

06,05

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

© Н.В. Мельникова¹, Ю.А. Кандрин¹, А.В. Тебеньков¹, Е.А. Степанова¹,
А.Н. Бабушкин¹, А.Ю. Моллаев², Л.А. Сайпулаева², А.Г. Алибеков²

¹ Уральский федеральный университет, Институт естественных наук,
Екатеринбург, Россия

² 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 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 CuInAsS_3 , а также CuInSbS_3 являются смешанными электронно-ионными проводниками. Доля ионной проводимости составляет 15–20% от общей проводимости. Область температур начала заметного ионного переноса в CuInSbS_3 (240–270 К) при замене мышьяка на сурьму в соединении CuInAsS_3 понизилась на 20–30 К по сравнению с соответствующей температурной областью в соединении CuInAsS_3 (260–300 К). На рис. 1 представлены температурные зависимости электрических свойств CuInSbS_3 , пунктирными линиями отмечена температурная область начала заметного ионного переноса.

Исследования магнитной восприимчивости CuInAsSe_3 , CuInAsS_3 , CuInSbS_3 , CuInSe_2 , 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 CuInSe_2 и 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 CuInSe_2 , CuInS_2 , CuInAsSe_3 , CuInAsS_3 от температуры в области от 75 до 300 К характерна для диамагнетиков, более сложная зависимость наблюдалась для CuInSbS_3 (рис. 2). При понижении температуры от

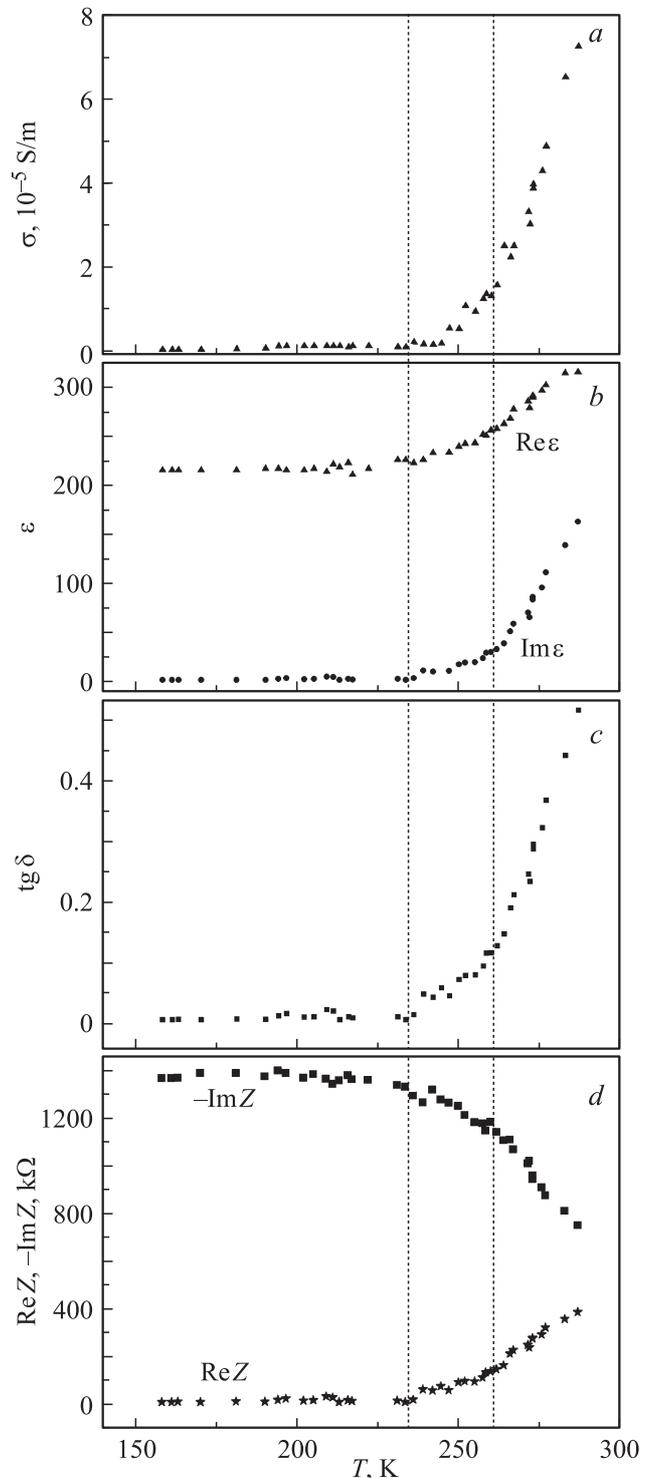


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности (a), диэлектрической проницаемости (b), тангенса угла диэлектрических потерь (c), вещественной и мнимой частей импеданса (d) CuInSbS_3 . Частота 8 kHz, медные электроды.

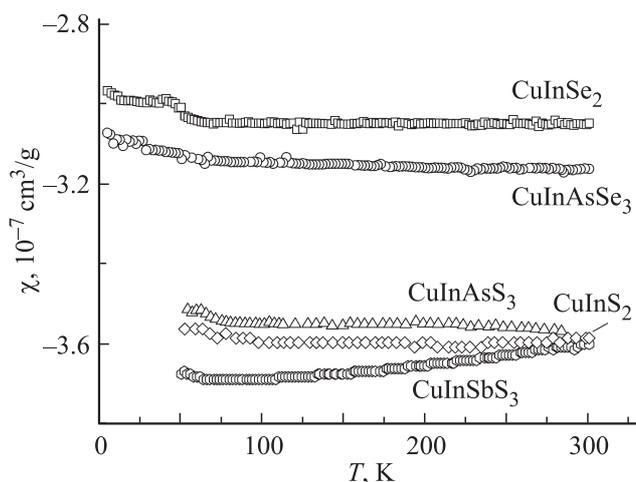


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости исследованных соединений в поле 7 Т.

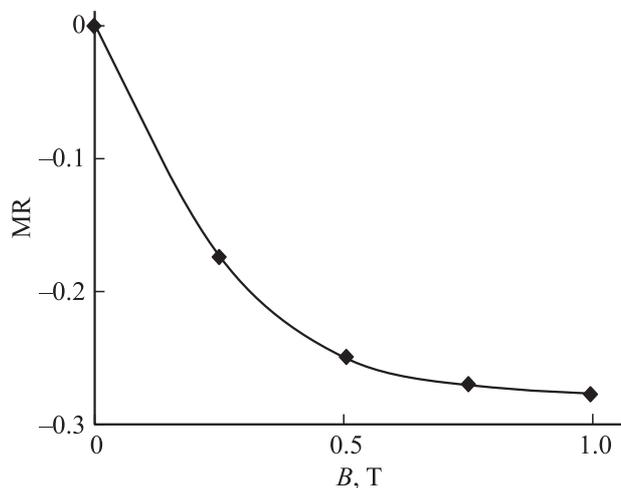


Рис. 3. Полевая зависимость магнитосопротивления CuInAsSe_3 при давлении 20 ГПа ($T = 300$ К).

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 Cu^{2+} , содержащих нечетное число электронов. Аналогичная ситуация наблюдалась при исследовании соединения Cu_3SbS_3 [7], когда наличие связей Cu-S-Cu и ионов Cu^{2+} при уменьшении температуры обуславливало переход от диамагнитного состояния в парамагнитное, вызванное собственными магнитными моментами неспаренных электронов в ионах Cu^{2+} . Оценены ланжевенская 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 Cu^{2+} , содержащих нечетное число электронов. По оценкам, проведенным для соединения CuInSbS_3 , значения ланжевенской 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 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 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 MR изучаемых материалов позволил определить барические области, в которых наблюдаются существенные изменения в поведении электрических характеристик и MR материалов. Установлено, что для CuInAsS_3 и CuInAsSe_3 $\text{MR} < 0$ в области давлений 15–50 ГПа. Полевая зависимость MR для 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 CuInSbS_3 , 38–40 ГПа для CuInAsS_3 и 36–38 ГПа для 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 MR , смена знака термоэдс, аномалии на барических зависимостях параметров импеданса и времен релаксации электросопротивления, наблюдались и в поликристаллических CuInSe_2 и CuInS_2 . В работе [5] отмечалось, что наблюдаемое поведение свойств при указанных давлениях согласуется с данными о барических структурных переходах в CuInSe_2 и CuInS_2 . Указанные особенности поведения свойств соединений CuInSbS_3 , CuInAsS_3 , 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: CuInAsSe_3 , CuInSbS_3 , CuInAsS_3 , CuInSe_2 и CuInS_2 . Проведены оценки ланжевендовской 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.