

# Строение и транспортные свойства стефанита ( $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ ) по данным ядерного квадрупольного резонанса сурьмы

А. Ю. Орлова<sup>1)</sup>, Р. Р. Гайнов, А. В. Дуглав, И. Н. Пеньков\*, Э. А. Королев\*

Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

\*Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420111 Казань, Россия

Поступила в редакцию 18 июля 2012 г.

Методом спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) на ядрах сурьмы исследован сульфид серебра  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$  (стефанит). Изучены температурные зависимости спектроскопических и релаксационных параметров в диапазоне 4.2–395 К. Экспериментально обнаружены фазовый переход при  $T = 140$  К и внутренние движения с энергией активации 0.29 эВ. На основе полученных данных обсуждается природа фазового перехода и диффузии ионов серебра.

**Введение.** В настоящее время исследования сложных халькогенидов активно развиваются с привлечением различных методов. Это связано с большим разнообразием их свойств и, как следствие, с постоянно расширяющейся областью их применения [1]. Среди веществ этого класса встречаются полупроводники, пьезо- и сегнетоэлектрики, ионные проводники и т.д. [2, 3].

Данная работа посвящена исследованию методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) сульфид серебра – стефанита  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ . Халькогениды системы  $\text{Ag-As(Sb)-S(Se,Te)}$  представляют научный и практический интерес в связи с их необычными сегнетоэлектрическими свойствами. В частности, кристаллохимически родственные стефаниту халькогениды  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  (пираргирит),  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  (прустит),  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (стибнит) демонстрируют наличие сегнетоэлектрических фаз при весьма низких температурах [4–6]. В то же время сам стефанит все еще остается малоизученным объектом. Поскольку сегнетоэлектрические фазовые переходы носят характер слабых структурных превращений, для их обнаружения и идентификации требуются чувствительные методы, позволяющие регистрировать тонкие детали строения исследуемого вещества.

Начальную информацию о структуре кристаллов обычно получают, используя рентгеноструктурный анализ и дифракцию нейтронов. Однако эти методы позволяют получить лишь усредненную картину атомных позиций в кристаллической решетке. Дополнительную, более детальную информацию о кристаллической и электронной структуре в микро- и наномасштабе можно получить с помощью ядерного квадрупольного резонанса, который является весьма

чувствительным методом исследования внутренней динамики в твердых телах [7]. Действительно, именно метод ЯКР впервые показал существование фазовых переходов в  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , впоследствии идентифицированных как сегнетоэлектрические [8].

**Кристаллическая структура  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ .** При комнатной температуре стефанит обладает элементарной ячейкой ромбической симметрии, соответствующей группе симметрии  $Cmc2_1$  [9]. Параметры элементарной ячейки:  $a = 7.830(6)$  Å,  $b = 12.450(3)$  Å,  $c = 8.54(7)$  Å,  $Z = 4$ . Опорными элементами структуры являются колонки из пирамид  $\text{SbS}_3$ , вытянутые вдоль оси  $z$  (рис. 1). Колонки располагаются парами, причем в каждой из них происходит чередование занятых атомами сурьмы пирамид с пустыми. Расстояния  $\text{Sb-S}$  в пирамидах: 2.48 Å; 2.42 Å; 2.42 Å. Между группами  $\text{SbS}_3$  (в центрах ромбических каналов) локализованы атомы серебра в тетраэдрической координации. Можно выделить три типа тетраэдров  $\text{AgS}_4$  с различными расстояниями  $\text{Ag-S}$ . Как особенность структуры отмечают большое число общих ребер у  $\text{Ag}$ -тетраэдров.

**Методика эксперимента.** Объектом исследования послужил природный образец стефанита  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ , любезно предоставленный геологическим музеем КФУ. Он представлял собой поликристаллический агрегат с металлическим блеском. Его фазовая однородность и структура были подтверждены рентгеновской дифрактометрией при комнатной температуре. Образец был размельчен в агатовой ступке до размера частиц  $\sim 50$  мкм и упакован в эпоксидную смолу. Измерения ЯКР проводились на ядрах  $^{121}\text{Sb}$  (ядерный спин  $I = 5/2$ , естественная распространенность 57.25%, гиромангнитное отношение  $\gamma/2\pi = 10.188$  МГц/Т, квадрупольный момент ядра  $Q = -0.543$  барн) и  $^{123}\text{Sb}$  ( $I = 7/2$ , 42.75%,

<sup>1)</sup> e-mail: AnnaYuOrlova@gmail.com

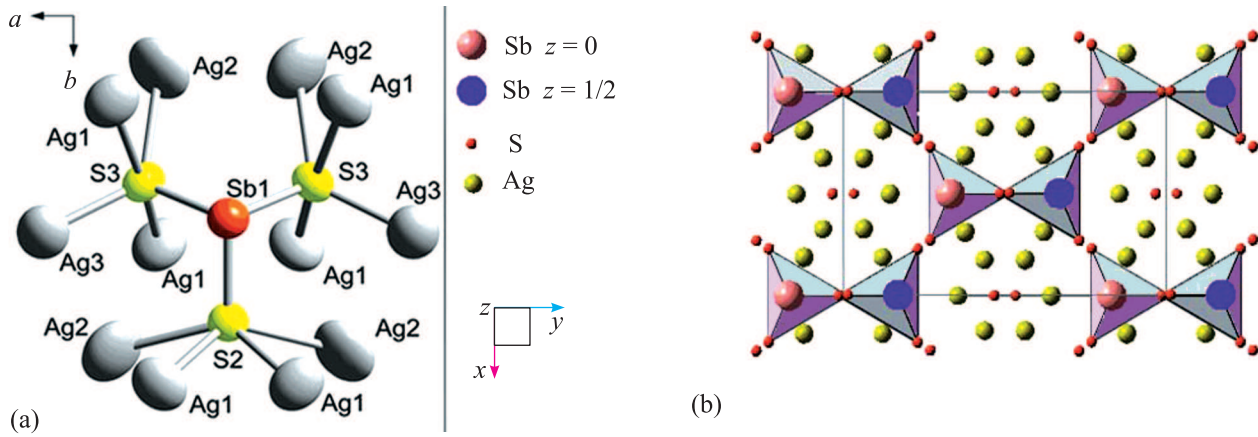


Рис. 1. (а) – Ближайшее окружение атомов Sb в стибните. (б) –  $xy$ -проекция кристаллической структуры стибнита. Треугольники – основания пирамид  $SbS_3$ . Атомы Sb расположены в плоскостях  $z = 0$  и  $1/2$ . Рисунок составлен с помощью программы BS Tools

$\gamma/2\pi = 5.517$  МГц/Т,  $Q = -0.692$  барн). Применялся импульсный ЯКР-спектрометр-релаксометр с квадратурным детектированием, сопряженный с ЭВМ типа IBM PC/AT. Спектры ЯКР получали после фурье-преобразования сигналов спинового эха. Скорость спин-решеточной релаксации  $1/T_1$  измерялась по стандартной трехимпульсной методике.

**Теоретическое описание.** Гамильтониан квадрупольного взаимодействия в системе главных осей тензора градиента электрического поля имеет вид

$$\hat{H} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2)], \quad (1)$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad (2)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $Q$  – квадрупольный момент ядра;  $V_{zz}$  – наибольшая по величине компонента тензора градиента электрического поля (ГЭП);  $\eta$  – параметр асимметрии ГЭП, характеризующий отклонение симметрии ГЭП от аксиальной. Главные компоненты тензора ГЭП выбираются так, чтобы

$$|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|, \quad (3)$$

и удовлетворяют следующему соотношению:

$$V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0. \quad (4)$$

Используя (2) и (4), можно получить

$$V_{yy} = -0.5(\eta + 1)V_{zz}, \quad (5)$$

$$V_{xx} = 0.5(\eta - 1)V_{zz}. \quad (6)$$

В случае  $\eta \leq 0.2$  известны приближенные зависимости частот ЯКР от параметра асимметрии [7].

**Результаты экспериментов.** Впервые спектр ЯКР  $^{121,123}Sb$  стибнита был получен в работе [10] при 77 и 300 К. Было обнаружено, что спектр состоит из пяти линий (2 линии для  $^{121}Sb$ : переходы  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  и  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ ; 3 линии для  $^{123}Sb$ : переходы  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ,  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$  и  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$ ). Наши ранние предварительные результаты [11] при этих температурах согласуются с данными указанной работы.

В настоящей работе нами были проведены подробные измерения температурных зависимостей ядерной квадрупольной частоты  $\nu$  и соответствующих ширин линий ЯКР  $\Delta\nu$ , а также скорости спин-решеточной релаксации в более широком диапазоне температур (4.2–395 К). Форма линий хорошо описывалась лоренцевой функцией. Частоты вышеуказанных переходов были определены с точностью  $10^{-4}$ . В соответствии с формулами (2)–(6) были вычислены значения главных компонент тензора ГЭП ( $V_{zz}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{xx}$ ), а также параметра асимметрии ГЭП  $\eta$  для  $^{123}Sb$ . Температурные зависимости ядерной квадрупольной частоты  $\nu(^{123}Sb)$  для переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  и  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$  представлены на рис. 2. Видно, что частоты ЯКР уменьшаются с увеличением температуры. Обращает на себя внимание перегиб на одной из кривых при  $T \sim 140$  К.

На рис. 3 представлены температурные зависимости ширины линий ЯКР  $\Delta\nu(T)$   $^{123}Sb$  (переходы  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  и  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ ).

Температурные зависимости параметра асимметрии  $\eta$  и главных компонент ГЭП ( $V_{zz}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{xx}$ ) представлены на рис. 4. Особенности поведения компо-

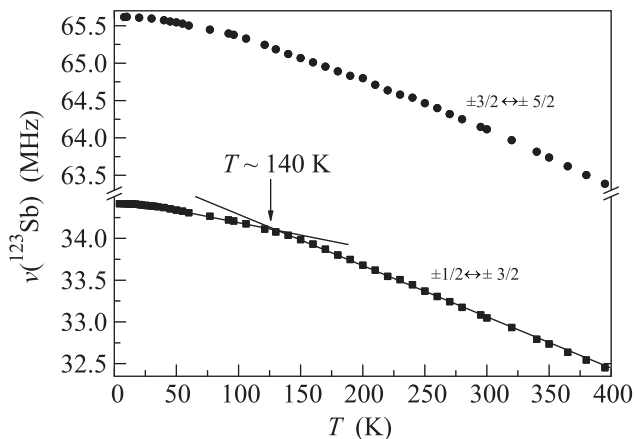


Рис. 2. Температурные зависимости ядерной квадрупольной частоты  $^{123}\text{Sb}$ . Квадраты – переход  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ , кружки – переход  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$

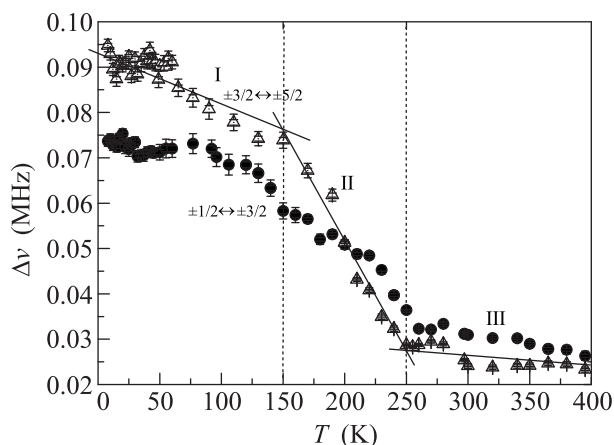


Рис. 3. Температурные зависимости ширины линии ЯКР  $^{123}\text{Sb}$ . Кружки – переход  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ , треугольники – переход  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$

ненты  $V_{xx}$  коррелируют с изломом на кривой  $\eta(T)$ .

Температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1}(^{123}\text{Sb})$  представлена на рис. 5. Экспериментальные данные при температуре выше 20 К хорошо описываются следующим выражением:

$$T_1^{-1} = \alpha T^2 + \beta \exp(-E_a/T), \quad (7)$$

где  $\alpha = 0.02(3) \text{ K}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ ,  $\beta = 3.7 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ , энергия активации  $E_a = 3300 + 75 \text{ K}$  ( $0.290 \pm 0.006 \text{ эВ}$ ).

**Обсуждение результатов.** Частота ЯКР и ГЭП. Как известно, физические свойства твердых тел определяются особенностями кристаллической структуры. В  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$  спектр ЯКР Sb состоит из пяти линий (2 линии для  $^{121}\text{Sb}$  и 3 для  $^{123}\text{Sb}$ ) во всем исследованном диапазоне температур (4.2–395 К). Это

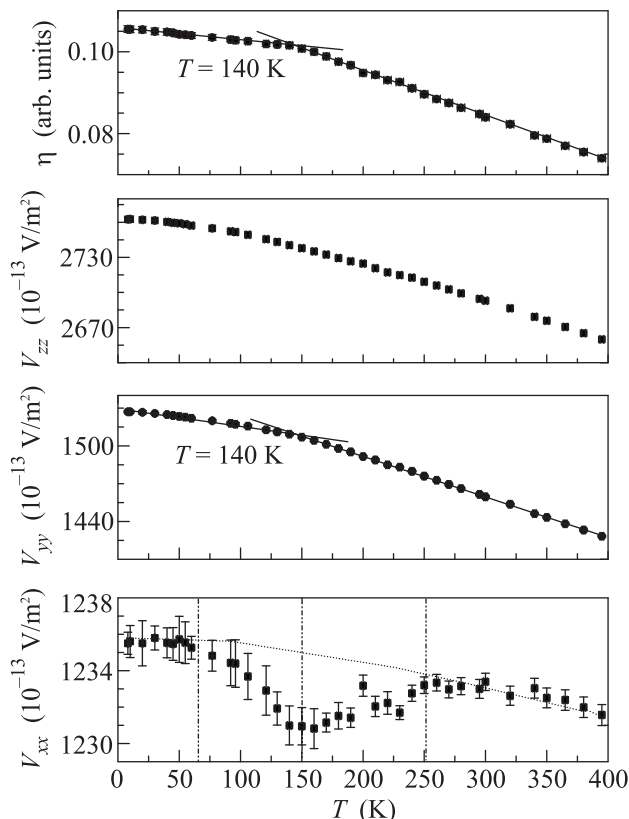


Рис. 4. Температурные зависимости параметра асимметрии  $\eta$  и главных компонент  $V_{zz}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{xx}$  тензора ГЭП на ядре  $^{123}\text{Sb}$

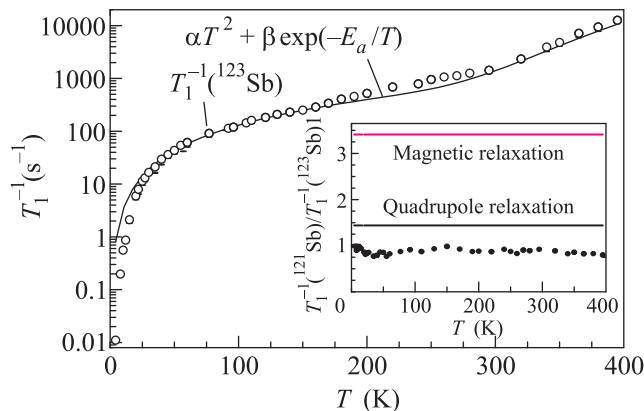


Рис. 5. Температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации на ядре  $^{123}\text{Sb}$

соответствует единственному кристаллохимическому положению ядер Sb в элементарной ячейке. Из рис. 2 видно, что квадрупольная частота  $\nu(^{123}\text{Sb})$  понижается при возрастании температуры. Такое поведение укладывается в рамки теории Байера. Она объясняет уменьшение частоты усреднением ГЭП, вызванным увеличением амплитуды колебаний решет-

ки с увеличением температуры [7]. Мы рассчитали направления главных осей тензора ГЭП в модели точечных зарядов. Ось  $z$  оказалась направленной вдоль направления S–S комплекса  $\text{SbS}_3$ , что совпадает с направлением оси  $a$  кристалла. Ось  $x$  направлена вдоль самой длинной связи Sb–S, а ось  $y$  немного отклонена от плоскости равнобедренного треугольника S–Sb–S внутрь пирамиды. Рассчитанный параметр асимметрии  $\eta$  равен 0.17. На рис. 6 представлены направления осей тензора ГЭП по отношению к пирамидам  $\text{SbS}_3$ .

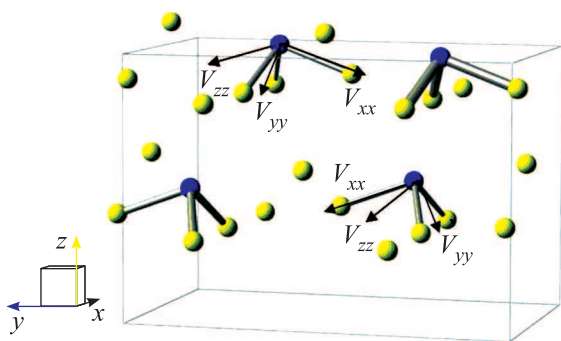


Рис. 6. Рассчитанные в модели точечных зарядов направления главных осей тензора ГЭП в стибните

**Ширина линии ЯКР.** Ширина линии ЯКР является хорошим критерием для оценки степени совершенства решетки кристалла. Значения  $\Delta\nu$  для стибнита составляют 30 кГц при комнатной температуре. Это сравнительно небольшая величина для природного соединения, указывающая на высокую степень упорядоченности его структуры. Действительно, в близких по структуре соединениях, таких, как прустит ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) и пираргирит ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ),  $\Delta\nu > 200$  кГц [12]. В свою очередь, в высококачественных диамагнитных кристаллах ширина линий ЯКР и ЯМР часто обусловлена только дипольными спин-спиновыми взаимодействиями между ядрами и имеет порядок величины  $\Delta\omega = \gamma\hbar/r^3$ , где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение взаимодействующих ядер,  $r$  – расстояние между ними. Принимая расстояние между ближайшими ядрами сурьмы равным  $5 \text{ \AA}$ , получаем дипольную ширину порядка  $\Delta\omega/2\pi \sim 1$  кГц. Наблюдаемая ширина линий ЯКР сурьмы значительно превышает эту величину. Следовательно, она обусловлена не дипольными взаимодействиями, а разбросом величины элементов тензора ГЭП кристалла.

**Природа низкотемпературных трансформаций.** Градиент электрического поля на ядре формируется за счет валентного и решеточного вкладов, определяемых главным образом ближайшим окружением и влиянием “вторых соседей” – атомов Ag. Обычно

валентные вклады резко преобладают. Особенно велики они в молекулярных структурах. В координационных же соединениях, где валентные возможности атомов реализуются наиболее полно, вклады от решетки могут составлять величину всего лишь порядка 10%. В рамках модели точечных зарядов в массиве структуры стибнита радиусом в  $50 \text{ \AA}$  нами проведен расчет различных вкладов в ГЭП на ядре сурьмы. Выражение для суммарного ГЭП можно записать в виде [7]

$$q = (1 - \gamma_\infty) q_{\text{lat}} + (1 - R_{5p}) q_{5p} + (1 - R_Q) q_e, \quad (8)$$

где  $q_{\text{lat}}$ ,  $q_{5p}$ ,  $q_e$  – вклады в ГЭП от зарядов решетки,  $5p$ -орбитали иона сурьмы и электронов проводимости;  $\gamma_\infty$ ,  $R_{5p}$ ,  $R_Q$  – соответствующие факторы антиэкранирования Штернхаймера. Решеточный вклад оценен в предположении, что заряд на атоме Sb равен  $+3e$ , на атоме S –  $-2e$ , на атоме Ag –  $-e$ ,  $1 - \gamma_\infty = 15$ . Полученное значение для квадрупольной частоты составило 3 МГц, что оказывается менее 10% от наблюдаемой частоты. Следовательно, преобладающую часть ГЭП составляют вклады  $q_{5p}$  и  $q_e$ . Как видно из рис. 4, все параметры спектра ЯКР обнаруживают аномальную температурную зависимость. Изломный характер кривых обычно свойствен структурным изменениям типа смещения, которые изменяют конфигурацию локального поля, но не изменяют симметрию. В нашем случае изменения затрагивают в основном  $V_{yy}$ - и  $V_{xx}$ -компоненты тензора ГЭП, а аномалии проявляются в  $V_{xx}$  и  $\eta$ . Причиной таких аномалий может быть направленный объемный эффект, возникающий из-за выраженной склонности атомов Ag к двойной координации [13]. В тетраэдрах  $\text{AgS}_4$  стибнита атомы Ag смещены к одному из ребер так, что эффективная координация их соответствует  $2+2$ . Эта тенденция усиливается по мере понижения температуры и становится критической при температурах 250 и 140 К (компонента  $V_{xx}$ ). Поскольку суммарное силовое поле, создаваемое ионами Ag, сконцентрировано в слоях (сетках), перпендикулярных к колонкам пирамид  $\text{SbS}_3$ , происходящие под влиянием этого поля деформации происходят в плоскости ( $xy$ ). Направленность же (анизотропия) поля связана с позициями наиболее слабо связанных с серебром атомов серы в тетраэдрах. Отметим, что аналогичные структурные изменения типа смещения имеют место в родственных стибниту соединениях – прустите и пираргирите, где с ними связывают сегнетоэлектрические свойства [6, 8]. Указанные выше смещения в рамках комплексов  $\text{SbS}_3$  с изменением температуры, по-видимому, должны также приводить к изменению подвижности Ag. Поскольку при активации ионно-

го движения происходит усреднение разброса ГЭП, спектральная линия ЯКР должна сужаться. Действительно, в стефаните наблюдаются две особенности в зависимости  $\Delta\nu(T)$ : сужение линии ЯКР с повышением температуры и ступенчатый (каскадный) характер кривой  $\Delta\nu(T)$ . Первая особенность связана с быстрой диффузией ионов Ag, а вторая, скорее всего, – с различной энергией активации перескоков ионов Ag в тетраэдрах  $\text{AgS}_4$ . Можно предположить, что стартовая последовательность перескоков должна зависеть от прочности связей Ag–S. На третьей ступени диффузия приобретает лавинный характер. Линия максимально сужается. Ее ширина перестает зависеть от температуры и определяется главным образом неоднородностью ГЭП, связанной с различием в расстояниях Sb–S в соседних пирамидах. Детальный анализ диффузии серебра может быть осуществлен на основе данных спин-решеточной релаксации Sb.

**Механизм релаксации.** Для идентификации механизма релаксации необходимо определить отношение скоростей спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1}(^{121}\text{Sb})/T_1^{-1}(^{123}\text{Sb})$  для разных изотопов сурьмы. Если величина этого отношения равна квадрату отношения ядерных магнитных моментов  $[\gamma(^{121}\text{Sb})/\gamma(^{123}\text{Sb})]^2 = 3.41$ , то механизм релаксации обусловлен флуктуациями локального магнитного поля на ядрах сурьмы. Если же величина отношения близка к квадрату отношения электрических квадрупольных моментов, умноженному на функцию, зависящую от ядерного спина  $I$  через множитель  $f(I) = \frac{2I+3}{I^2(2I-1)}$ , т.е.  $[Q(^{121}\text{Sb})/Q(^{123}\text{Sb})]^2 f(5/2)/f(7/2) = 1.44$ , то ядра испытывают флуктуации градиента электрического поля [14]. Оказалось, что в стефаните во всем изученном диапазоне температур отношение  $T_1^{-1}(^{121}\text{Sb})/T_1^{-1}(^{123}\text{Sb})$  близко к 1. Это указывает на квадрупольный механизм релаксации.

**Флуктуации ГЭП и диффузия.** Экспериментальные температурные зависимости скорости ядерной спин-решеточной релаксации при температуре выше 20 К хорошо описываются выражением (7). При более низкой температуре скорость релаксации за счет флуктуаций ГЭП при рамановском процессе релаксации и дебаевском фононном спектре должна быть пропорциональна  $T^7$  [14]. В исследуемом образце стефанита при  $T < 20$  К скорость ядерной спин-решеточной релаксации оказалась приблизительно пропорциональной  $T^4$ . Такое отклонение от стандартной зависимости можно не считать удивительным, поскольку многое зависит от особенностей

движений, создающих флуктуации ГЭП на рассматриваемом ядре [7]. Температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации  $\sim T^4$  при низких температурах не уникальна. Она наблюдалась, например, в работе [15]. При  $T$  между 20 и 270 К температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1} \sim T^2$ . Такое поведение характерно для двухфононных рамановских процессов [14]. Выше 270 К в скорости ядерной спин-решеточной релаксации появляется дополнительный вклад:  $T_1^{-1} \sim \exp(-E_a/T)$ . Это отражает наличие внутренних движений, подчиняющихся закону Аррениуса с энергией активации  $E_a = 0.29$  эВ. Примечательно, что в родственных стефаниту соединениях пираргирит ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) и прустит ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ), в которых экспериментально обнаружена ионная проводимость серебра, энергия активации составила 0.4 и 0.42 эВ соответственно [2]. Наличие внутренних движений в стефаните отражается также и в температурной зависимости ширины линии, как это указывалось выше. Внутренние движения в  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$  обусловлены диффузией ионов серебра по структуре кристалла. Этот вывод подтверждается результатами других работ. Так, в работе [16] представлены теоретические оценки диффузионного движения ионов серебра, а в [17] по данным измерений диамагнитной восприимчивости увеличение проводимости стефанита связывается с увеличением концентрации мобильных ионов серебра.

Измерения при температурах выше 300 К проведены на оборудовании Faculty of Physics and Geosciences, Universitat Leipzig (Германия).

1. H. Dittrich, A. Stadler, D. Topa et al., Phys. Status Solidi A **206**, 1034 (2009).
2. K. A. Schonau and S. T. Redfern, J. Appl. Phys. **92**, 7415 (2002).
3. L. Bindi, M. Evani, and S. Menchetti, Acta. Cryst. B **62**, 212 (2006).
4. D. F. Baisa and S. V. Mal'tsev, J. Mol. Structure **83**, 387 (1982).
5. G. D. Boyd, J. H. McFee, and F. H. Wehmeier, Appl. Phys. Lett. B **16**, 59 (1970).
6. D. F. Baisa, A. V. Bondar, and A. Ja. Gordon, Ferroelectrics **20**, 219 (1978).
7. В. С. Гречишкин, Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах, М.: Наука, 1973.
8. Р. С. Абдуллин, И. Н. Пеньков, Н. М. Низамутдинов и др., ФТТ **19**, 1632 (1977).
9. А. А. Петрунина, Б. А. Максимов, В. В. Илюхин и др., Доклады Академии наук СССР **188**, 342 (1969).

10. И. Н. Пеньков, И. А. Сафин, Доклады Академии наук СССР **168**, 1148 (1966).
11. R. R. Gainov, A. V. Dooglav, I. N. Pen'kov et al., *Superconductor*, SCIYO, Croatia, 2010.
12. И. Н. Пеньков, И. А. Сафин, ФТТ **6**, 2467 (1964).
13. Н. В. Белов, А. А. Годовиков, В. В. Бакакин, *Очерки по теоретической минералогии*, М.: Наука, 1982.
14. A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*, Clarendon, Oxford, 1961.
15. Д. Ф. Байса, А. И. Барабаш, И. Г. Вертегель, Украинский физический журнал **26**, 1 (1981).
16. M. Leitl, A. Pfitzner, and L. Bindi, *Mineralogical Magazine* **73**, 17 (2009).
17. N. I. Butsko, I. D. Zhezhnich, and M. M. Pidorya, *Russian Physics Journal* **16**, 223 (1973).