

## МАТЕРИАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

## SENSOR MATERIALS

---

---

PACS 72.20.-i, 62.50.+p

УДК 537.312

### ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\text{CuInAsSe}_3$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*Н. В. Мельникова, О. Л. Хейфец, А. Н. Бабушкин, К. В. Курочка*

Уральский государственный университет, 51, пр. Ленина, Екатеринбург, 620083, Россия,  
тел.: +7(343) 261-74-41, факс: +7(343) 261-68-85  
e-mail: nvm.melnikova@gmail.com, olga.kobeleva@usu.ru, alexey.babushkin@usu.ru, kirill.k@el.ru

### ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\text{CuInAsSe}_3$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*Н. В. Мельникова, О. Л. Хейфец, А. Н. Бабушкин, К. В. Курочка*

**Аннотация.** Представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию высоких давлений (12–45 ГПа) и низких температур (10–300 К) на электрические свойства полупроводника  $\text{CuInAsSe}_3$ . Определены области температур и давлений, в которых происходят существенные изменения в поведении электрических свойств соединения. При атмосферном давлении наблюдается максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости в области 160–200 К, что может быть связано с сегнетоэлектрическим переходом. Установлено, что при комнатной температуре с увеличением давления в интервале 34–37 ГПа сопротивление материала резко уменьшается и перестает зависеть от частоты приложенного напряжения при дальнейшем увеличении давления, тангенс угла потерь быстро возрастает после 37 ГПа, что указывает на возможные структурные превращения и изменение электронной структуры. Эти изменения являются необратимыми. Свойства соединения позволяют высказать предложения по использованию его в качестве материала для датчиков по давлению и температуре.

**Ключевые слова:** халькогениды, сегнетоэлектрики, электрические свойства, высокие давления, импедансная спектроскопия

### ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ $\text{CuInAsSe}_3$ ПРИ ВИСОКИХ ТИСКАХ ТА НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*Н. В. Мельникова, О. Л. Хейфец, А. Н. Бабушкин, К. В. Курочка*

**Анотація.** Представлено результати експериментальних досліджень по впливу високих тисків (12–45 ГПа) і низьких температур (10–300 К) на електричні властивості напівпровідника  $\text{CuInAsSe}_3$ . Визначені області температур і тисків, у яких відбуваються істотні зміни в поведженні електричних властивостей сполуки. При атмосферному тиску спостерігається максимум на температурній залежності діелектричної проникності в області 160–200 К, що може бути пов'язане із сегнетоелектричним переходом. Встановлено, що при кімнатній

температурі зі збільшенням тиску в інтервалі 34–37 ГПа опір матеріалу різко зменшується і перестає залежати від частоти прикладеної напруги при подальшому збільшенні тиску, тангенс кута втрат швидко зростає після 37 ГПа, що вказує на можливі структурні перетворення та зміну електронної структури. Ці зміни є незворотними. Властивості сполуки дозволяють висловити пропозиції по використанню його як матеріалу для датчиків тиску і температури.

**Ключові слова:** халькогеніди, сегнетоелектрики, електричні властивості, високі тиски, імпедансна спектроскопія

## PARTICULARITIES OF THE ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{CuInAsSe}_3$ AT HIGH PRESSURES AND LOW TEMPERATURES

*N. V. Melnikova, O. L. Kheifets, A. N. Babushkin, K. V. Kurochka*

**Abstract.** The results of the experimental studies of effect of high pressures (12–45 GPa) and low temperatures (10–300 K) on the electrical properties of the semiconductor  $\text{CuInAsSe}_3$  are presented. The temperature and pressure ranges of noticeable changes in a behaviour of the electrical properties are established. At atmospheric pressure on a temperature dependence of the permittivity the maximum was observed in range 160–200 K. This particularity can be connected with ferroelectric transition. It was discovered that at room temperature at a pressure increase from 34 GPa to 37 GPa the resistance sharply decreases and ceases to depend on an alternative voltage frequency at following a pressure increase, the tangent of dielectric loss angle quickly increases after 37 GPa that points to possible structure conversions and to a change of the electronic structure. These changes are irreversible. The properties of studied compound do it as a perspective material for sensors on a pressure and on a temperature.

**Keywords:** chalcogenides, ferroelectrics, electrical properties, high pressures, impedance spectroscopy

### Введение

Кристаллические и аморфные материалы на основе халькогенидов серебра и меди являются перспективными объектами исследования, как с точки зрения фундаментальной науки, так и с точки зрения практических применений, т.к. сочетание интересных электрических, оптических, теплофизических и термоэлектрических свойств делает их способными функционировать в широкой области частот, температур и давлений [1–6]. Цель настоящей работы — изучение влияния высоких давлений (до 45 ГПа) и низких температур (10–300 К) на электрические свойства нового полупроводникового соединения  $\text{CuInAsSe}_3$ .

### Материалы и методы исследования

Синтез материала  $\text{CuInAsSe}_3$  осуществляли сплавлением исходных компонент в кварцевых контейнерах, эвакуированных до остаточного давления  $10^{-4}$  Па, заполненных сверхчистым

аргоном до  $0,5 \cdot 10^5$  ГПа, обескислороженных с помощью отжига с титановой губкой, в режиме ступенчатого нагрева. Максимальная температура синтеза составляла 1323 К. Для получения однородных по составу кристаллов проводили гомогенизирующий отжиг слитков при 1163 К. Для исследования поверхности использовали растровый электронный микроскоп *Philips SEM 515*. Рентгенографическую аттестацию синтезированных соединений проводили на рентгеновских дифрактометрах *Shimadzu XRD 6000* и *Shimadzu XRD 7000* (монохроматическое излучение  $\text{Cu}_{k\alpha}$ ). Соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии. На дифрактограмме присутствует серия линий структуры халькопирита [7]. Параметры решетки  $a=5,7967$  Å;  $c=11,5471$  Å. Соединение имеет серый цвет и металлический блеск, температура плавления  $910^\circ\text{C}$ .

Для проведения исследований в интервале температур 10–300 К использовали автономный криостат замкнутого цикла с двухступенчатым криогенным рефрижератором DE-204SL,

основанным на цикле Гиффорда-МакМагона, с использованием гелиевого водоохлаждаемого компрессора. Для предохранения исследуемого образца от окисления и уменьшения выхода летучих компонентов из объема образцов осуществляли вакуумную откачку полости криостата до давления  $10^{-2}$  Па и, для улучшения теплообмена и повышения однородности температурного поля, заполняли рабочую зону гелием. Система для контроля температуры включала датчики температуры криоохлаждителя и образца, цифровой контроллер температуры. Для регулирования и поддержания температуры использовали терморегулятор tStat310xc, управляемый микропроцессором. Точность измерения криогенных температур 0.2 К.

Высокие давления создавали с помощью камеры высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями типа «закругленный конус — плоскость». Искусственные алмазы типа «карбонадо» хорошо проводят электрический ток, что позволяет исследовать электрические свойства образцов, помещенных в КВД [8]. Устройство камеры высокого давления с наковальнями основано на следующем принципиальном положении: предельное значение интенсивности нагрузки, приложенной к поверхности любого тела, вызывающей разрушение этого тела, возрастает при уменьшении размеров площадки, на которой распределена нагрузка. Другое основное положение, с учетом которого возможно получение с помощью наковален сверхвысоких давлений — это действие принципа «массивной поддержки», который заключается в том, что при нагружении наковален поддержка их наиболее напряженной части создается самим материалом наковальни, примыкающим к этой области. В случае наковален типа «закругленный конус — плоскость» тупой угол наковальни обеспечивает массивную поддержку, делая возможным получение давлений, значительно превышающих прочность материала наковален. Исследованные образцы, полученные сжатием в КВД, имели диаметр 0,2 мм, толщину — от 10 до 30 мкм.

Электрические свойства при атмосферном давлении в области температур 10–300 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 10 Гц –200 кГц. Для оценки вклада в экспериментально измеренные электрические характеристики собственного импеданса КВД проведены измерения с накоротко замкнутыми (через алюминиевую фольгу) и взаимно изолированными (бумага) наковальнями. В первом случае, при накоротко замкнутых наковальнях, сопротивление ячейки не зависит от частоты и давления и составляет 8–10 Ом. В случае помещенного между наковальнями изолятора годограф импеданса имеет классический для электрохимической ячейки с диэлектриком вид, описываемый эквивалентной схемой [9], параметры которой несущественно меняются при изменении давления, и эта схема описывает собственно камеру высокого давления.

### Результаты и их обсуждение

При исследовании электрических свойств высокоомных материалов на переменном токе в экспериментальные результаты вклад вносят как сопротивление самого образца, так и электродный импеданс. Для выяснения влияния электродных процессов проведены измерения импеданса в области частот переменного тока 10 Гц–200 кГц. 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 ( $f_{gp}$ ), 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  $f > f_{gp}$ , где отсутствует дисперсия диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь, где влиянием электродных процессов можно пренебречь, изучены барические и температурные зависимости импеданса, электропро-

водности, диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь. Величину электропроводности оценивали по вещественной части адмиттанса, значения диэлектрической проницаемости рассчитывали по значениям электрической емкости, измеренной по параллельной схеме замещения, тангенс угла потерь рассчитывали по измеренным вещественной ( $\text{Re}Z$ ) и мнимой частям ( $\text{Im}Z$ ) импеданса по формуле

$$\text{tg}\delta = -\frac{\text{Re}Z}{\text{Im}Z}.$$

В соединении  $\text{CuInAsSe}_3$  при температурах  $T_0$  из интервала 160–200 К наблюдались максимумы на зависимостях диэлектрической проницаемости от температуры  $\varepsilon(T)$ , измеренных при разных скоростях изменения температуры. Значение  $T_0$  и высота максимума  $\varepsilon(T_0)$  зависят от скорости изменения температуры: чем выше скорость, тем меньше  $\varepsilon(T_0)$ . При этих же температурах происходит смена энергии активации. Температурные зависимости удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости  $\text{CuInAsSe}_3$  в интервале температур 127–400 К, измеренные при частоте 8 кГц, при разных скоростях изменения температуры, представлены на рис. 1 (см. цв. вкладку).

Значения удельной электропроводности составляют  $3 \cdot 10^{-7}$  См/м при 15 К,  $1.8 \cdot 10^{-4}$  См/м при 127 К,  $5 \cdot 10^{-3}$  См/м при 290 К,  $1.2 \cdot 10^{-2}$  См/м при 400 К. При изменении температуры со скоростью 2 К/мин диэлектрическая проницаемость увеличивается с ростом температуры, достигая максимального значения при 200 К, после чего уменьшается, и, приблизительно от 285 К, вновь начинает расти, при этом заметно уменьшается энергия активации носителей. Такое поведение диэлектрической проницаемости в  $\text{CuInAsSe}_3$  может быть связано с сегнетоэлектрическими свойствами. Для материала характерны большие значения диэлектрической проницаемости. Температурная зависимость электропроводности носит полупроводниковый характер, со сменой энергии активации в области фазового перехода, что также типично для сегнетоэлектриков. Причем энергия активации в сегнетоэлектрической области меньше энергии активации в параэлектрической области. Такая смена энергии активации обычно связывается со сменой механизма проводимости в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах. Аналогичные зависимости диэлектрической проницаемости

от температуры наблюдались в сегнетоэлектрике  $\text{CuSnAsSe}_3$  (с температурой Кюри 220 К и максимальным значением диэлектрической проницаемости при этой температуре  $\varepsilon = 330$ ) и в соединении  $\text{AgPbAsS}_3$ , проявляющим пироэлектрические свойства [4].

Анализ влияния высоких давлений на электрические свойства материала позволил установить барический интервал, в котором происходят существенные изменения в поведении всех изученных электрических характеристик. Вещественная часть импеданса при увеличении давления после 34 ГПа начинает быстро уменьшаться и при давлениях, больших 37 ГПа, перестает зависеть от частоты, все кривые  $\text{Re}Z(P)$  при разных частотах переменного напряжения практически сливаются (рис. 2, см. цв. вкладку). Величина  $\text{Re}Z$  составляла 270–280 Ом при давлении 42 ГПа. При уменьшении давления значения сопротивления остаются низкими, почти не меняясь при снятии нагрузки. Аналогичное поведение электрических свойств при увеличении давления наблюдались в полупроводниковых стеклах  $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ , при этом изменения не были обратимыми для термоэдс, а сопротивление и тангенс возвращались к тем значениям, которые были до приложения нагрузки [10].

Существенные изменения поведения других исследованных электрических характеристик также наблюдали в области давлений 36–37 ГПа. На рис. 3 (см. цв. вкладку) представлены годографы импеданса при увеличении давления. Характерные годографы импеданса, аппроксимируемые дугами окружностей при высоких частотах и восходящими ветвями — при низких, переходят при давлениях выше 36 ГПа фактически в отрезки прямых.

После 37 ГПа начинается заметный рост диэлектрических потерь, их резкое возрастание наблюдается после 40 ГПа, в том же барическом интервале, в котором мнимая часть импеданса практически равна нулю (см. увеличенный фрагмент рис. 3). На рис. 4 (см. цв. вкладку) представлена барическая зависимость тангенса угла потерь для частоты переменного напряжения на ячейке 50 кГц. При измерении на других частотах поведение тангенса угла потерь аналогичное. Такие изменения в поведении всех исследуемых электрических характеристик могут быть связаны с необратимым фазовым переходом в материале.

### Заключение

Определены области температур и давлений, в которых происходят существенные изменения в поведении электрических свойств соединения  $CuInAsSe_3$ . При атмосферном давлении в интервале 160–200 К наблюдается максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости, что может быть связано с сегнетоэлектрическим переходом. При комнатной температуре с увеличением давления в барическом интервале 34–37 ГПа сопротивление материала резко уменьшается и перестает зависеть от частоты приложенного напряжения при дальнейшем увеличении давления, тангенс угла потерь быстро возрастает после 37 ГПа, что указывает на возможные структурные превращения и изменение электронной структуры. Эти изменения являются необратимыми. Свойства соединения позволяют высказать предложения по использованию его в качестве материала для датчиков по давлению и температуре.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы и гранта РФФИ № 09–02–01316-а.

### Литература

1. Baranova E. R., Kobelev V. L., Kobeleva O. L. et al., Electric conductivity and dielectric permittivity of mixed electronic-ionic ceramic in conductivity compounds  $(BS)_{1-x}(DAsS_2)_x$ , (B=Ge,Pb; D=Ag,Cu) // *Solid State Ionics*. — 1999. — V.124, P. 255–261.
2. Baranova E. R., Kobelev V. L., Kobeleva O. L. et al., Ionic conductivity in  $(AS)_{1-x}(AgSbS_2)_x$ , (A=Ge,Sn,Pb) // *Solid State Ionics*. — 2002. — V.146, № 3–4. — P. 415–421.
3. Хейфец О. Л., Бабушкин А. Н., Шабашова О. А., Мельникова Н. В., Электрические свойства халькогенидов  $AgGeAsS_{3x}Se_{3(1-x)}$  ( $x=0.1-0.9$ ) // *Физика низких температур*. — 2007. — Т. 33, №2/3. — С. 374–377.
4. Хейфец О. Л., Кобелев Л. Я., Мельникова Н. В., Нугаева Л. Л., Электрические свойства твердых электролитов с общей формулой  $ABCD_3$  (A=Ag,Cu; B=Pb,Sn; C=As,Sb; D=S,Se) // *Журнал технической физики*. — 2007. — Т.77, № 1. — С.90–96.
5. Мельникова Н. В., Хейфец О. Л., Бабушкин А. Н., Ионные и электронно-ионные многокомпонентные материалы с проводимостью по ионам серебра и меди // *Альтернативная энергетика и экология*. — 2007. — №. 5. — С. 56–63.
6. Хейфец О. Л., Мельникова Н. В., Шабашова О. А., Бабушкин А. Н. Материалы на основе сложных халькогенидов для низкотемпературных источников тока // *Альтернативная энергетика и экология*. — 2007. — № 5. — С. 40–44.
7. Мельникова Н. В., Хейфец О. Л., Шабашова О. А., Бабушкин А. Н., Чистяков О. Ф., Структура и электрические свойства халькогенида меди  $CuInAsSe_3$  // *Сборник трудов 11-го международного симпозиума "Упорядочение в минералах и сплавах" (ОМА «Ordering in minerals and alloys»)*. — Том 2. — Ростов на Дону-пос.Лоо :НИИ Физики ЮФУ РАН. — 2008. — С.58–59.
8. Верещагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Степанов Г. Н. и др., Давление 2,5 Мегабары в наковальнях, изготовленных из алмаза типа карбонадо // *Письма в ЖЭТФ*. — 1972. — Т. 16, №4. — С.240–241.
9. Гуничева Ю. А., Бабушкин А. Н., Шкерин С. Н., Исследование электрофизических свойств серы при сверхвысоких давлениях методом импедансной спектроскопии // *Неорганические материалы*. — 2001. — Т. 37, № 7. — С. 796–799.
10. Мельникова Н. В., Бабушкин А. Н., Савина О. В., Барическая зависимость термоэдс аморфных халькогенидов меди // *Физика и техника высоких давлений*. — 2009. — Т.19, № 1. — С.63–68.

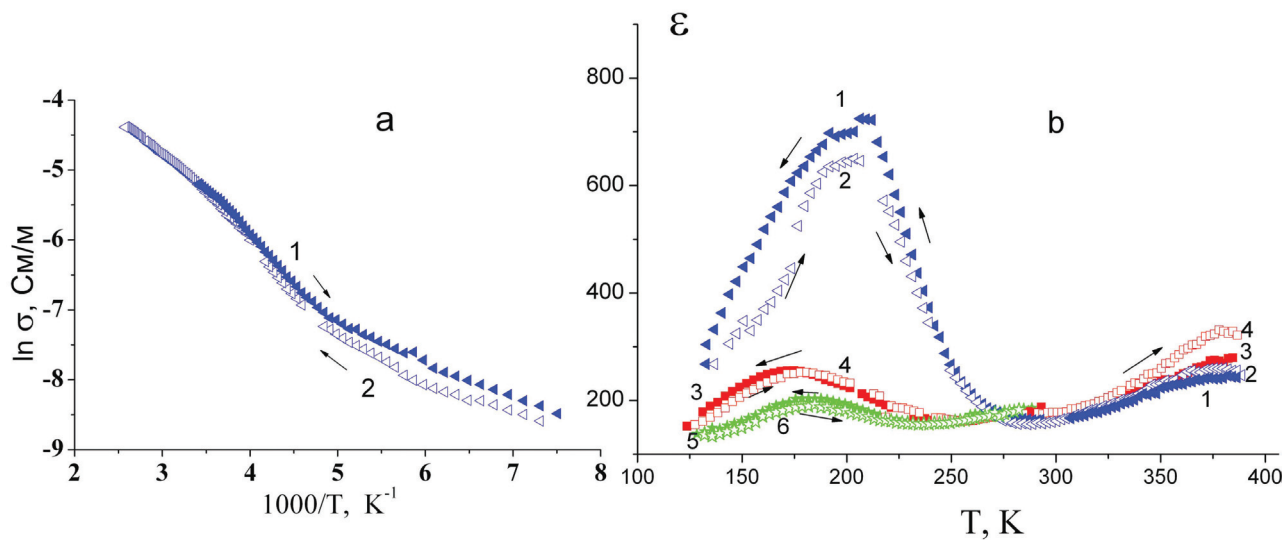


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности (а) и диэлектрической проницаемости (б)  $CuInAsSe_3$  при разных скоростях изменения температуры: 1, 2—2 К/мин; 3, 4—4 К/мин; 5, 6—5 К/мин. Стрелки указывают направление изменения температуры. Заполненные символы — охлаждение, светлые — нагрев.

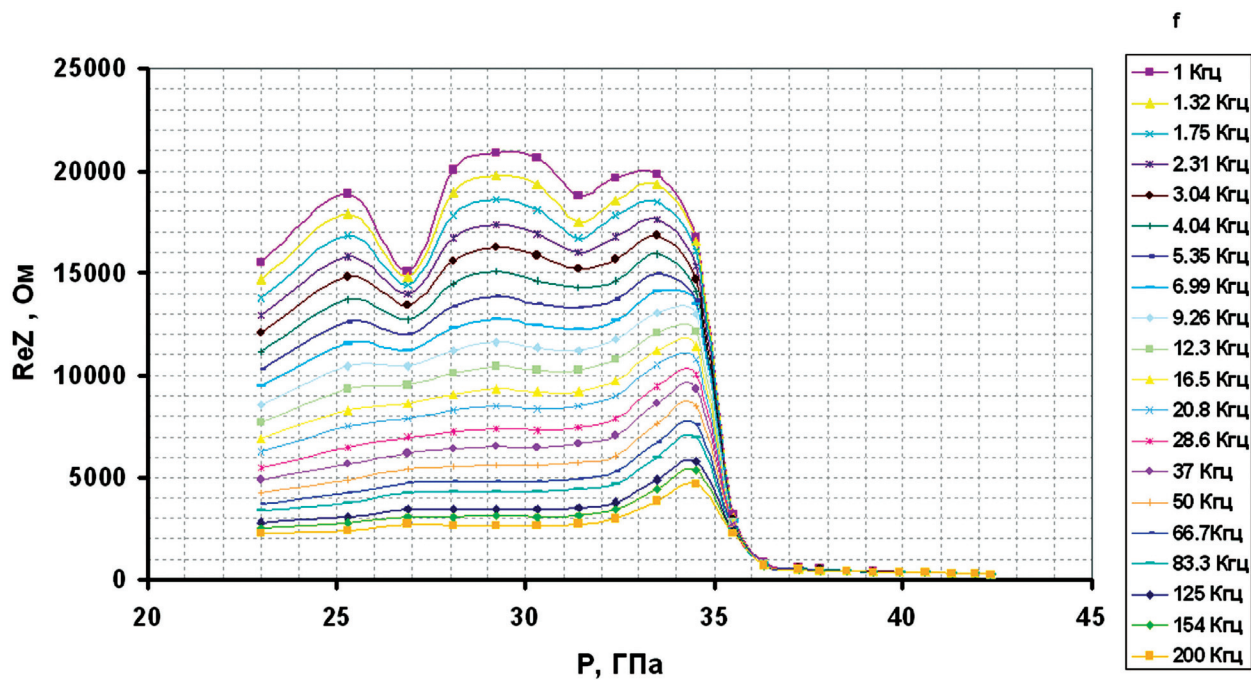


Рис. 2. Барическая зависимость вещественной части импеданса ячейки с образцом  $CuInAsSe_3$  при увеличении давления в области частот 1–200 кГц

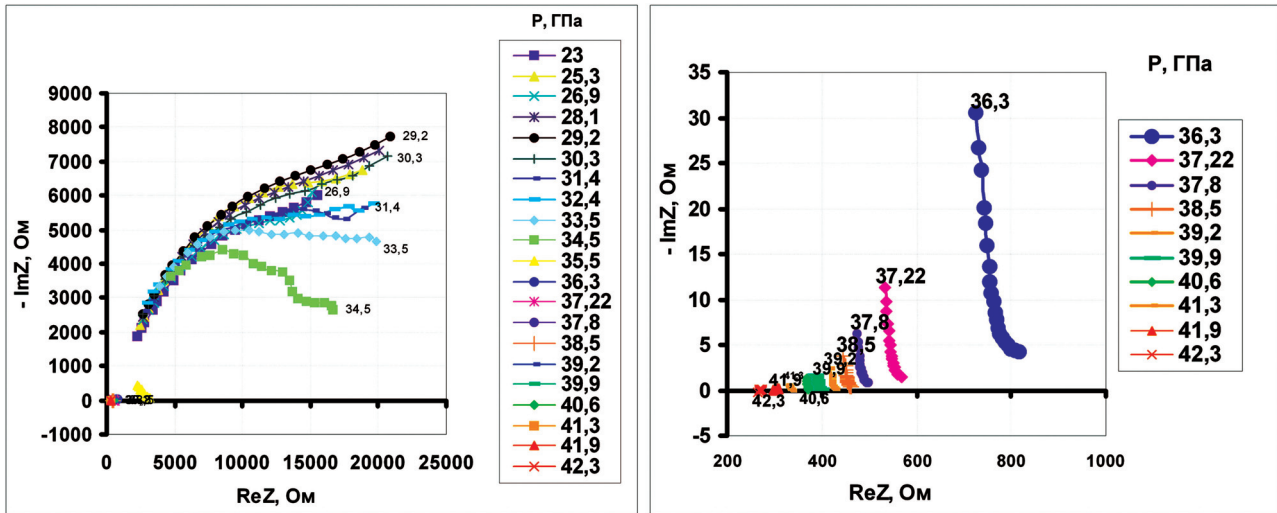


Рис. 3. Нодографы импеданса ячейки с соединением  $CuInAsSe_3$  при увеличении давления. Справа представлен увеличенный фрагмент графика — нодографы при давлениях, больших 36 ГПа.

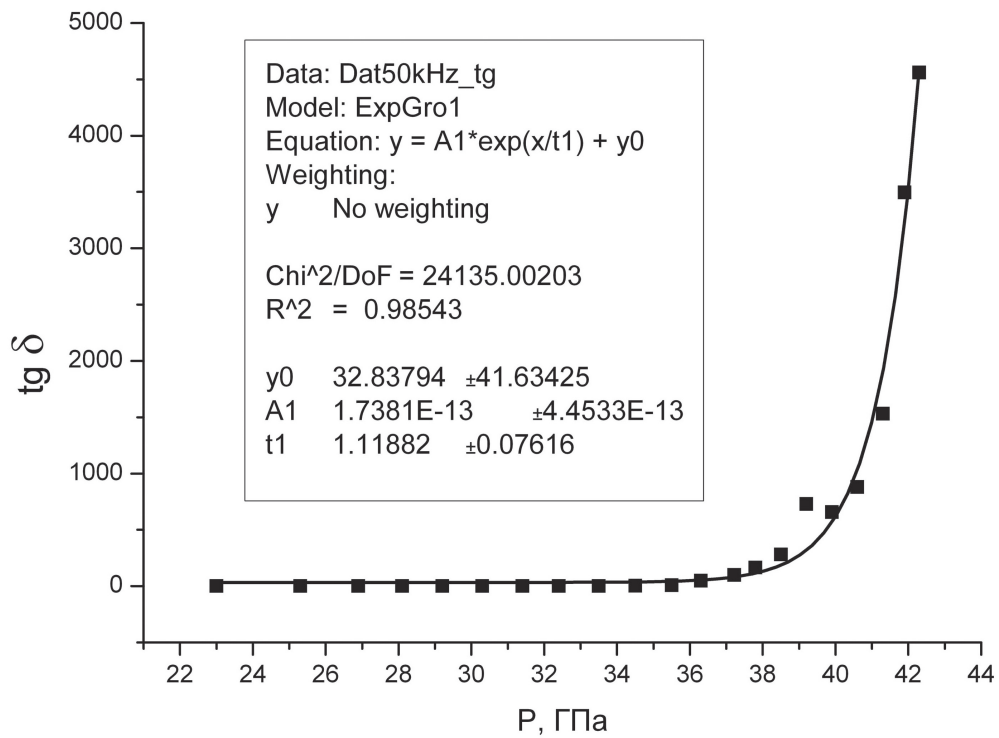


Рис. 4. Зависимость тангенса угла потерь от давления в материале  $CuInAsSe_3$  при увеличении давления (частота переменного напряжения 50 кГц).