

PACS: 62.50.+p, 72.20.-i

О.Л. Хейфец, К.С. Пинигина, А.В. Тебеньков, А.Л. Филиппов,  
Э.Ф. Шакиров, Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ  
НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ  
(PbSe)<sub>x</sub>(AgAsSe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> (x = 0.5, 0.9)

Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина  
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620000, Россия

Статья поступила в редакцию 3 октября 2012 года

*В рамках поиска материалов, сочетающих ионную проводимость с сегнетоэлектрическими свойствами, были синтезированы халькогениды (PbSe)<sub>x</sub>(AgAsSe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> (x = 0.5, 0.9). Проведены исследования их электрических свойств в области частот до 200 кГц при давлениях до 48 GPa и магнитных полях до 1 Т с применением метода импедансной спектроскопии. Определены области существенных изменений электрических свойств.*

**Ключевые слова:** высокие давления, сегнетоэлектрики, магнитное поле, импедансная спектроскопия

*У рамках пошуку матеріалів, які поєднують іонну провідність з сегнетоелектричними властивостями, було синтезовано халькогеніди (PbSe)<sub>x</sub>(AgAsSe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> (x = 0.5, 0.9). Проведено дослідження їхніх електричних властивостей в області частот до 200 кГц при тисках до 48 GPa і магнітних полях до 1 Т із застосуванням методу імпедансної спектроскопії. Визначено області суттєвих змін електричних властивостей.*

**Ключові слова:** високі тиски, сегнетоелектрики, магнітне поле, імпедансна спектроскопія

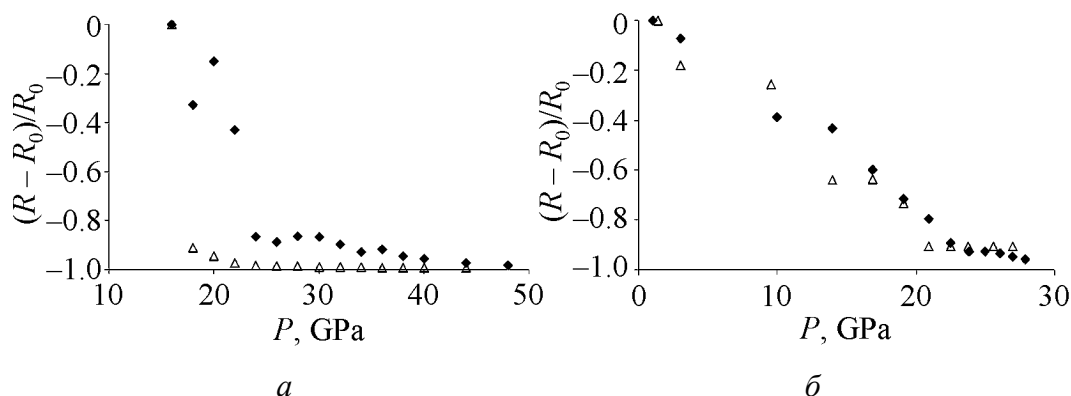
Одним из направлений исследований на кафедре физики низких температур ИЕН УрФУ является изучение свойств многокомпонентных халькогенидов в условиях экстремальных воздействий на вещество. Среди большого числа исследованных материалов [1–10] особый интерес представляют соединения в системе Ag–Pb–As–Se, в которых при нормальном давлении были обнаружены сегнетоэлектрические свойства [5,8–10]. Изучение свойств сегнетоэлектрических материалов в широких диапазонах давлений позволяет выявить изменения кристаллической решетки и электронной структуры, открывает возможности создавать на их основе датчики физических параметров.

Данная работа посвящена исследованию электрических свойств образцов  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  с  $x = 0.5, 0.9$  при давлениях до 48 ГПа в области частот 1–200 кГц и при магнитных полях от 0.1 до 1 Т. Испытания проведены при температуре 300 К.

По данным рентгеноструктурного анализа, синтезированные материалы представляют собой смесь двух фаз – PbSe и AgAsSe<sub>2</sub>.

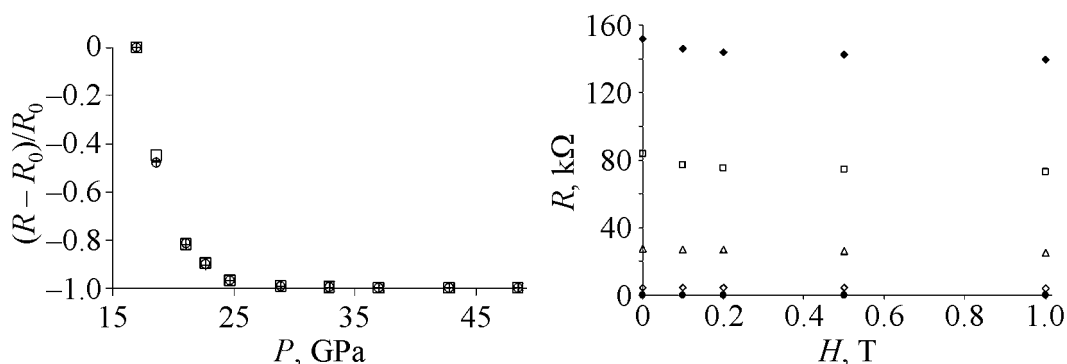
Для генерации давлений до 48 ГПа использовали камеру высокого давления с наковальнями типа «закругленный конус–плоскость» из искусственных поликристаллических алмазов «карбонадо» [11]. Электрические свойства образцов исследовали с помощью измерителя-анализатора импеданса RLC-2010. При измерениях на постоянном токе сопротивление определяли по падению напряжения на образце. Обнаружено, что при нормальном давлении образцы проявляют сегнетоэлектрические свойства.

Были исследованы барические зависимости относительного изменения сопротивления при нагружении и снятии нагружения для образцов  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  с  $x = 0.5$  и  $0.9$ . Заметно резкое убывание сопротивления в области давлений 24–26 ГПа для  $x = 0.5$  и 14–16 ГПа для  $x = 0.9$  как при нагружении, так и при снятии нагружения с образцов (рис. 1). Сопротивление при нагружении больше, чем при снятии нагружения.



**Рис. 1.** Барические зависимости относительного изменения сопротивления  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  с  $x = 0.5$  (а) и  $x = 0.9$  (б) при постоянном токе:  $\blacklozenge$  – при нагружении,  $\triangle$  – при снятии нагрузки

Измерения на постоянном токе проводили в условиях приложения магнитного поля и при его отсутствии. Было установлено, что поведение сопротивления и в магнитном поле, и при его отсутствии аналогично (рис. 2, образец с  $x = 0.9$ ). Сопротивление резко падает в области давлений 16–18 ГПа. Для образца с  $x = 0.5$  зависимости сопротивления от давления имеют аналогичный вид, однако резкое падение сопротивления происходит только в областях давлений 22–26 ГПа. При разных давлениях сопротивление обоих образцов в поле меняется слабо (см., напр., рис. 3), что говорит о том, что магнитное поле практически не оказывает заметного влияния на образцы.



**Рис. 2.** Барические зависимости относительного изменения сопротивления  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  ( $x = 0.9$ ) в разных магнитных полях  $H$ , Т:  $\square$  – 0,  $\circ$  – 0.5,  $+$  – 1

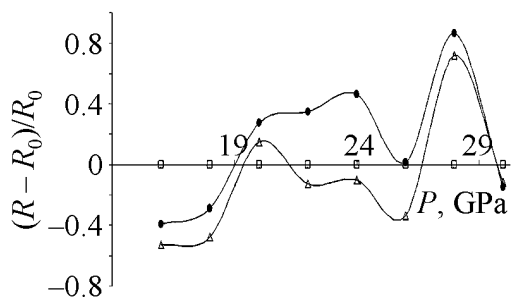
**Рис. 3.** Зависимости сопротивления  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  ( $x = 0.9$ ) от величины магнитного поля при разных давлениях  $P$ , GPa:  $\blacklozenge$  – 17,  $\square$  – 18.6,  $\triangle$  – 21.1,  $\diamond$  – 24.7,  $\bullet$  – 37

Такое поведение сопротивления может быть связано с существованием в образцах фазового перехода. Последний может быть обусловлен изменениями в структуре или в электронной подсистеме.

Был детально исследован импеданс образцов в областях давлений, где предположительно существуют фазовые переходы. Измерения проведены в отсутствие магнитного поля и в магнитных полях от 0.1 до 1 Т при нагружении образца. Измерены и проанализированы годографы импеданса в областях частот 1–200 кГц и магнитных полей 0.1–1 Т.

Из анализа годографов импеданса было обнаружено, что мнимая и действительная части импеданса убывают с ростом давления для составов как с  $x = 0.5$ , так и с  $x = 0.9$ . В областях давлений 22–24 и 16–18 GPa наблюдаются изменения на низкочастотной части годографов для  $x = 0.5$  и 0.9 соответственно.

Барические зависимости относительного изменения сопротивления образца с  $x = 0.5$  в разных магнитных полях приведены на рис. 4. Видно, что в некоторых областях давлений наблюдаются изменения в поведении сопротивления (наличие минимума и максимума на кривой). Аналогичное поведение обнаружено на зависимостях мнимой части импеданса и тангенса угла диэлектрических потерь. Изменения наблюдаются в тех же областях, где, по данным исследований при постоянном токе, происходит резкое изменение сопротивления. Такое поведение электрических характеристик в магнитном поле обычно связано с возникающим в этой области фазовым переходом.



**Рис. 4.** Барические зависимости относительного изменения сопротивления  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  ( $x = 0.5$ ) в разных магнитных полях  $H$ , Т:  $\square$  – 0,  $\blacksquare$  – 0.5,  $\triangle$  – 1; частота 200 кГц

На существование фазового перехода указывает также изменение времени релаксации (определялось из зависимостей сопротивления от времени при измерениях при постоянном токе) в областях давлений 22–26 и 14–18 ГПа в  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  для  $x = 0.5$  и  $0.9$  соответственно.

Было проведено сравнение областей существенных изменений электрических свойств изученных материалов с другими образцами из системы  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  (таблица).

Таблица

**Области давлений  $\Delta P$ , при которых наблюдаются существенные изменения электрических свойств образцов в системе  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$**

Величина $x$	$\Delta P$ , ГПа
0.5 (однофазный образец) [10]	1.5–2, 31–32
0.5	24–26
0.7 [8]	22–26
0.8 [9]	18–22
0.9	16–18

В результате исследований были сделаны выводы: в соединениях  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  с  $x = 0.5$  и  $0.9$  существуют фазовые переходы при давлениях соответственно 24–26 и 16–18 ГПа.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

1. E.R. Baranova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva, L.L. Nugaeva, V.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev, *Solid State Ionics* **146**, 415 (2002).
2. О.Л. Хейфец, Н.В. Мельникова, О.А. Шабашова, А.Н. Бабушкин, *АЭЭ* **5**, 56 (2007); там же, с. 40.
3. О.Л. Хейфец, Э.Ф. Шакиров, Н.В. Мельникова, А.Л. Филиппов, Л.Л. Нугаева, *Физика и техника полупроводников* **46**, 996 (2012).
4. О.Л. Хейфец, Н.В. Мельникова, А.Л. Филиппов, Э.Ф. Шакиров, А.Н. Бабушкин, Л.Л. Нугаева, *ФТТ* **54**, 1466 (2012).
5. О.Л. Хейфец, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, Л.Л. Нугаева, *ЖТФ* **77**, 90 (2007).
6. О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин, О.А. Шабашова, Н.В. Мельникова, *ФНТ* **33**, 374 (2007).
7. О.Л. Хейфец, Н.В. Мельникова и др., *Изв. РАН. Сер. физ.* **76**, 400 (2012); там же, с. 437.
8. О.Л. Хейфец, А.В. Тебеньков, Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин, Сборник трудов симпозиума «Свойства веществ при высоких давлениях и температурах. Физика, геология, механика, химия», Ростов-на-Дону (2011), с. 220.
9. О.Л. Хейфец, А.В. Тебеньков, А.Л. Филиппов, Э.Ф. Шакиров, Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин, *ФТВД* **21**, № 2, 14 (2011).

10. O.L. Kheifets, N.V. Melnikova, L.A. Saipulaeva, A.G. Alibekov, A.Yu. Mollaev, A.N. Babushkin, G.V. Tikhomirova, High Pressure Research **29**, 261 (2009).
11. F. Vereshchagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.I. Alaeva, V.P. Sakun, High Temperatures–High Pressures **6**, 499 (1974).

O.L. Kheifets, K.S. Pinigina, A.V. Tebenkov, A.L. Filippov, E.F. Shakirov, N.V. Melnikova, A.N. Babushkin

## EFFECTS OF HIGH PRESSURES AND MAGNETIC FIELDS ON ELECTRIC PROPERTIES OF THE $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ ( $x = 0.5, 0.9$ ) CHALCOGENIDES

One of the areas of research at the department of low-temperature physics of IEN UrFU is the study of properties of multi-component chalcogenides under extreme exposures. This article is devoted to the effect of high pressure on the electrical properties of the  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  ( $x = 0.5, 0.9$ ) samples, which are ferroelectrics at normal pressure. Tests were carried out at the temperature of 300 K, pressures up to 48 GPa, the frequencies of 1–200 kHz, magnetic fields up to 1 T.

According to the X-ray structural analysis, the synthesized materials are mixtures of two phases, i.e. PbSe and AgAsSe<sub>2</sub>. For generation of pressures up to 48 GPa, high-pressure chamber was used with anvils of the «rounded cone–plane» made of polycrystalline diamond «carbonado». Electrical properties of the samples were studied by means of measuring impedance-analyzer RLC-2010.

The studies identified regions of significant changes in the electrical properties of materials under high pressure, possible related to the existence of phase transitions in the samples.

Comparisons were made of the regions of significant changes of the electrical properties of the materials studied with other samples from the system  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$ .

As a result, the following conclusions are made:

In compounds  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  ( $x = 0.5, 0.9$ ), there exist phase transitions at pressures of 24–26 GPa for  $x = 0.5$  and 16–18 GPa for  $x = 0.9$ , respectively. As compared with the single phase AgGeAsSe<sub>3</sub> sample, the region of the phase transition is shifted to lower pressures (for  $(\text{PbSe})_{0.5}(\text{AgAsSe}_2)_{0.5}$ ). The increase in the share of PbSe phase reduces the pressure of the existence of the phase transition.

**Keywords:** high pressure, ferroelectrics, magnetic field, impedance spectroscopy

**Fig. 1.** Baric dependences of the relative change of resistance of  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  with  $x = 0.5$  (a) and  $x = 0.9$  (b) on  $dc$ : ♦ – under loading, Δ – after unloading

**Fig. 2.** Baric dependences of the relative change of resistance of  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  ( $x = 0.9$ ) at varied magnetic field  $H$ , T: □ – 0, ○ – 0.5, + – 1

**Fig. 3.** Magnetic field dependences of resistance of  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  ( $x = 0.9$ ) at varied pressure  $P$ , GPa: ♦ – 17, □ – 18.6, Δ – 21.1, ◇ – 24.7, ● – 37

**Fig. 4.** Baric dependences of the relative change of resistance of  $(\text{PbSe})_x(\text{AgAsSe}_2)_{1-x}$  ( $x = 0.5$ ) at varied magnetic field  $H$ , T: □ – 0, ■ – 0.5, Δ – 1; frequency 200 kHz