитные и электрические свойства кристаллических материалов на основе халькогенидов индия и меди в широкой области температур и давлений

© Н.В. Мельникова<sup>1</sup>, Ю.А. Кандрина<sup>1</sup>, А.В. Тебеньков<sup>1</sup>, Е.А. Степанова<sup>1</sup>,  
А.Н. Бабушкин<sup>1</sup>, А.Ю. Моллаев<sup>2</sup>, Л.А. Сайпулаева<sup>2</sup>, А.Г. Алибеков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Институт естественных наук,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН,  
Махачкала, Россия

E-mail: nvm.melnikova@gmail.com

(Поступила в Редакцию 14 июня 2016 г.)

Проанализировано влияние температур (2–300 К) и высоких давлений (до 50 GPa) на электрические и магнитные свойства кристаллических материалов на основе халькогенидов меди и индия с общей формулой  $(InB)_{1-x}(CuAB_2)_x$  (где  $A = As, Sb; B = S, Se$ ), а также кристаллических  $CuInSe_2$  и  $CuInS_2$ .

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-02-00857-а).

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43955.245

### 1. Введение

Многокомпонентные кристаллические и аморфные материалы на основе халькогенидов меди, индия и элементов пятой группы с общей формулой  $(AB)_{1-x}(CDB_2)_x$  (где  $A = Ge, In; B = S, Se; C = Ag, Cu; D = As, Sb$ ) обладают интересными физическими свойствами, проявляя (иногда одновременно) ионную проводимость и высокую фоточувствительность [1–3], сегнетоэлектрические свойства [1,2] и наличие вентильного эффекта [2]. В некоторых материалах этой системы в условиях высоких давлений при комнатной температуре наблюдаются фазовые переходы и отрицательное магнитосопротивление [4,5].

В настоящей работе представлены результаты исследований магнитной восприимчивости (при температурах от 2 до 300 К), магнитосопротивления и электрических свойств (в условиях низких температур и давлений до 50 GPa) материалов, относящихся к указанной выше системе  $(InS)_{0.5}(CuAsS_2)_{0.5}$ ,  $(InSe)_{0.5}(CuAsSe_2)_{0.5}$  и  $(InS)_{0.5}(CuSbS_2)_{0.5}$ , соответствующих формулам  $CuInAsS_3$ ,  $CuInAsSe_3$  и  $CuInSbS_3$ , а также соединений  $CuInSe_2$  и  $CuInS_2$ .

### 2. Методика и техника эксперимента

Соединения  $CuInAsS_3$ ,  $CuInAsSe_3$  и  $CuInSbS_3$  кристаллизуются в тетрагональной сингонии. На дифрактограммах материалов присутствует серия линий структуры халькопирита. Наблюдается преимущественная ориентация в направлении (112), степень ориентации составляет около 65% для материалов  $CuInAsS_3$  и  $CuInSbS_3$ . Параметры решеток, близкие к параметрам решеток соединений  $CuInSe_2$  и  $CuInS_2$ , имеющих структуру халькопирита, меняются с изменением радиусов входящих

элементов (см. таблицу). Атомы мышьяка (или сурьмы) могут занимать такие же тетраэдрические позиции, которые занимают атомы меди и индия в структуре  $CuInSe_2$  и  $CuInS_2$ , или тетраэдрические пустоты в структуре халькопирита. На возможность этого указывают близкие значения ионных радиусов и заряды соответствующих ионов. При синтезе поликристаллов вырастали крупные монокристаллы. При изготовлении образцов слитки хорошо раскалывались вдоль плоскости (112).

Исследования и анализ влияния частоты электрического поля, температуры и давления на электрические и магнитные свойства соединений проведены в области частот  $10 \mu\text{Hz} - 32 \text{ MHz}$ , в интервале температур 2–300 К при давлениях до 50 GPa. Измерения температурных и барических зависимостей электрических свойств и определение частотных областей, в которых максимально исключены влияния границ образец–электрод, проводились с помощью импедансметра/диэлектрического спектрометра Solartron 1260A и системы ModuLab Materials Test System. Низкотемпературные измерения проводили, помещая образцы в автономный криостат замкнутого цикла с двухступенчатым криогенным рефрижератором DE-204SL. Для генерации высоких давлений применялись камеры высокого давления (КВД) с наковаль-

Параметры элементарных ячеек исследованных соединений, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии

Соединение	Параметры ячейки, nm	$c/a$
$CuInAsSe_3$	$a = 0.57967, c = 1.15471$	1.9908
$CuInAsS_3$	$a = 0.55184, c = 1.10845$	2.0086
$CuInSbS_3$	$a = 0.55406, c = 1.10750$	1.9989
$CuInSe_2$	$a = 0.57820, c = 1.16217$	2.0099
$CuInS_2$	$a = 0.55227, c = 1.11000$	2.0098

нями из алмазов типа „карбонадо“, которые хорошо проводят электрический ток и служат электродами, позволяя измерять электрические свойства материала непосредственно во время деформации. Градуировка КВД и технические детали подробно описаны в [6]. При измерении магнитосопротивления в поперечном магнитном поле при значениях индукции до 1 Т КВД помещались в панцирный магнит. Установка позволяла независимо изменять величину давления и магнитного поля непосредственно в ходе эксперимента.

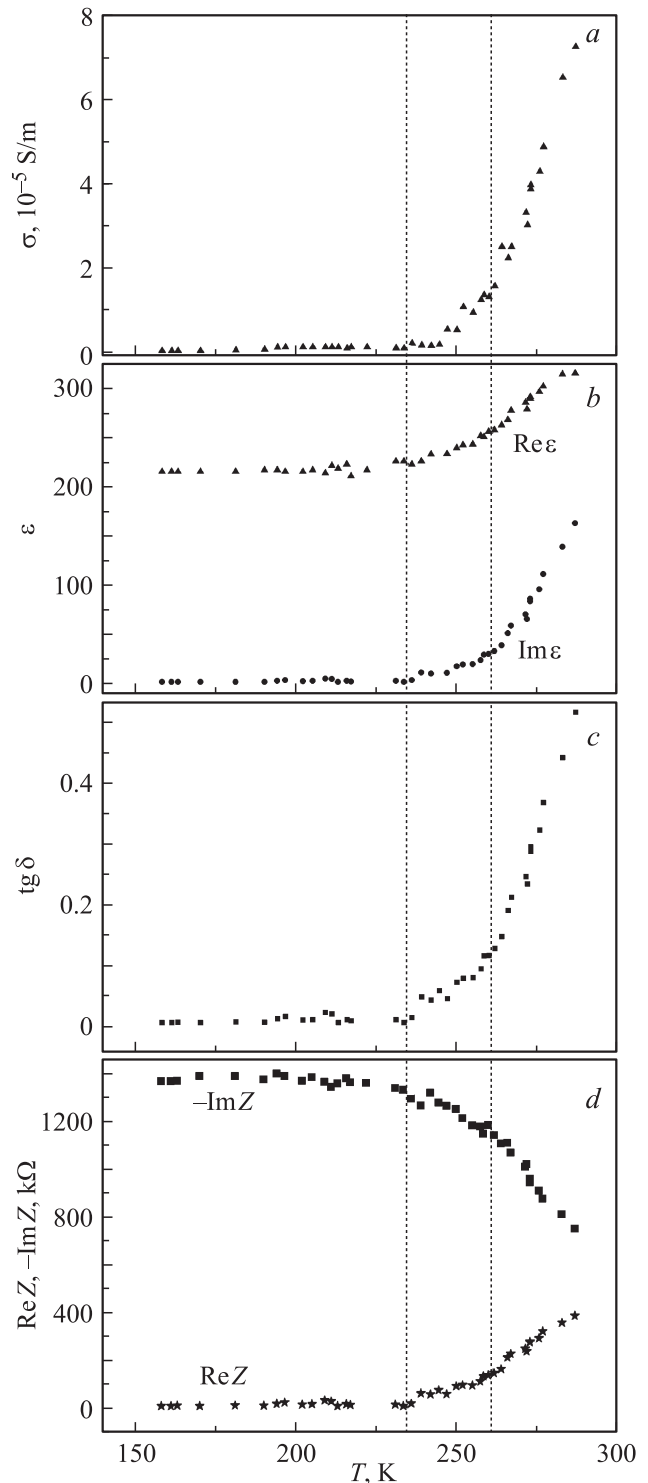
Измерения магнитной восприимчивости в интервале температур 2–300 К проводились с помощью SQUID-магнитометра MPMS (Magnetic Property Measurement System)-XL-7 ЕС. Чувствительность при измерениях магнитного момента при возвратно-поступательном движении образца или при так называемых RSO-измерениях (RSO — reciprocating sample option) составляла  $1 \cdot 10^{-8} \text{ G} \cdot \text{cm}^3$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

Исследованные материалы проявляют активационный тип проводимости. В  $\text{CuInAsSe}_3$  наблюдалась аномалия диэлектрической проницаемости в интервале 190–220 К [2]. Замена селена на серу в этом соединении привела к появлению ионного переноса, поэтому  $\text{CuInAsS}_3$ , а также  $\text{CuInSbS}_3$  являются смешанными электронно-ионными проводниками. Доля ионной проводимости составляет 15–20% от общей проводимости. Область температур начала заметного ионного переноса в  $\text{CuInSbS}_3$  (240–270 К) при замене мышьяка на сурьму в соединении  $\text{CuInAsS}_3$  понизилась на 20–30 К по сравнению с соответствующей температурной областью в соединении  $\text{CuInAsS}_3$  (260–300 К). На рис. 1 представлены температурные зависимости электрических свойств  $\text{CuInSbS}_3$ , пунктирными линиями отмечена температурная область начала заметного ионного переноса.

Исследования магнитной восприимчивости  $\text{CuInAsSe}_3$ ,  $\text{CuInAsS}_3$ ,  $\text{CuInSbS}_3$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  в температурном интервале 2–300 К в области магнитных полей до 7 Т проведены с целью возможной оценки доли ионности связи, установления наличия парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости при низких температурах. В соединениях, которые активно исследуются как материалы, перспективные для фотоники, таких как  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{CuInS}_2$ , наличие атомной диффузии и ионного переноса по катионам первой группы может влиять на свойства и определять особенности их поведения при изменении термодинамических условий. Ковалентно-ионная связь (характерная для соединений типа  $A^I B^III C_2^{VI}$ , а также других соединений на их основе) и соотношение ковалентного и ионного типов связей определяют транспортные свойства, такие как энергия активации электропроводности, наличие и доля ионного переноса, характеристики диэлектрических постоянных и др. Зависимость магнитной восприимчивости со-

единений  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInAsSe}_3$ ,  $\text{CuInAsS}_3$  от температуры в области от 75 до 300 К характерна для диамагнетиков, более сложная зависимость наблюдалась для  $\text{CuInSbS}_3$  (рис. 2). При понижении температуры от



**Рис. 1.** Температурные зависимости удельной электропроводности (a), диэлектрической проницаемости (b), тангенса угла диэлектрических потерь (c), вещественной и мнимой частей импеданса (d)  $\text{CuInSbS}_3$ . Частота 8 kHz, медные электроды.

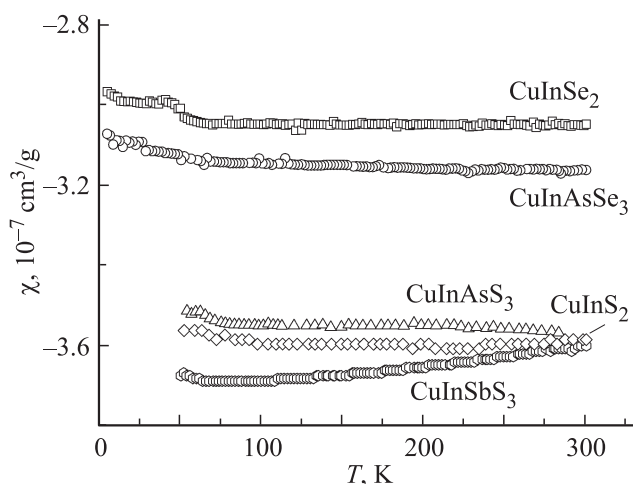


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости исследованных соединений в поле 7 Т.

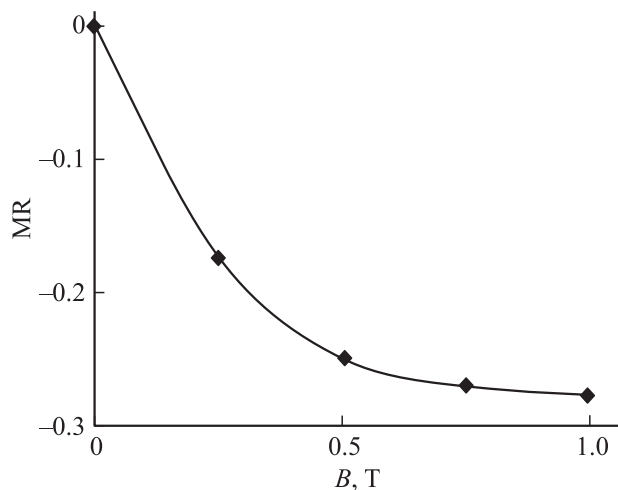


Рис. 3. Полевая зависимость магнитосопротивления  $\text{CuInAsSe}_3$  при давлении 20 ГПа ( $T = 300$  К).

75 до 2 К магнитная восприимчивость уменьшается по модулю, что можно связать с ростом ее парамагнитной составляющей. Наблюдаемые значения парамагнитной восприимчивости могут быть объяснены наличием ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , содержащих нечетное число электронов. Аналогичная ситуация наблюдалась при исследовании соединения  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  [7], когда наличие связей  $\text{Cu-S-Cu}$  и ионов  $\text{Cu}^{2+}$  при уменьшении температуры обуславливало переход от диамагнитного состояния в парамагнитное, вызванное собственными магнитными моментами неспаренных электронов в ионах  $\text{Cu}^{2+}$ . Оценены ланжевеновская магнитная восприимчивость ионных остовов атомов решетки (по формуле Кирквуда [8]) и парамагнитная составляющая при низких температурах в материалах. Проведена оценка количества парамагнитных центров при условии, что кюри-вейссовский парамагнетизм вызван собственными магнитными моментами неспаренных электронов в

ионах  $\text{Cu}^{2+}$ , содержащих нечетное число электронов. По оценкам, проведенным для соединения  $\text{CuInSbS}_3$ , значения ланжевеновской и ван-флековской составляющих магнитной восприимчивости равны  $-0.568 \cdot 10^{-6}$  и  $0.198 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$  соответственно. Аналогичные оценки для  $\text{CuInS}_2$  позволили установить значение удельной восприимчивости Ланжевена ( $-0.526 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ ), а также ван-флековской парамагнитной восприимчивости, обусловленной отклонением распределения электронной плотности атомов от сферической симметрии ( $0.166 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ ), и если кюри-вейссовский парамагнетизм вызван ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , то такие ионы содержатся приблизительно в одной молекуле из 140.

Анализ влияния высоких статических давлений (до 50 ГПа) на электросопротивление  $R$  и магнитосопротивление  $\text{MR}$  изучаемых материалов позволил определить барические области, в которых наблюдаются существенные изменения в поведении электрических характеристик и  $\text{MR}$  материалов. Установлено, что для  $\text{CuInAsS}_3$  и  $\text{CuInAsSe}_3$   $\text{MR} < 0$  в области давлений 15–50 ГПа. Полевая зависимость  $\text{MR}$  для  $\text{CuInAsSe}_3$  при давлении  $P = 20$  ГПа представлена на рис. 3. Существует корреляция между особенностями поведения электро- и магнитосопротивления при изменении давления. На кривых  $R(P)$  и  $\text{MR}(P)$  одновременно наблюдались экстремумы в барических областях 17–19, 28–32, 36–38 ГПа для  $\text{CuInSbS}_3$ , 38–40 ГПа для  $\text{CuInAsS}_3$  и 36–38 ГПа для  $\text{CuInAsSe}_3$ . Наблюдаемые сдвиги интервалов возможных структурных переходов в области давлений 36–40 ГПа при изменении радиусов атомов элементов, входящих в соединения, могут быть объяснены эффектом химического сжатия решетки. Полученные области давлений близки к барическим интервалам, в которых существенно менялось поведение параметров, характеризующих импеданс материалов, и согласуются с ранее проведенными для некоторых из них оценками [4]. Аналогичные особенности электрических характеристик при увеличении давления до 50 ГПа, такие как проявление отрицательного  $\text{MR}$ , смена знака термоэдс, аномалии на барических зависимостях параметров импеданса и времен релаксации электросопротивления, наблюдались и в поликристаллических  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{CuInS}_2$ . В работе [5] отмечалось, что наблюдаемое поведение свойств при указанных давлениях согласуется с данными о барических структурных переходах в  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{CuInS}_2$ . Указанные особенности поведения свойств соединений  $\text{CuInSbS}_3$ ,  $\text{CuInAsS}_3$ ,  $\text{CuInAsSe}_3$  при увеличении давления также могут быть связаны с барическими структурными изменениями кристаллической решетки и изменением электронной структуры.

#### 4. Заключение

Исследовано влияние температур 2–300 К и высоких давлений до 50 ГПа на электрические и магнитные свойства кристаллических материалов на основе халько-

генидов меди и индия:  $\text{CuInAsSe}_3$ ,  $\text{CuInSbS}_3$ ,  $\text{CuInAsS}_3$ ,  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{CuInS}_2$ . Проведены оценки ланжевеновской магнитной восприимчивости ионных остовов атомов решетки и парамагнитной составляющей при низких температурах в материалах. Определены барические области, в которых наблюдаются существенные изменения в поведении электрических характеристик и магнитосопротивления материалов.

## Список литературы

- [1] Л.А. Сайпулаева, Ф.С. Габибов, Н.В. Мельникова, А.Г. Алибеков, О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин, К.В. Курочка. *ЖЭТФ* **142**, 5 (11), 1044 (2012).
- [2] Ф.С. Габибов, Е.М. Зобов, Л.А. Сайпулаева, А.Г. Алибеков, Н.В. Мельникова, О.Л. Хейфец. *ФТТ* **57**, 6, 1192 (2015).
- [3] N.V. Melnikova, A.Yu. Mollaev, O.L. Kheifets, L.A. Saypulaeva, P.P. Hohlachev, A.G. Alibekov, A.L. Filippov, A.N. Babushkin, K.V. Kurochka. *Azerb. J. Phys.* **21**, 2, 3 (2015).
- [4] Н.В. Мельникова, Л.А. Сайпулаева, П.П. Хохлачев, А.Ю. Моллаев, А.Г. Алибеков, К.В. Курочка, О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин. *ФТТ* **57**, 10, 2025 (2015).
- [5] Н.В. Мельникова, А.В. Тебеньков, Г.В. Суханова, И.С. Устинова, А.Н. Бабушкин. *Изв. РАН. Сер. физ.* **78**, 4, 447 (2014).
- [6] A.N. Babushkin. *High Pres. Res.* **6**, 349 (1992).
- [7] А.Н. Бабушкин. Автореф. докт. дис. УПИ им. С.М. Кирова. Екатеринбург (1992). 39 с.
- [8] Ya.G. Dorfman. *Diamagnetism and the chemical bond*. American Elsevier Publ. (1965). 182 p.