

PACS: 62.50.+p, 72.20.-i

О.Л. Хейфец¹, Н.В. Мельникова¹, А.Ю. Моллаев², Л.А. Сайпулаева²,
С.Н. Каллаев², Р.М. Ферзалиев², А.Г. Алибеков², А.Н. Бабушкин¹

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ $AgPbSbSe_3$, $CuSnAsSe_3$, $CuSnSbSe_3$,
 $AgSnSbSe_3$ и $CuSnSbS_3$

¹Уральский государственный университет
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия

²Институт физики Дагестанского научного центра РАН
ул. М. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия
E-mail: olga.kobeleva@usu.ru и alex.home@r66.ru

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2008 года

Исследованы электрические свойства под давлением 15–45 GPa кристаллических халькогенидов $AgPbSbSe_3$, $CuSnAsSe_3$, $CuSnSbSe_3$, $AgSnSbSe_3$ и $CuSnSbS_3$. Обнаружены области существования в соединениях фазовых переходов. Проведено сравнение свойств исследованных соединений со свойствами аналогичных материалов.

Ключевые слова: кристаллические халькогениды, фазовые переходы, электрические свойства, химическая связь, электронная структура, сегнетоэлектрики

Исследования изменений физических свойств твердых электролитов, полупроводников, диэлектриков и сегнетоэлектриков под действием высоких 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, аккумуляторов с высокими удельными характеристиками, высокоемких электролитических конденсаторов, датчиков физических параметров, различных приборов, управляемых давлением.

Объектами исследования являются, в частности, многокомпонентные кристаллические и аморфные халькогениды серебра и меди с общей формулой $(AB)_{1-x}(CDB_2)_x$, где $A = Ge, Sn, Pb, In$; $B = S, Se$; $C = Ag, Cu$; $D = As, Sb, Bi$, $x = 0.1-1.0$ (при $x = 0.5$ формула имеет вид $CADB_3$, например $CuGeAsS_3$, $AgPbSbS_3$ и др.). Среди соединений этой системы обнаружены ионные проводники (с проводимостью по ионам серебра и меди), полупроводники, смешанные электронно-ионные проводники, материалы, проявляющие пи-

ро- и сегнетоэлектрические свойства [1–6]. Однако свойства таких материалов при высоких давлениях практически не исследованы.

Целью настоящей работы является исследование электрических свойств халькогенидов из указанной выше системы (при значении $x = 0.5$): AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 , AgSnSbSe_3 и CuSnSbS_3 при давлениях до 45 GPa и сравнение свойств этих соединений и аналогичных материалов.

Материалы и методы исследования

Синтезированные нами поликристаллические соединения являются рентгенографически однофазными и индицируются в сингониях с параметрами элементарных ячеек, представленных в таблице [3].

Таблица

Структурные данные синтезированных соединений

Соединение	Сингония	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
		nm			grad		
AgSnSbSe_3	Кубическая	0.580	–	–	–	–	–
AgPbSbSe_3		0.592	–	–	–	–	–
CuSnSbSe_3	Моноклинная	1.169	0.849	0.748	–	90.84	–
CuSnAsSe_3		0.510	0.862	0.714	–	94.13	–
CuSnSbS_3	Триклинная	0.940	0.926	0.680	91.84	92.43	87.91

При нормальном давлении материалы являются сегнетоэлектриками – полупроводниками [3], как и некоторые природные минералы с аналогичными химическими формулами (маррит AgPbAsS_3 , фрейеслебенин AgPbSbS_3 , бертонит CuPbSbS_3 , зелигманит CuPbAsS_3) [7], CuSnAsSe_3 является одновременно ионным проводником с проводимостью по ионам меди.

Для всех исследуемых соединений характерно типичное поведение диэлектрической проницаемости – четкие или размытые максимумы в окрестности температуры Кюри.

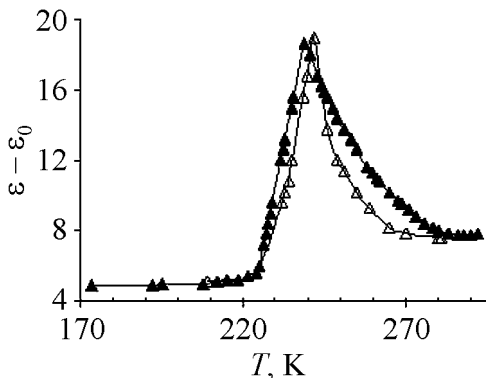


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости AgSnSbSe_3 : 1 – охлаждение, 2 – нагрев

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ($\epsilon - \epsilon_0$) для AgSnSbSe_3 при частоте 1 MHz приведена на рис. 1. Здесь ϵ – измеряемая в эксперименте величина, ϵ_0 – значение диэлектрической проницаемости, которая была постоянной при приближении к температуре T_C , $\epsilon_0 \approx 2000$ на частоте 1 MHz в окрестности T_C . Наименьшая температура Кюри для пяти исследуемых соединений наблюдается у AgPbSbSe_3 и составляет 120 K [3].

Электрические свойства образцов в области давлений 15–45 GPa изучали методом импедансной спектроскопии с помощью измерителя-анализатора импеданса RLC-2000 в области частот 100 Hz–200 kHz. Исследования проводили при температуре 300 K. Погрешность измерения электрических характеристик составляла 0.025%. При этом напряжение на образце изменяли в пределах от 0.03 до 50 mV в зависимости от диапазона измерений.

Гидростатические давления до 0.7 GPa были получены в камере из термообработанной бериллиевой бронзы. В качестве среды, передающей давление, использовали смесь керосин–масло–пентан. Высоких гидростатических давлений до 7 GPa достигали в камере типа плоской наковальни с лункой, при этом образец помещали во фторопластовую капсулу, заполненную смесью этанола с метанолом [8].

Для генерации давлений до 45 GPa использовали камеру высокого давления (КВД) с наковальнями типа «закругленный конус–плоскость» из искусственных поликристаллических алмазов «карбонадо», которые являются хорошими проводниками электрического тока, что позволяет исследовать электрические свойства образцов, помещенных в КВД [9].

Результаты и их обсуждение

В результате анализа полученных барических зависимостей годографов импеданса, сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь во всех материалах были обнаружены области существенных изменений электрических свойств и гистерезис электрических характеристик при постепенном снятии нагрузки с образца. С ростом давления во всех исследованных соединениях наблюдали снижение электросопротивления с локальными особенностями в областях предполагаемых фазовых переходов. В экспериментах, проводимых в области гидростатических давлений, сопротивление возвращалось к исходным значениям. При давлениях 15–45 GPa во всех материалах, за исключением CuSnSbS_3 , наблюдали снижение значения сопротивления после снятия нагрузки по сравнению с его значением до повышения давления.

Барические зависимости удельного сопротивления AgSnSbSe_3 при давлениях до 7 GPa, измеренные на постоянном токе при температуре 300 K, приведены на рис. 2,а. Из зависимостей видно, что сопротивление убывает с ростом давления со скоростью, зависящей от интервала давлений. Самая высокая скорость убывания сопротивления с ростом давления наблюдается в окрестности 3 GPa. При снятии нагрузки с образца значение сопротивления возвращается к исходной величине, однако наблюдается гистерезис (скорость возрастания сопротивления с уменьшением давления становится намного больше в области ~ 2 GPa). Наличие гистерезиса может быть связано с существованием фазового перехода первого рода в окрестности давлений 2.5–3 GPa (область перехода определяли как среднее между областями изменений при нагружении и снятии нагрузки). Аналогичную картину в области давлений 1.5–2 GPa наблюдали в сегнетоэлектрике AgPbAsSe_3 [10].

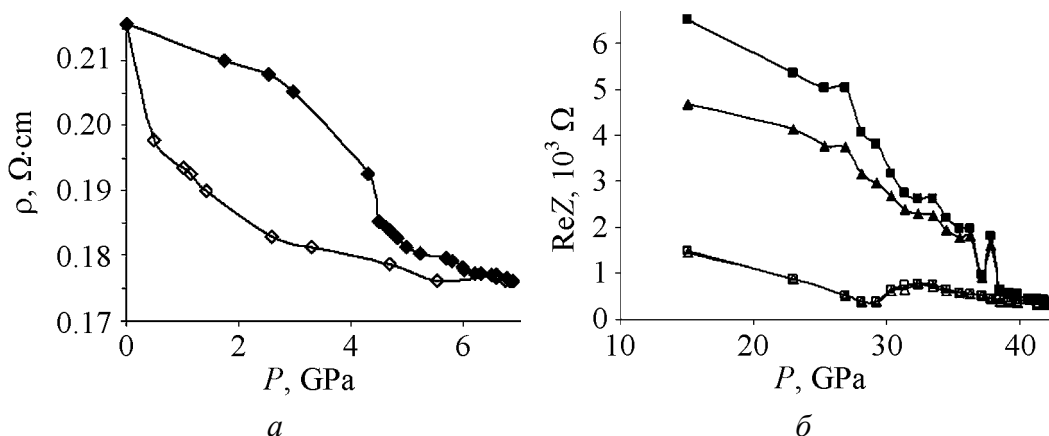


Рис. 2. Барические зависимости сопротивления AgSnSbSe_3 при давлениях до 7 GPa (а) и 15–45 GPa (б): зачерненные символы – нагружение, светлые – снятие нагрузки; \blacksquare, \square – 41.6 kHz, $\blacktriangle, \triangle$ – 200 kHz

С ростом давления от 15 до 42 GPa вещественная часть комплексного сопротивления AgSnSbSe_3 убывает (см. рис. 2,б), в областях 27–33 и 37–39 GPa наблюдаются локальные максимумы (чем ниже частота, тем более четко выражены максимумы). При снятии нагрузки некоторая особенность на кривой $\text{Re}Z(P)$ отмечается в области давлений 28–30 GPa. Величина сопротивления после снятия нагрузки в несколько раз меньше, чем при нагружении, что может быть связано с остаточными деформациями и релаксационными процессами.

На рис. 3 приведены годографы импеданса AgPbSbSe_3 , CuSnSbS_3 и CuSnAsSe_3 при нагружении и снятии нагрузки с образца. Годографы, полученные при нагружении AgPbSbSe и CuSnSbS_3 , в области высоких и средних

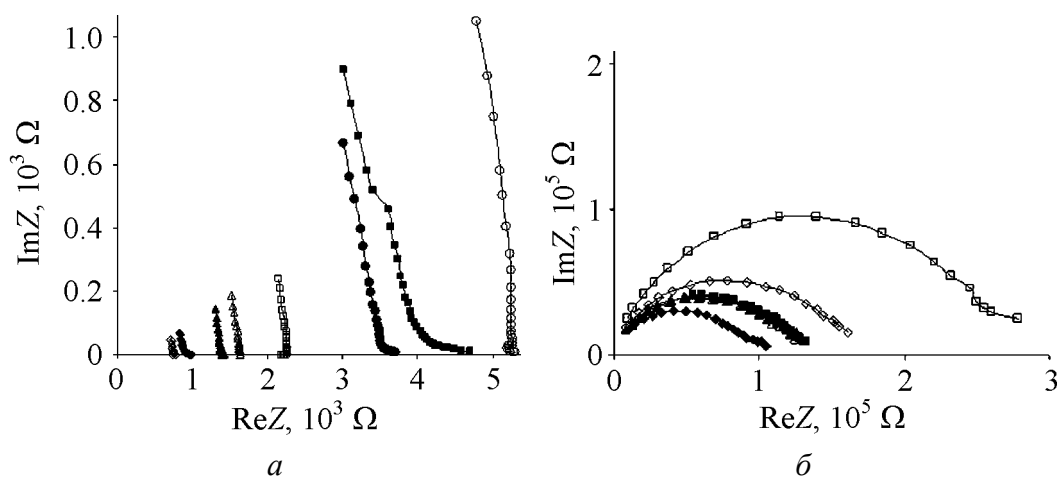


Рис. 3. Годографы импеданса сегнетоэлектриков при разных давлениях, GPa:

а – AgPbSbSe_3 : \blacksquare, \square – 23, \blacklozenge, \lozenge – 39.9; CuSnSbS_3 : \bullet, \circ – 25.3, $\blacktriangle, \triangle$ – 39.9;

б – CuSnAsSe_3 : \blacksquare, \square – 23, \blacklozenge, \lozenge – 35.5, $\blacktriangle, \triangle$ – 41.3.

Зачерненные символы – нагружение, светлые – снятие нагрузки

частот можно интерпретировать как участки дуг окружностей (с радиусами примерно 60–80 и 80–100 kΩ для AgPbSbSe₃ и CuSnSbS₃ соответственно) с центрами, лежащими ниже оси абсцисс. При снятии нагрузки годографы обоих соединений имеют вид практически прямых линий. Годографы импеданса CuSnAsSe₃ также являются дугами окружностей с центрами ниже оси абсцисс. После снятия нагрузки образец имеет вдвое большую величину сопротивления. При повышении нагружения наблюдаются множественные изменения характера зависимости импеданса от давления (действительная и мнимая части годографа сначала возрастают с ростом давления, затем убывают, снова возрастают и т.д.). При снятии нагрузки изменения наблюдаются в обратном порядке.

При нормальном давлении годографы импеданса исследованных соединений также аппроксимируются дугами полуокружностей с центрами, расположенными ниже оси абсцисс [3]. В эквивалентной электрической схеме, описывающей поведение ячейки с образцом, это приводит к появлению элемента постоянной фазы (ЭПФ). Наличие ЭПФ может быть связано с шероховатостями и неоднородностями поверхности электродов и границ зерен, с межзеренными процессами и т.п. При высоких давлениях происходит изменение вида годографов, изменяется величина показателя степени ЭПФ. При этом вещественная часть импеданса ячейки фактически не зависит от частоты (годографы практически вертикальные, прямые, рис. 3,а), а мнимая относительно вещественной – невелика, что может свидетельствовать в пользу роста числа носителей, уменьшения ширины запрещенной зоны, а также снижения влияния эффектов, связанных с сопротивлением по границам зерен.

На рис. 4 приведены барические зависимости вещественной части импеданса CuSnSbS₃, CuSnSbSe₃ и AgPbSbSe₃. Сопротивление CuSnSbSe₃ слабо

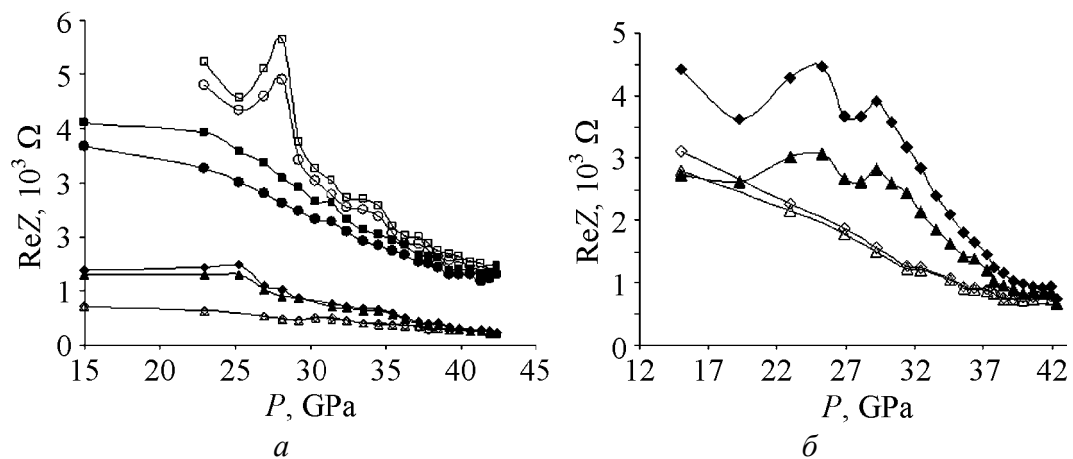


Рис. 4. Барические зависимости реальной части импеданса сегнетоэлектриков при разных частотах, kHz:

а – CuSnSbSe₃: ◆, ◇ – 1.4, ▲, △ – 200; CuSnSbS₃: ■, □ – 1.4, ●, ○ – 200;

б – AgPbSbSe₃: ◆, ◇ – 1.2, ▲, △ – 200.

Зачерненные символы – нагружение, светлые – снятие нагрузки

растет до 25 GPa, затем убывает, проявляя малые локальные максимумы в областях 28–30 и 37–38 GPa. При снятии нагрузки сопротивление возрастает практически монотонно, при этом малые пики в указанных областях также присутствуют, однако особенности поведения сопротивления в окрестности точки 25 GPa не наблюдаются. Из графиков видно, что как при нагружении, так и при снятии нагрузки, вещественная часть импеданса практически не зависит от частоты. На барической зависимости сопротивления CuSnSbSe_3 при увеличении давления локальные максимумы наблюдаются в области 39–41 GPa. При снятии нагрузки на барической зависимости сопротивления виден четкий максимум сопротивления в области 28 GPa. На барической зависимости сопротивления AgPbSbSe_3 при увеличении давления явно выраженные локальные минимумы наблюдаются в областях 19–21 и 27–28 GPa. Сопротивление при уменьшении давления возрастает практически монотонно, достигая после полного снятия нагрузки того же порядка величины, каким оно было до повышения давления. Величина сопротивления мало зависит от частоты.

Области давлений, в которых наблюдаются существенные изменения в поведении импеданса, совпадают с областями, оцененными из исследования барических зависимостей тангенса угла потерь.

Практически для всех изученных соединений наблюдается общая закономерность – рост величины тангенса угла диэлектрических потерь с повышением давления. Это согласуется с трактовкой, что при увеличении давления растут число носителей и проводимость, падает сопротивление, причем активное, а значит, увеличиваются потери энергии.

Барические зависимости тангенса угла диэлектрических потерь AgPbSbSe_3 , AgSnSbSe_3 и CuSnSbSe_3 представлены на рис. 5. Резкое увеличение тангенса угла диэлектрических потерь в AgPbSbSe_3 наблюдается после давления 32 GPa, а в AgSnSbSe_3 – после 37 GPa. Зависимости имеют качественно одинаковый вид при низких и высоких частотах. При снятии нагрузки с AgSnSbSe_3 на кривых $\text{tg}\delta(P)$ наблюдаются скачки в областях 37–38 и 27–28 GPa. При нагружении образца CuSnSbSe_3 тангенс угла диэлектрических потерь уменьшается до давления 25 GPa (при низких частотах сильнее, чем при высоких), а затем немонотонно начинает возрастать, не имея при этом ярко выраженных максимумов или минимумов. При снятии нагрузки происходит немонотонное убывание с хорошо выраженными максимумами в областях 28–30 и 37–38 GPa.

Поскольку описанные изменения в поведении электрических характеристик для пяти образцов наблюдаются при всех частотах, они не являются резонансными. Поэтому они были интерпретированы как проявления фазовых переходов.

Таким образом, в результате исследований было обнаружено:

1. В изученных соединениях имеются: в AgPbSbSe_3 и CuSnAsSe_3 – частично обратимые фазовые переходы в областях давлений соответственно

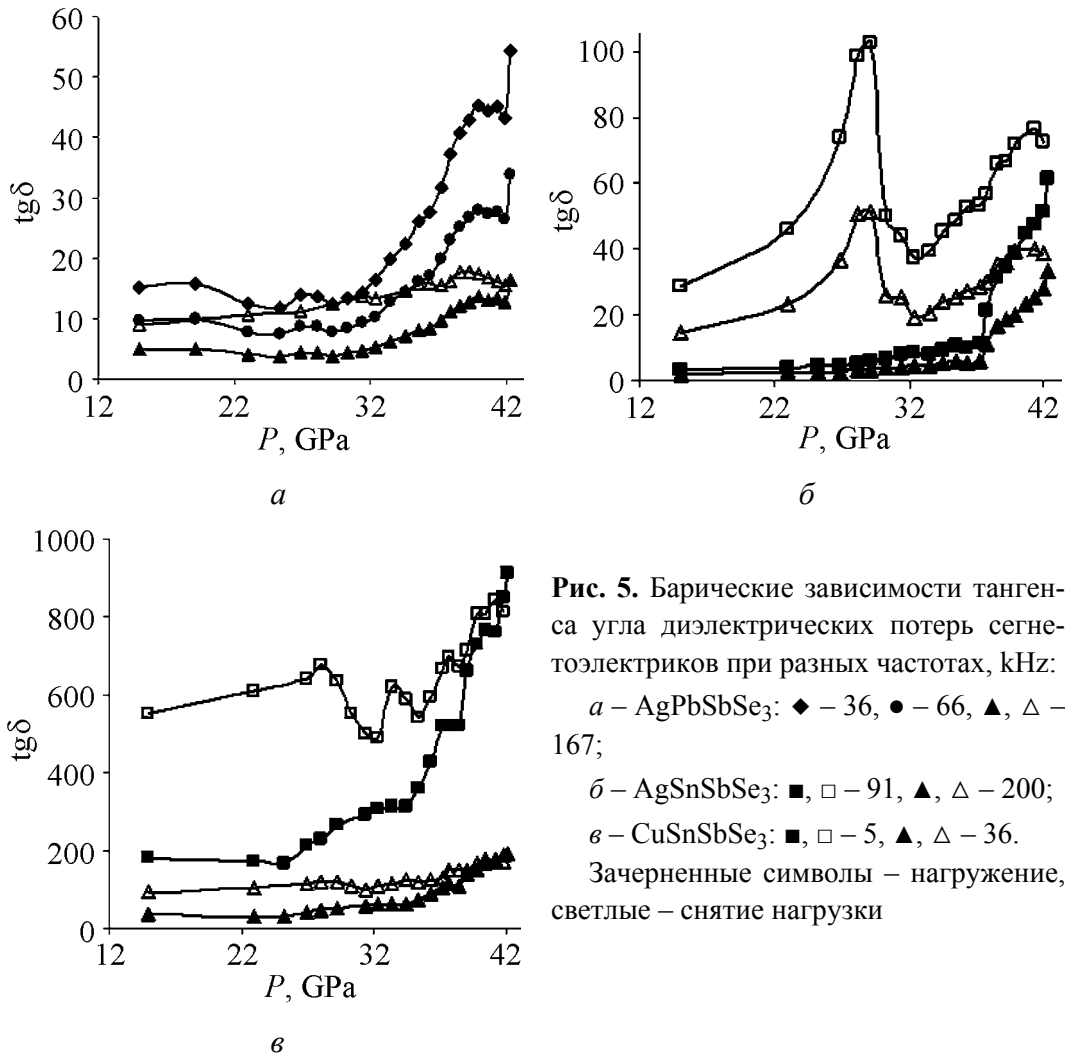


Рис. 5. Барические зависимости тангенса угла диэлектрических потерь сегнетоэлектриков при разных частотах, kHz:
a – AgPbSbSe_3 : \blacklozenge – 36, \bullet – 66, \blacktriangle , \triangle – 167;
б – AgSnSbSe_3 : \blacksquare , \square – 91, \blacktriangle , \triangle – 200;
в – CuSnSbSe_3 : \blacksquare , \square – 5, \blacktriangle , \triangle – 36.
 Зачерненные символы – нагружение, светлые – снятие нагрузки

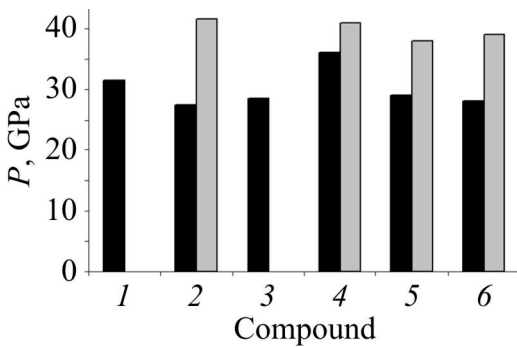


Рис. 6. Величины давлений фазовых переходов в многокомпонентных халькогенидах серебра и меди: 1 – AgPbAsSe_3 , 2 – AgPbSbSe_3 , 3 – AgSnSbSe_3 , 4 – CuSnAsSe_3 , 5 – CuSnSbSe_3 , 6 – CuSnSbS_3

27–28, 41–42 GPa и 35–37, 39–41 GPa; в CuSnSbSe_3 – обратимые фазовые переходы в областях давлений 28–30 и 37–38 GPa; в AgSnSbSe_3 – обратимый фазовый переход при давлениях 2.5–3 GPa и частично обратимый фазовый переход при 28–29 GPa; в CuSnSbS_3 – частично обратимый фазовый переход в области давлений 39–41 GPa и возможно наличие фазового перехода в области 27–29 GPa. Области существования фазовых переходов при давлениях 15–45 GPa в исследованных соединениях показаны на рис. 6.

2. Как видно из рис. 6, в соединении AgPbSbSe_3 замена Pb на Sn приводит к смещению фазового перехода из области 27–28 GPa в область 28–29 GPa, переход при 41–42 GPa, возможно, также смещается в сторону более высоких давлений (при которых не проводились измерения). Предположение связано с различиями значений радиусов атомов Sn и Pb. Чем меньше атом (радиус атома Sn меньше, чем атома Pb), тем при больших давлениях наблюдаются искажения решетки и возможные фазовые переходы. В AgSnSbSe замена Se на S приводит к увеличению давления, при котором возникают изменения свойств, связанные с фазовыми переходами [11]. В AgPbSbSe_3 замена Sb на As вызывает рост давления, при котором наблюдается фазовый переход [10], что можно объяснить также размерами радиусов ионов (у атома Sb радиус больше, чем у атома As). Этой же причиной объясняется увеличение области возникновения фазового перехода при замене Sb на As в соединении CuSnSbSe_3 . В AgSnSbSe_3 замена Ag на Cu приводит к небольшому увеличению области возникновения фазового перехода и к появлению дополнительного фазового перехода.

В образце CuSnSbSe_3 замена Se на S не меняет области возникновения фазовых переходов.

Выводы

Во всех исследованных соединениях при воздействии высоких давлений наблюдаются один или два фазовых перехода. Давления, при которых происходит переход, зависят от радиусов ионов, химической связи и электронной структуры.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке CRDF (Ek-005-00 [X1]) и гранта РФФИ № 06-02-16492-а.

1. Н.В. Мельникова, В.Б. Злоказов, Л.Я. Кобелев, Письма в ЖТФ **21**, 9 (1995).
2. E.R. Varanova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva, N.V. Melnikova, V.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev, M.V. Perfilov, *Solid State Ionics* **124**, 255 (1999).
3. О.Л. Хейфец, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, ЖТФ **77**, вып. 1, 90 (2007).
4. Е.Р. Баранова, В.Б. Злоказов, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, Л.Л. Нугаева, С.М. Толкачев, Патент РФ № 1779192, кл. Н 01С 7/00 (1995).
5. Е.Р. Баранова, В.Б. Злоказов, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, Л.Л. Нугаева, А.Л. Воробьев, Патент РФ № 2066076, кл. Н 01С 7/00 (1996).
6. Е.Р. Баранова, В.Б. Злоказов, Л.Я. Кобелев, Л.Л. Нугаева, Перфильев, Патент РФ № 1664062, кл. Н 01С 7/00 (1996).
7. *Physical Properties of Ore Minerals*, Ore Minerals – 29 JAN 1997, http://www.zongre.com/ferro/proper_1.htm.
8. L.G. Khvostantsev, V.A. Sidorov, *Phys. Status Solidi* **A46**, 305 (1978).

9. Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов, К.Х. Бибаев, Б.В. Виноградов, Письма в ЖЭТФ **16**, 240 (1972).
10. O. Kheifets, N. Melnikova, L. Saipulaeva, A.G. Alibekov, A. Mollaev, A. Babushkin, G. Tikhomirova, High Pressure Research **29**, 261 (2009).
11. О.Л. Кобелева-Хейфец, А.Н. Бабушкин, Изв. РАН. Сер. физ. **68**, 668 (2004).

О.Л. Хейфец, Н.В. Мельникова, А.Ю. Молаев, Л.А. Сайпулаева, С.Н. Калаев, Р.М. Ферзалиев, А.Г. Алибеков, О.М. Бабушкин

ВПЛИВ ВИСОКОГО ТИСКУ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 , AgSnSbSe_3 і CuSnSbS_3

Досліджено електричні властивості під тиском 15–45 ГПа кристалічних халькогенідів AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 , AgSnSbSe_3 і CuSnSbS_3 . Виявлено області існування в сполученнях фазових переходів. Проведено порівняння властивостей досліджених сполучень з властивостями аналогічних матеріалів.

Ключові слова: кристалічні халькогеніди, фазові переходи, електричні властивості, хімічний зв'язок, електронна структура, сегнетоелектрики

O.L. Kheifets, N.V. Melnikova, A.Yu. Mollaev, L.A. Saipullaeva, S.N. Kallaev, R.M. Ferzalieva, A.G. Alibekov, A.N. Babushkin

EFFECTS OF HIGH PRESSURES ON ELECTRICAL PROPERTIES OF FERROELECTRICS AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 , AgSnSbSe_3 and CuSnSbS_3

The researches of electrical properties at pressure 15–45 GPa of crystal chalcogenides AgPbSbSe_3 , CuSnAsSe_3 , CuSnSbSe_3 , AgSnSbSe_3 and CuSnSbS_3 have been performed. The regions of existence of phase transitions in the compounds have been found. Comparison of properties of the studied compounds with properties of similar compounds have been performed.

Keywords: crystalline chalcogenides, phase transitions, electrical properties, chemical bond, electronic structure, ferroelectrics

Fig. 1. The temperature dependence of permittivity of AgSnSbSe_3 : 1 – cooling, 2 – heating

Fig. 2. Baric dependences of resistivity of AgSnSbSe_3 at pressure up to 7 GPa (a) and 15–45 GPa (b): shaded symbols – loading, open symbols – load removal; ■, □ – 41.6 kHz, ▲, △ – 200 kHz

Fig. 3. Hodographs of impedance of ferroelectrics at different pressures, GPa:

a – AgPbSbSe_3 : ■, □ – 23, ◆, ◇ – 39.9; CuSnSbS_3 : ●, ○ – 25.3, ▲, △ – 39.9;

b – CuSnAsSe_3 : ■, □ – 23, ◆, ◇ – 35.5, ▲, △ – 41.3.

Shaded symbols – loading, open symbols – load removal

Fig. 4. Baric dependences of real part of impedance for ferroelectrics at different frequencies, kHz:

a – CuSnSbSe₃: ◆, ◇ – 1.4, ▲, △ – 200; CuSnSbS₃: ■, □ – 1.4, ●, ○ – 200;

b – AgPbSbSe₃: ◆, ◇ – 1.2, ▲, △ – 200.

Shaded symbols – loading, open symbols – load removal

Fig. 5. Baric dependences of tangent of loss angle for ferroelectrics at different frequencies, kHz:

a – AgPbSbSe₃: ◆ – 36, ● – 66, ▲, △ – 167;

b – AgSnSbSe₃: ■, □ – 91, ▲, △ – 200;

c – CuSnSbSe₃: ■, □ – 5, ▲, △ – 36.

Shaded symbols – loading, open symbols – load removal

Fig. 6. Pressure values of phase transitions in complex silver and copper chalcogenides: 1 – AgPbAsSe₃, 2 – AgPbSbSe₃, 3 – AgSnSbSe₃, 4 – CuSnAsSe₃, 5 – CuSnSbSe₃, 6 – CuSnSbS₃