

PACS: 81.05.Je, 62.50.-p

Н.В. Мельникова<sup>1</sup>, Н.И. Кадырова<sup>2</sup>, И.С. Устинова<sup>1</sup>, Ю.Г. Зайнулин<sup>2</sup>,  
А.Н. Бабушкин<sup>1</sup>

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

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

<sup>2</sup>Институт 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].

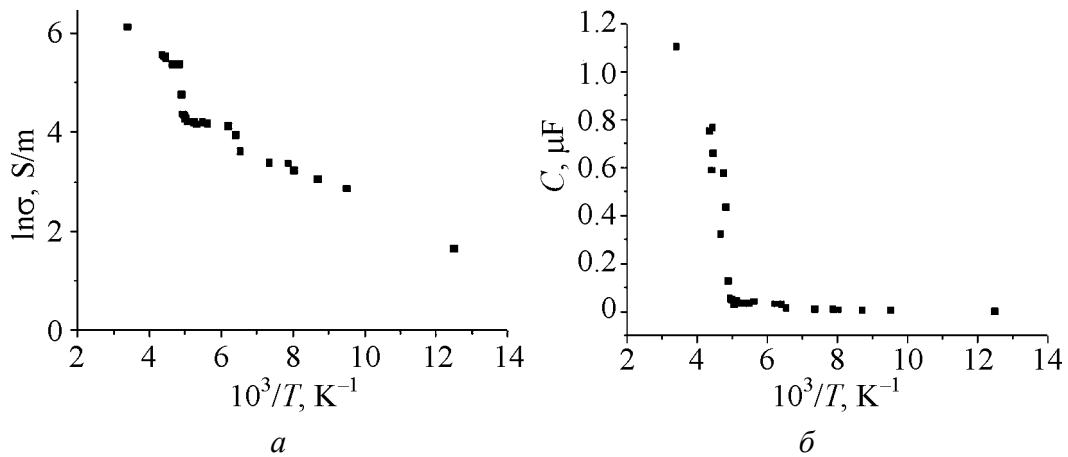
### Результаты и их обсуждение

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.

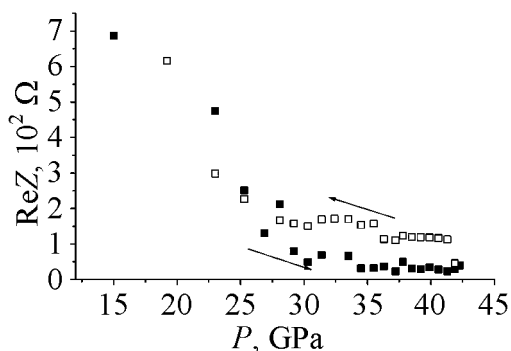


**Рис. 1.** Зависимости натурального логарифма удельной электропроводности  $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  (а) и емкости ячейки с образцом (б) от обратной температуры (переменное напряжение с частотой 500 Hz, медные электроды)

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.

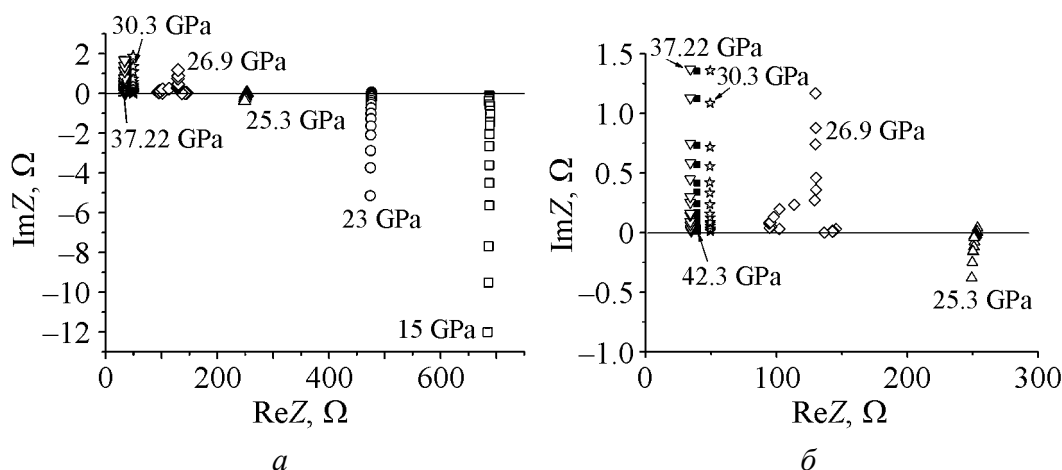
Зависимость вещественной части комплексного сопротивления от давления в интервале 15–42 GPa (при частоте переменного напряжения 55 kHz, температуре 290 K) представлена на рис. 2. С ростом давления от 15 до 42 GPa электросопротивление уменьшается в 14–20 раз (в зависимости от частоты переменного напряжения,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