

PACS: 81.05.Je, 62.50.-p

Н.В. Мельникова¹, Н.И. Кадырова², И.С. Устинова¹, Ю.Г. Зайнулин²,
А.Н. Бабушкин¹

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ $Er_xCu_3V_4O_{12}$

¹Уральский государственный университет
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия
E-mail: nmelnikova@mail.ur.ru

²Институт химии твердого тела УрО РАН
ул. Первомайская, 91, г. Екатеринбург, 620219, Россия
E-mail: kadyrova@ihim.uran.ru

Синтезировано новое перовскитоподобное соединение $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$. Проведена рентгенографическая аттестация, исследованы электрические свойства в широкой области температур (78–300 К) и частот (200 Hz–200 kHz) при атмосферном давлении и при давлениях 15–42 GPa. Установлен полупроводниковый характер температурной зависимости удельной электропроводности в интервале температур 78–300 К. Анализ барических зависимостей комплексного сопротивления, комплексной проводимости, емкости и тангенса угла диэлектрических потерь указывает на возможность разупорядочения кристаллической структуры и изменения в поведении электрически активных комплексов при увеличении давления в интервале 27–29 GPa.

Введение

Перовскитоподобные соединения с общей формулой $ACu_3B_4O_{12}$ (где А – одно-, двух-, трех-, четырехвалентный катион или вакансия, элемент В – Ti, Mn, Ge, Ru, Ti + Ta(Nb, Sb)) в последнее время стали объектом пристального внимания исследователей. Это связано в первую очередь с обнаружением чрезвычайно большой диэлектрической константы для $CaCu_3Ti_4O_{12}$ -оксида [1]. В твердых растворах $[NdCu_3](Ru_x + Ti_{3-x})O_{12}$ и $[Nd_{(2+x)/3}Cu_3](Ru_x + Ti_{4-x})O_{12}$ найдены концентрационные фазовые переходы типа полупроводник–металл [2]. Соединение $[YCu_3](Mn_4)O_{12}$ является ферромагнетиком с $T_c = 400$ К. Большой интерес представляет и гигантское магнитосопротивление, обнаруженное для $CaCu_3Mn_4O_{12}$ -оксида [3].

Цель настоящей работы – синтез и исследование нового перовскитоподобного соединения $[Er_xCu_3](V_4)O_{12}$.

Экспериментальная часть

Синтез образцов проводили в камере высокого давления (КВД) типа «тороид» на прессе ДО-137А. Однофазность конечных продуктов синтеза контролировали рентгенографически.

Исследование электрических свойств проводили методом импедансной спектроскопии с помощью измерителя-анализатора импеданса RCL-2000 в области частот 200 Hz–200 kHz, в интервале температур 78–300 К, при давлениях до 50 GPa. Для изучения электрических свойств в указанной области частот и температур при атмосферном давлении применяли двухзондовую ячейку, которую помещали в криотермостат [4].

Для генерации давлений до 50 GPa использовали КВД с алмазными наковальнями. В работе применяли наковальни типа «закругленный конус–плоскость» из искусственных поликристаллических алмазов «карбонадо». Эти алмазы вследствие особенностей синтеза хорошо проводят электрический ток и могут быть использованы в качестве электрических контактов к образцу [5].

Результаты и их обсуждение

При давлении $P = 8$ GPa, температуре $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 30 min синтезировано практически однофазное соединение $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ с перовскитоподобной структурой (пространственная группа $Im\bar{3}$, $Z = 2$) и параметром решетки $a = 7.266$ Å.

Керамика является сложным объектом из-за неоднородной поликристаллической структуры, в которой, как правило, существует множество пор. Поэтому исследование электрических свойств, выяснение механизма электропереноса, природы носителей является задачей, требующей особого внимания. В работе изучено влияние частот и давлений на полное комплексное сопротивление и комплексную проводимость образцов.

Исследования импеданса и адмиттанса при 290 К в интервале частот 200 Hz–200 kHz показали, что активная и реактивная составляющие сопротивления увеличиваются с ростом частоты: мнимая часть импеданса возрастает в 200 раз, вещественная – в 1.5 раза. Это может быть связано с наличием и поляризацией электрически активных комплексов, поведение которых в переменном электрическом поле вызывает сдвиг фаз между напряжением и током, что служит причиной запаздывания тока по отношению к приложенному напряжению.

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельной электропроводности $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и емкости ячейки с образцом при частоте переменного напряжения, подаваемого на ячейку, 500 Hz. Зависимость проводимости от температуры в области 78–300 К при атмосферном давлении носит полупроводниковый характер, значения удельной электропроводности составляют 450 S/m при 290 К и 5 S/m – при температуре жидкого азота. Энергия активации в исследованной области температур составляет 0.05 eV.

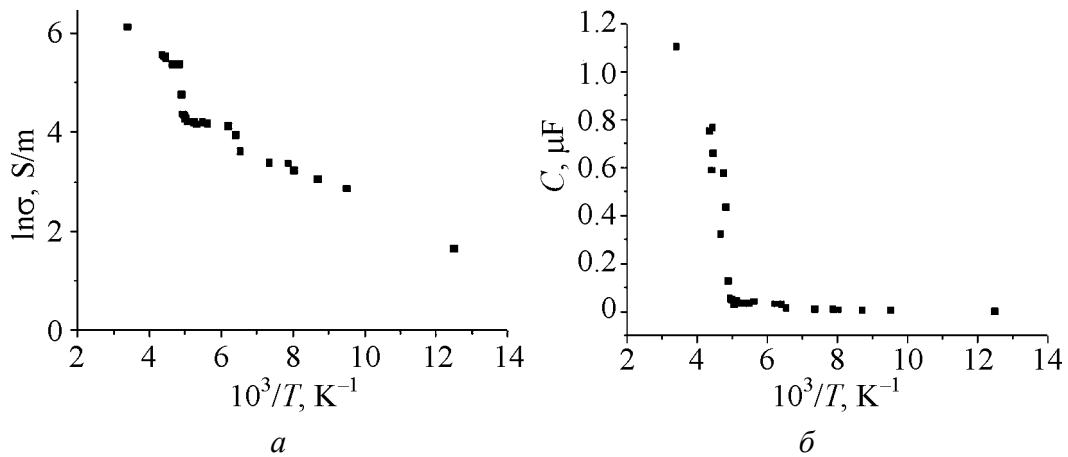


Рис. 1. Зависимости натурального логарифма удельной электропроводности $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (а) и емкости ячейки с образцом (б) от обратной температуры (переменное напряжение с частотой 500 Hz, медные электроды)

Такие значения характерны для оксидов, являющихся собственными полупроводниками. Высокие значения диэлектрической проницаемости (оцененной из емкости) и ее температурная зависимость (рост с повышением температуры и резкое возрастание, начиная с 200 K) типичны для ионных проводников и для оксидных керамик со структурой перовскита.

С целью выявления существования фазовых переходов и определения природы носителей было проведено исследование влияния высокого давления на электрические свойства.

Зависимость вещественной части комплексного сопротивления от давления в интервале 15–42 GPa (при частоте переменного напряжения 55 kHz, температуре 290 K) представлена на рис. 2. С ростом давления от 15 до 42 GPa электросопротивление уменьшается в 14–20 раз (в зависимости от частоты переменного напряжения, подаваемого на ячейку: чем ниже частота, тем сильнее изменяется сопротивление).

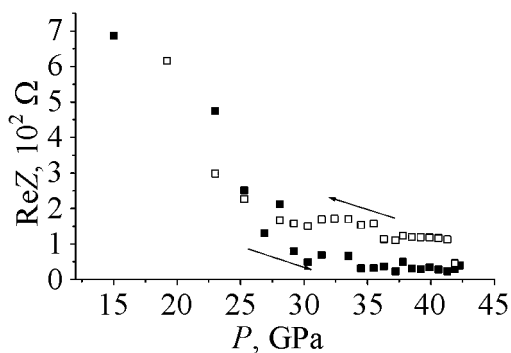


Рис. 2. Зависимость вещественной части импеданса ячейки с образцом $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ от давления (темные символы – увеличение давления, светлые – уменьшение). Стрелки указывают направление изменения давления

При увеличении давления до 27–29 GPa наблюдается быстрое падение сопротивления. При уменьшении давления значение сопротивления возвращается к исходной величине, однако наблюдается гистерезис при измерениях во всей области частот переменного напряжения на ячейке.

При повышении давления от атмосферного до 15 GPa происходит смена знаков мнимых частей импеданса и адмиттанса. В вышеуказанной области давлений, где сопротивление уменьшается медленнее, также происходит

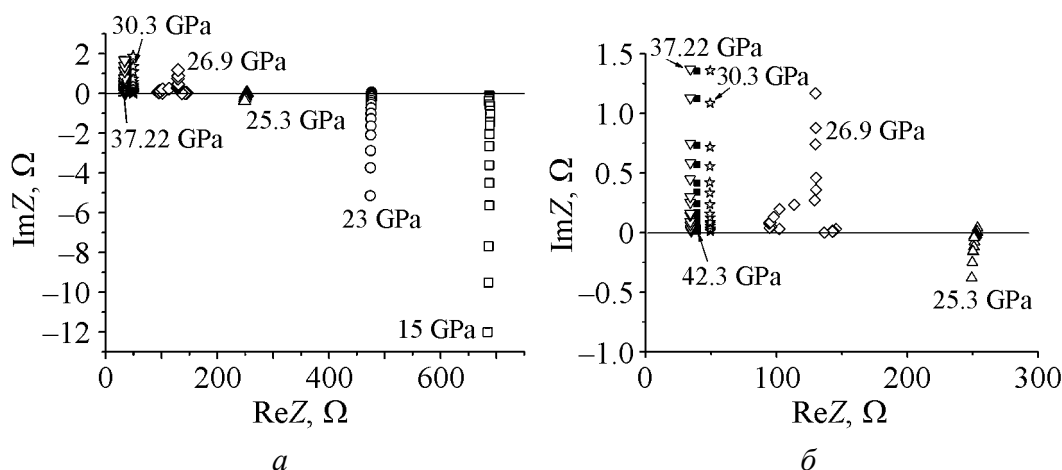


Рис. 3. Годографы импеданса (а) и увеличенный участок графика, где изменяется знак мнимой части импеданса (б) ячейки с образцом при увеличении давления

смена поведения импеданса и адмиттанса ячейки с образцом: комплексные части импеданса и адмиттанса меняют знаки на противоположные (рис. 3). Это свидетельствует в пользу предположения о формировании или изменении электрических диполей или комплексов, наличие и поведение которых вызывают такой отклик системы на воздействие электрического поля. При понижении давления от максимального до атмосферного изменения в поведении импеданса и адмиттанса повторяются в обратном порядке. На барической зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в районе 27 GPa также наблюдается смена знака.

Следовательно, наблюдаемый в области давлений 29–42 GPa на всех частотах гистерезис электросопротивления может быть результатом структурных изменений в кристаллической решетке, образования электрически активных комплексов и изменения электронной структуры.

Заключение

При давлении 8 GPa, температуре 1000°C синтезирована монофаза $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ -оксида, которая, по данным структурного анализа, представляет собой кубический (пространственная группа $Im\bar{3}$, $Z = 2$) двойной перовскит со структурными вакансиями в катионной подрешетке. Температурная зависимость электропроводности $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ в области 78–300 K при атмосферном давлении активационного типа. Значение энергии активации 0.05 eV. Анализ барических зависимостей комплексного сопротивления, комплексной проводимости, емкости и тангенса угла диэлектрических потерь, полученных при различных частотах при атмосферном давлении и давлениях 15–42 GPa, позволяет высказать предположение о разупорядочениях кристаллической структуры и изменениях в поведении электрически активных комплексов при увеличении давления в интервале 27–29 GPa.

1. M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Resner, A.W. Sleight, J. Solid State Chem. **151**, 323 (2000).
2. J. Muller, A. Haouzi, C. Laviron, M. Labeau, J.C. Joubert, Mater. Res. Bull. **21**, 1131 (1986).
3. Z. Zeng, M. Greenblatt, M.A. Subramanian, M. Croft, Phys. Rev. Lett. **82**, 3164 (1999).
4. E.R. Baranova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva, N.V. Melnikova, V.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev, M.V. Perfiliev, SSI **124**, 255 (1999).
5. Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов, К.Х. Бибаев, Б.В. Виноградов, Письма в ЖЭТФ **16**, 240 (1972).

N.V. Melnikova, N.I. Kadyrova, I.S. Ustinova, Yu.G. Zaynulin, A.N. Babushkin

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФАЗ ВИСОКОГО ТИСКУ $\text{Er}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$

Синтезовано нове перовскитоподібне з'єднання $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. Проведено рентгенографічну атестацію, досліджено електричні властивості в широкій області температур (78–300 К) і частот (200 Hz–200 kHz) при атмосферному тиску і при тиску 15–42 GPa. Встановлено напівпровідниковий характер температурної залежності питомої електропровідності в інтервалі температур 78–300 К. Аналіз баричних залежностей комплексного опору, комплексної провідності, ємкості і тангенса кута діелектричних втрат указує на можливість розупорядкування кристалічної структури і зміни в поведінці електрично активних комплексів при збільшенні тиску в інтервалі 27–29 GPa.

N.V. Melnikova, N.I. Kadyrova, I.S. Ustinova, Yu.G. Zaynulin, A.N. Babushkin

SYNTHESIS AND ELECTRICAL PROPERTIES OF HIGH-PRESSURE PHASES $\text{Er}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$

New perovskite-like compound $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ has been synthesized. X-ray diffraction experiments and certification have been performed, the electrical properties at temperatures between 78 and 300 K and in the frequency range between 200 Hz and 200 kHz at atmospheric pressure and at a pressure of 15–42 GPa have been investigated. Semiconductor type of the temperature dependence of conductivity in the range 78–300 K is established. The analysis of baric dependences of complex resistance, complex conductivity, capacitance and loss tangent of dielectric indicates a possibility of crystal structure disordering and changes in the behavior of electrically active complexes at pressure increase in the interval 27–29 GPa.

Fig. 1. Dependences of electrical conductivity of $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (a) and of capacitance of the cell with sample (b) on inverse temperature (alternating voltage on cell with a frequency of 500 Hz, copper electrodes)

Fig. 2. Dependence of the real part of impedance of the cell with a sample $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ on pressure (dark symbols – pressure loading, light symbols – pressure unloading). Arrows indicate direction of pressure variation

Fig. 3. Hodographs of impedance (a) and enlarged segment of the graph, where the imaginary part of impedance (b) of the cell with a sample $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ changes the sign, at pressure increase