

Электрические свойства AgSnSbSe_3 при различных внешних воздействиях

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

¹ Уральский государственный университет,
Екатеринбург, Россия

² Институт физики ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

E-mail: a.abdulabek@gmail.com

(Поступила в Редакцию 11 мая 2011 г.)

Исследованы электрические свойства халькогенита AgSnSbSe_3 в широкой области изменения внешних параметров: температуры, давления, частоты электрического поля. На зависимостях диэлектрической проницаемости от температуры и электросопротивления от гидростатического давления обнаружены аномалии, характерные для структурных фазовых переходов. Проанализировано влияние частоты на диэлектрические свойства.

1. Введение

Многокомпонентные халькогениды серебра известны как перспективные материалы для научных и прикладных целей, так как они обладают уникальными физическими свойствами, сочетая интересные оптические, электрические, сегнетоэлектрические и другие характеристики [1–7]. Исследование физических свойств этих материалов при различных внешних воздействиях позволяет выявить общие закономерности и особенности изменения кристаллической и электронной структуры, открывает новые возможности для создания устройств на их основе, в частности аккумуляторов с высокими удельными характеристиками, электрических конденсаторов, элементов памяти, датчиков физических параметров, различных приборов, управляемых давлением, и т. д.

Целью данной работы является исследование электрических свойств поликристаллического халькогенита AgSnSbSe_3 при давлениях от 0 до 45 ГПа, в области температур (78–450) К, в интервале частот переменного электрического поля 200 Hz–1 MHz.

2. Образцы и методика эксперимента

Методика синтеза материала и приготовление образцов для исследований при атмосферном давлении подробно описаны в работе [1]. Синтез соединений AgSnSbSe_3 осуществлялся сплавлением исходных компонент (в качестве исходных материалов применялись реактивы высокой частоты, не ниже ОСЧ) в кварцевых ампулах, эвакуированных до остаточного давления 10^{-4} Па и заполненных обескислороженным гелием до $0.5 \cdot 10^5$ Па, в режиме ступенчатого нагрева. Максимальная температура синтеза составляла 1400 К. Соединение AgSnSbSe_3 имеет серый цвет с металлическим блеском, кристаллизуется в кубической сингонии (параметр элементарной ячейки $a = 0.5799$ nm). Удельная проводимость AgSnSbSe_3 составляет 0.575 мС/м

при $T = 80$ К и 0.449 С/м при $T = 300$ К. В работе [1] предполагается, что данное соединение является сегнетоэлектриком-полупроводником.

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ образца проводились в ячейке, помещенной в термостат с гелиевой атмосферой, с помощью моста ВМ-484 фирмы ТЕСЛА на частоте 1.592 kHz, а также в азотном криостате на частоте 1 MHz с помощью моста Е7-12. Скорость изменения температуры ~ 2.0 К/min.

На постоянном токе при комнатной температуре измерены барические зависимости удельного электросопротивления $\rho(P)$ соединения AgSnSbSe_3 . Измерения проводились при гидростатических давлениях до 7 ГПа в аппарате высокого давления типа „тороид“. Подробно методика описана в работах [8,9].

Давления 10–45 ГПа создавали с помощью камеры высокого давления (КВД) с наковальнями типа „закругленный конус-плоскость“ из искусственных поликристаллических алмазов „карбонадо“ [10]. Исследованные образцы, полученные сжатием в КВД, имели диаметр 0.2 mm, толщину — от 10 до 30 μm .

Электрические свойства при атмосферном давлении в области температур 78–450 К и в области давлений 12–45 ГПа при комнатной температуре исследовали методом импедансной спектроскопии с помощью измерителя-анализатора импеданса RCL-2000 в области частот 200 Hz–200 kHz. Напряжение на образце изменялось в пределах от 0.03 до 50 мV в зависимости от диапазона измерений, погрешность измерения электропроводности и диэлектрической проницаемости составляла 0.025%.

3. Экспериментальные результаты

При исследовании электрических свойств материалов, относящихся к многокомпонентным халькогенидам серебра и меди $ABCD_3$ ($A = \text{Ag, Cu}$; $B = \text{Pb, Sn, Cd}$;

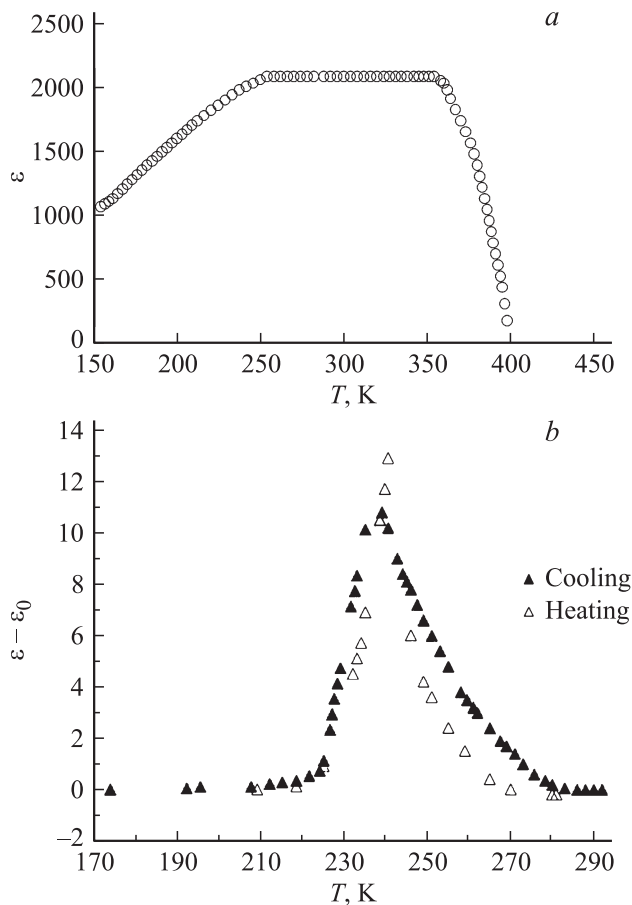


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости AgSnSbSe_3 . *a* — частота 1.592 кГц; *b* — частота 1 МГц.

$C = \text{In, Bi, As, Sb}$; $D = \text{S, Se, Te}$), которые являются либо ионными полупроводниками, либо проявляют сегнетоэлектрические свойства и обладают высоким сопротивлением, на переменном токе в экспериментальные результаты вклад вносят как сопротивление самого образца, так и электродный импеданс [1]. Для выяснения влияния электродных процессов проведены измерения импеданса в области частот переменного тока 200 Hz–200 kHz. Анализ полученных результатов позволил выявить области частот, характеризующие объемные свойства образцов. Частотные зависимости импеданса и адмиттанса характеризуются присутствием двух хорошо разделяющихся частей: высокочастотной и низкочастотной. Высокочастотные части годографов импеданса аппроксимируются дугами полуокружностей, проходящих через начало координат, и характеризуют свойства образца, низкочастотные — характеризуют влияние электродного импеданса. Граничные частоты (f_b), в окрестности которых наблюдается переход от низкочастотной к высокочастотной ветви, с уменьшением температуры уменьшаются, радиусы окружностей растут. При увеличении давления радиусы окружностей уменьшаются, меняются граничные частоты. При фиксированных частотах f переменного напряжения,

принадлежащих области частот $f > f_b$, где влиянием электродных процессов можно пренебречь, изучены барические и температурные зависимости импеданса, электропроводности, диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь.

На рис. 1, *a* представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ соединения AgSnSbSe_3 в широкой области температур, измеренная на частоте 1.592 kHz, принадлежащей высокочастотной области годографов. Как видно из рисунка в области температур $T_1 = 250$ К и $T_2 = 355$ К наблюдаются аномалии в виде излома. В области температур 250–355 К диэлектрическая проницаемость постоянна. При понижении температуры от $T_1 = 250$ К и повышении температуры от $T_2 = 355$ К диэлектрическая проницаемость резко убывает. На рис. 1, *b* приведена температурная зависимость нелинейной составляющей диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon = (\epsilon - \epsilon_0)$ на частоте 1 МГц. Здесь ϵ — измеряемая в эксперименте величина, значение ϵ_0 определялось из аппроксимации линейной зависимости ($\epsilon_0 \sim a + bT$).

Из рис. 1, *b* видно, что на температурной зависимости $\Delta\epsilon$ при температуре $T_1 = 240$ К наблюдается λ — аномалия и температурный гистерезис (характерный для структурных фазовых переходов 1-го рода). Ранее в [1] предполагалось, что в области температур 250–355 К имеется размытый фазовый переход. На основании проведенных исследований температурной зависимости $\epsilon(T)$ в соединении AgSnSbSe_3 (см. рис. 1) можно предположить, что температурные аномалии при $T_1 = 240$ К и $T_2 = 355$ К соответствуют двум структурным фазовым переходам, которые могут иметь сегнетоэлектрическую природу (о чем свидетельствуют и высокие значения ϵ). Согласно структурным исследованиям [1] в области $T_1 < T < T_2$ реализуется неполярная кубическая фаза. Для того чтобы однозначно ответить на вопрос, какая из реализующихся фаз явля-

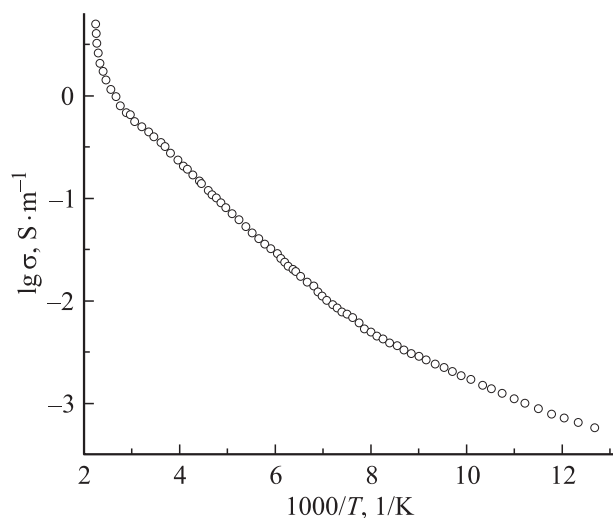


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности AgSnSbSe_3 .

ется сегнетоэлектрической, необходимо провести дополнительно структурные и поляризационные исследования.

На рис. 2 приведена температурная зависимость электропроводности AgSnSbSe_3 при температурах 80–445 К. Температурная зависимость электропроводности полупроводникового типа. При температурах $T = 80\text{--}135$ К энергия активации $E_a = 0.04$ eV. При температурах 135–395 К на кривой $\sigma(T)$ наблюдается перегиб. Во всем исследуемом интервале температур удельная проводимость достаточно высока — 0.575 мС/м при $T = 80$ К и 0.449 С/м при $T = 300$ К.

На рис. 3 показана барическая зависимость удельного сопротивления $\rho(P)$. Из зависимости 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 ГПа. При снятии нагружения с образца значение сопротивления возвращается к исходной величине, однако наблюдается гистерезис (скорость возрастания сопротивления с уменьшением давления становится намного больше в области ~ 2 ГПа). Наличие гистерезиса может быть связано существованием фазового перехода в окрестности давлений 2.5–3 ГПа.

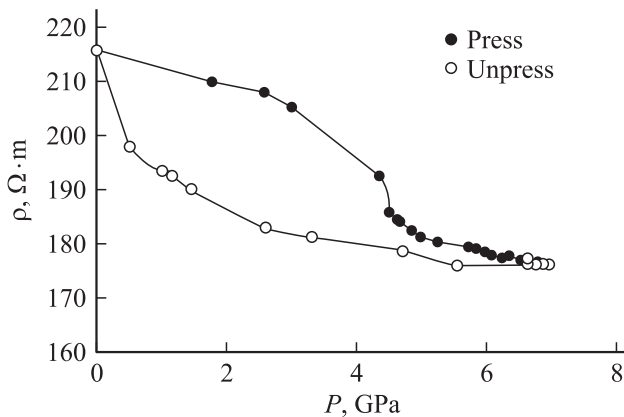


Рис. 3. Барическая зависимость сопротивления AgSnSbSe_3 при давлениях до 7 ГПа.

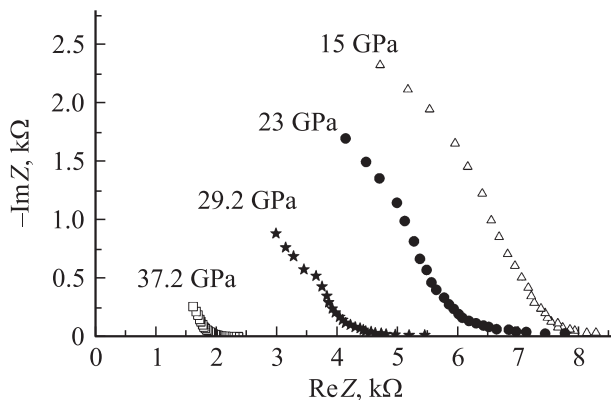


Рис. 4. Годографы импеданса AgSnSbSe_3 при различных давлениях (нагружение).

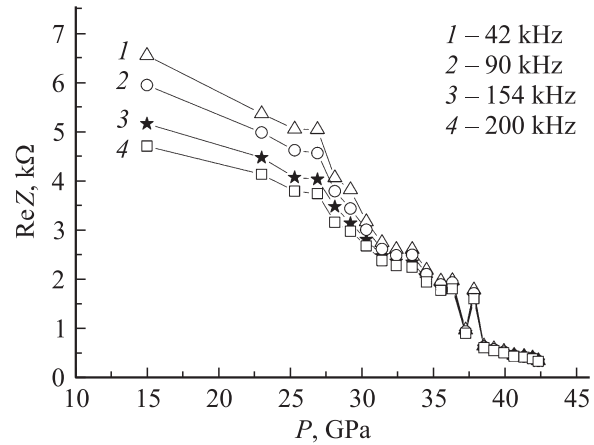


Рис. 5. Зависимости сопротивления AgSnSbSe_3 от давления при разных частотах (нагружение).

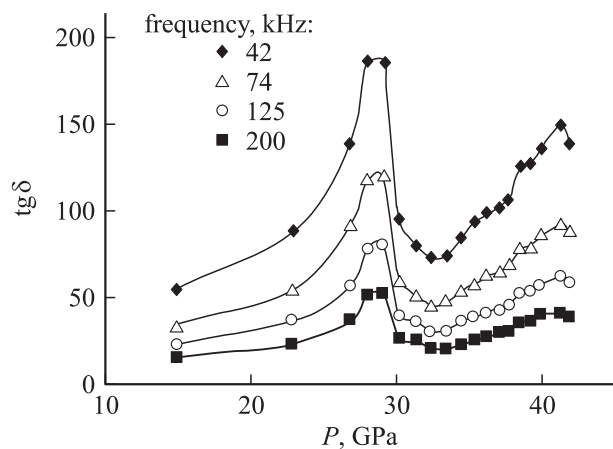


Рис. 6. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ AgSnSbSe_3 от давления при разных частотах (снятие нагружения).

Область перехода определяли как средние между областями давлений, в которых наблюдаются существенные изменения электропроводности при увеличении и уменьшении давления.

Годографы импеданса при атмосферном давлении и с ростом давления от 10 до 45 ГПа аппроксимируются дугами полуокружностей (рис. 4). При уменьшении давления годографы имеют вид практически прямых вертикальных линий. С ростом давления от 15 до 45 ГПа вещественная часть комплексного сопротивления AgSnSbSe_3 убывает (рис. 5), в областях 27–33 ГПа и 37–39 ГПа наблюдаются локальные максимумы (чем ниже частота, тем более четко выражены максимумы). При снятии нагружения некоторая особенность на кривой $\text{Re}Z(P)$ наблюдается в области давлений 28–30 ГПа. Величина сопротивления после снятия нагружения в несколько раз меньше, чем при нагружении, что может быть связано с остаточными деформациями и релаксационными процессами.

Барическая зависимость тангенса угла диэлектрических потерь также имеет особенность (максимум) в интервале давлений 28–33 GPa (рис. 6).

Так как изменения в образце наблюдаются при всех частотах, они не являются резонансными. Поэтому измерения были интерпретированы как проявления возникающего при давлениях 28–29 GPa частично обратимого фазового перехода.

Следует отметить, что обнаруженные аномалии на барических зависимостях $\text{tg } \delta$ и сопротивления (см. рис. 3–5) при давлениях 28–29 GPa могут являться результатом смещения фазового перехода, наблюдаемого при T_1 и T_2 , при высоких давлениях.

4. Заключение

Анализ результатов исследований электрических характеристик поликристаллического соединения AgSnSbSe_3 в широкой области температур, давлений и частот электрического поля позволил сделать вывод, что материал является сегнетоэлектрическим с высоким значением диэлектрической проницаемости. В материале имеется обратимый фазовый переход при давлениях 2.5–3 GPa и частично обратимый фазовый переход в области давлений 28–29 GPa. Аналогичная ситуация (наличие двух фазовых переходов в областях давлений 1.5–2 GPa и 31–32 GPa) наблюдалась для поликристаллического соединения AgPbAsSe_3 [11].

Список литературы

- [1] О.Л. Хейфец, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, Л.Л. Нугаева. ЖТФ **77**, 90 (2007).
- [2] Ю.Ф. Горин, А.Н. Бабушкин, Л.Я. Кобелев, А.С. Савелькаев. Письма в ЖЭТФ **41**, 424 (1985).
- [3] Н.А. Боровой, Ю.П. Гололобов, И.Н. Саливонов. ФНТ **25**, 731 (1999).
- [4] Ю.П. Гололобов. ФТТ **41**, 702 (1999).
- [5] A. Gagor, A. Pawłowski, A. Pietraszko. J. Solid State Chem. **182**, 451 (2009).
- [6] В.И. Валюкенас, А.С. Орлюкас, А.П. Сакаяс, В.А. Миколайтис. ФТТ **21**, 2449 (1979).
- [7] J. Gutwirth, T. Wágner, P. Němec, S.O. Kasap, J. Frumer. J. Non-Crystalline Solids **354**, 497 (2008).
- [8] L.G. Khvostantsev, L.P. Vereshchagin, A.P. Novikov. High Temp-High Tressure **9**, 673 (1997).
- [9] А.Ю. Моллаев, Л.А. Сайпулаева, Р.К. Арсланов, С.Ф. Маренкин. НМ **37**, 405 (2001).
- [10] Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов. Письма в ЖЭТФ **16**, 240 (1972).
- [11] O. Kheifets, N. Melnikova, L. Saipulaeva, A. Alibekov, A. Mollaev, A. Babushkin, G. Tikhomirova. HPR **29**, 261 (2009).