

PACS: 62.50.+p

О.Л. Кобелева, А.Н. Бабушкин

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СЕРЕБРА
ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Статья поступила в редакцию 18 октября 2002 года

Исследовано влияние статического давления на электрические свойства $AgGeAsS_3$, $AgGeSbS_3$ и Ag_4RbI_5 методом импедансной спектроскопии. Получены годографы импеданса при давлениях 15–43 GPa, изучены зависимости проводимости от частоты и гистерезис проводимости, возникающий после постепенного уменьшения давления. Проанализировано влияние границы электрод–образец при различных давлениях. Обнаружены барический гистерезис проводимости для исследованных соединений, а также зависимость электрических свойств от предыстории нагружения. При определенных давлениях в образцах наблюдается фазовый переход.

В последние годы в лаборатории физики экстремальных воздействий на вещество Уральского государственного университета были синтезированы разнообразные многокомпонентные халькогениды серебра и меди и проведены их исследования [1,2]. Наиболее интересными свойствами при нормальном давлении (низкие температуры начала ионного переноса, доля ионной проводимости 97–99% при $T = 300$ K) обладают соединения $AgGeAsS_3$, $AgGeAsSe_3$, $AgGeSbS_3$ [3,4]. Поэтому представляет большой интерес исследование свойств этих соединений при высоких и сверхвысоких давлениях.

Электрические свойства соединений $AgGeAsS_3$, $AgGeSbS_3$ и ионного проводника Ag_4RbI_5 , находящихся в условиях сверхсильного сжатия, были изучены с помощью метода импедансной спектроскопии. Этот метод позволяет получить данные как об электрических свойствах самого материала, так и о его однородности, влиянии контактов, вкладах разных фаз (в частности, возникающих при разных давлениях) в электрофизические характеристики материала [5,6]. Измерения в широком частотном диапазоне дают возможность выделять вклады в электрические характеристики от объемной части образца, поверхности контакта электрод–образец и измерительной ячейки, определять диэлектрические постоянные, диэлектрические потери, а также величины элемента постоянной фазы (ЭПФ). Решение этих проблем особенно интересно для материалов при сверхвысоком давлении, когда вклады в элек-

трические свойства от контакта образец–электрод и от самого образца могут быть сравнимы.

Для генерации давлений до 50 GPa использовали камеру высокого давления с наковальнями типа «закругленный конус–плоскость» из искусственных поликристаллических алмазов карбонадо. Эти камеры были впервые предложены для создания статических давлений мегабарного диапазона Л.Ф. Верещагиным и Е.Н. Яковлевым [7]. Устройство такой камеры основано на следующем принципиальном положении: предельное значение интенсивности нагрузки, приложенной к поверхности любого тела и вызывающей его разрушение, возрастает при уменьшении размеров площади, на которой распределена нагрузка. Другое основное положение, с учетом которого возможно получение с помощью наковален максимально высоких давлений, – это действие принципа «массивной поддержки», заключающегося в том, что при нагружении наковален поддержка их наиболее напряженной части создается самим материалом наковальни, примыкающим к этой области. В случае использования наковален типа «закругленный конус–плоскость» тупой угол одной из наковален обеспечивает массивную поддержку, делая возможным получение давлений, значительно превышающих прочность материала наковален.

Электрические свойства образцов исследовали методом импедансной спектроскопии в области частот $1-10^5$ Hz на установке Solartron FRA 1174. При анализе результатов учитывали вклад импеданса наковален в общий импеданс. Для описания результатов использовали эквивалентную электрическую схему ячейки с образцом, в которую введены элементы, отражающие различные процессы, происходящие в образце (сопротивления, емкости, ЭПФ). Импеданс ЭПФ рассчитывается по выражению $Z = A i \omega^{-n}$, где ω – частота; A – постоянная, не зависящая от частоты; n – показатель степени ЭПФ ($0.5 < n < 1$).

Следует подчеркнуть, что процессы составления и проверки электрической эквивалентной схемы (позволяющей определить из годографов вклады в импеданс от исследуемого образца и контактов электрод–образец, величину n , вклады от электронной и ионной проводимости и т.п.) весьма трудоемки и выбор схемы иногда не является однозначным [8]. Поэтому в настоящей работе мы не приводим составленные эквивалентные схемы, рассматривая их как предварительные, и ограничиваемся данными о величине n . Кроме того, на исследуемых образцах мы не смогли выделить вклад в сопротивление ячейки от образца и границы электрод–образец на низких частотах, так как при этих частотах сопротивление ячейки > 30 MΩ.

На рис. 1 приведены годографы импеданса для соединений Ag_4RbI_5 , $AgGeAsS_3$ и $AgGeSbS_3$ при разных давлениях (при нагружении образца).

Высокочастотная часть каждого годографа импеданса может быть аппроксимирована полуокружностью, вид которой искажается при изменении давления. Для Ag_4RbI_5 полуокружность сдвинута относительно начала координат. Центр полуокружности для всех соединений смещен ниже оси абсцисс, что говорит о присутствии ЭПФ в эквивалентной схеме, описывающей ячейку с образцом. Величина n изменяется:

- для Ag_4RbI_5 от 0.8 до 0.96 при изменении давления от 15 до 35.5 GPa;
- для $AgGeAsS_3$ – от 0.7 до 0.93 при давлениях от 15 до 42.3 GPa, при этом

n достигает максимума при давлении 37.1 GPa, при котором в образце наблюдается фазовый переход;

– для AgGeSbS_3 – от 0.76 до 0.91, достигая максимума при давлении 31.4 GPa. Считая, что значение n равно величине фрактальной размерности поверхности d [9], получаем зависимость $d(P)$.

При нагружении Ag_4RbI_5 до давления ниже критического (35.5 GPa) частные зависимости импеданса для прямого и обратного хода совпадают. Нагружение выше критического вызывает разложение образца с выделением серебра на электродах. При снятии нагружения серебро возвращается в образец, однако количество серебра (как выделившегося, так и вернувшегося)

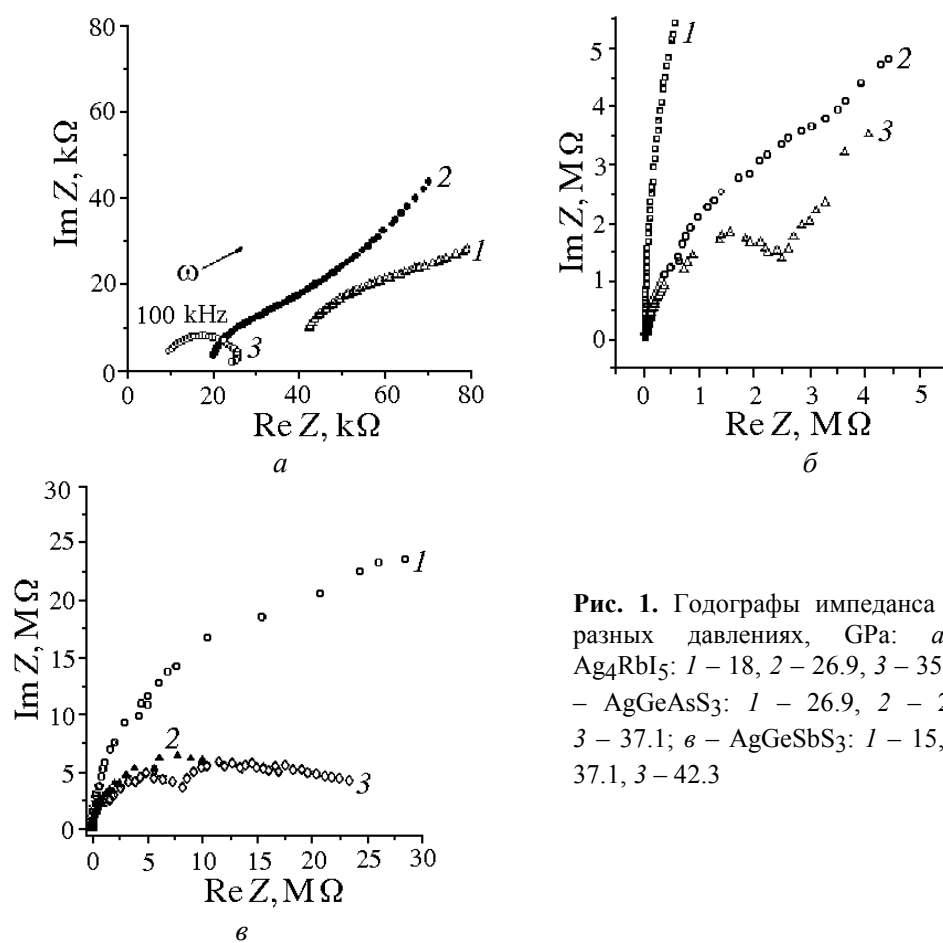


Рис. 1. Годографы импеданса при разных давлениях, GPa: *a* – Ag_4RbI_5 : 1 – 18, 2 – 26.9, 3 – 35.5; *б* – AgGeAsS_3 : 1 – 26.9, 2 – 29.3, 3 – 37.1; *в* – AgGeSbS_3 : 1 – 15, 2 – 29.3, 3 – 42.3

зависит от скорости снятия нагружения. На рис. 2,*a* представлена барическая зависимость сопротивления Ag_4RbI_5 при разных частотах. Увеличение давления приводит к уменьшению сопротивления (прямой ход), причем в области давлений ~ 35.5 GPa происходит резкое уменьшение сопротивления. Сопротивление при обратном ходе сильно зависит от хода нагружения образца. На барической зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) на-

блюдается его резкое возрастание в области ~ 37.5 GPa при прямом ходе и в области ~ 35.5 GPa – при обратном. Возрастание $\text{tg}\delta$ говорит о происходящем фазовом переходе (в данном случае с разложением образца).

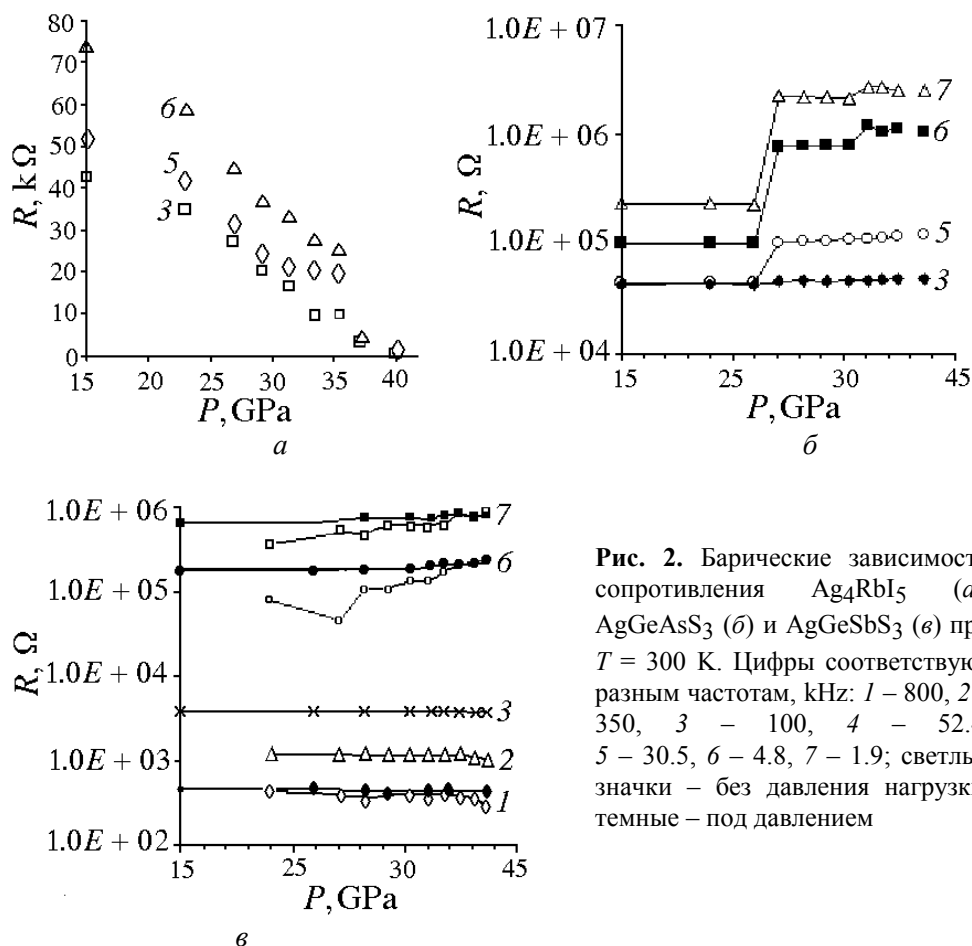


Рис. 2. Барические зависимости сопротивления Ag_4RbI_5 (а), $AgGeAsS_3$ (б) и $AgGeSbS_3$ (в) при $T = 300$ К. Цифры соответствуют разным частотам, kHz: 1 – 800, 2 – 350, 3 – 100, 4 – 52.4, 5 – 30.5, 6 – 4.8, 7 – 1.9; светлые значки – без давления нагрузки, темные – под давлением

При изучении поверхности образца Ag_4RbI_5 , подвергнутого нагружению до 42.3 GPa, под оптическим микроскопом в области контактов видно изменение первоначально желтого цвета материала на серебристый.

Из рис. 2,б видно, что повышение давления приводит к увеличению сопротивления $AgGeAsS_3$. При давлении ~ 26.9 GPa наблюдаются скачок сопротивления и резкий рост $\text{tg}\delta$. Из частотных зависимостей импеданса видно, что изменение вида годографа импеданса происходит при давлении ~ 37.1 GPa. Этот же скачок наблюдается на кривых $R(P)$ при низких частотах.

При постепенном уменьшении нагрузки величина сопротивления после разгрузки меньше, чем до нагружения, а общий вид годографа не меняется.

Из рис. 2,в следует, что зависимость сопротивления $AgGeSbS_3$ от давления носит немонотонный характер. Наблюдается заметное изменение сопротивления при давлениях 31.4, 38.5 и 42.3 GPa.

Из частотных зависимостей импеданса видно, что изменение вида годографа импеданса происходит при давлении ~ 37.1 GPa.

Барическая зависимость $\text{tg}\delta$ также носит немонотонный характер: наблюдается резкий рост $\text{tg}\delta$ при $P = 37.1, 38.5, 42.3$ GPa (при нагружении образца), а также при $P = 31.4, 39.9$ GPa (при разгрузке).

При постепенном уменьшении нагрузки величина сопротивления после разгрузки меньше, чем до нагружения, а общий вид годографа не меняется.

Из анализа полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. В соединении Ag_4RbI_5 при давлении 35.5 GPa происходит необратимый фазовый переход, приводящий к разложению образца.

2. В соединении AgGeAsS_5 при давлении 37.1 GPa наблюдается обратимый фазовый переход. Возможно, существует фазовый переход при давлении 26.9 GPa.

3. В соединении AgGeSbS_3 вероятно существование нескольких фазовых переходов (при давлениях 31.4, 38.5 и 42.3 GPa). После снятия нагружения свойства образца восстанавливаются.

4. Найдена зависимость фрактальной размерности поверхности от давления в приближении $d = n$.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке CRDE (грант № REC-005), РФФИ (гранты № 00-2-16285, 02-02-06157) и РФФИ-Урал (грант № 01-03-96494).

1. E.R. Baranova, V.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev, M.V. Perfiliev, Acta Cryst. **46**, 363 (1990).
2. Н.В. Мельникова, В.Б. Злоказов, Л.Я. Кобелев, Письма в ЖТФ **21**, № 1, 9 (1995).
3. E.R. Baranova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva, N.V. Melnikova, V.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev, M.V. Perfiliev, Solid State Ionics **124**, 255 (1999).
4. E.R. Baranova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva, L.L. Nugaeva, V.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev, Solid State Ionics **146**, 415 (2002).
5. Е.А. Укше, Н.Г. Букун, Твердые электролиты, Наука, Москва (1977).
6. В.Н. Чеботин, В.М. Перфильев, Электрохимия твердых электролитов, Химия, Москва (1978).
7. Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов, К.Х. Бибаев, Б.В. Виноградов, Письма в ЖЭТФ **16**, 240 (1972).
8. Impedance Spectroscopy, J.R. Macdonald (ed.), Wiley, N.Y. (1988).
9. В.Л. Кобелев, О.Л. Кобелева, Я.Л. Кобелев, Л.Я. Кобелев, Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования № 4, 52 (1998).

O.L. Kobeleva, A.N. Babushkin

PROPERTIES OF COMPLEX CHALCOGENIDES OF SILVER INVESTIGATED AT HIGH PRESSURE

The effect of static pressure on electrical properties of AgGeAsS_3 , AgGeSbS_3 and Ag_4RbI_5 was investigated by the method of impedance spectroscopy. The hodographs of the impedance were obtained at pressure of 15–43 GPa, the frequency dependences of conductivity were studied. The influence of electrode–sample boundary was analyzed at different pressure. The hysteresis of conductivity occurring after a gradual pressure decrease is investigated. The barometric hysteresis of conductivity for the investigated compounds and de-

pendence of electric properties on the prehistory of loading are detected. A phase transition takes place at definite pressure in the samples.

Fig. 1. Godographs of impedance at different pressure, GPa: *a* – Ag₄RbI₅: 1 – 18, 2 – 26.9, 3 – 35.5; *б* – AgGeAsS₃: 1 – 26.9, 2 – 29.3, 3 – 37.1; *в* – AgGeSbS₃: 1 – 15, 2 – 37.1, 3 – 42.3

Fig. 2. Dependences of resistance on pressure for Ag₄RbI₅ (*a*), AgGeAsS₃ (*б*) and AgGeSbS₃ (*в*) for $T = 300$ K. Numerals correspond to different frequencies, kHz: 1 – 800, 2 – 350, 3 – 100, 4 – 52.4, 5 – 30.5, 6 – 4.8, 7 – 1.9; open characters – with no load pressure, dark characters – under pressure