

PACS: 62.50.+p

О.Л. Хейфец¹, А.Н. Бабушкин¹, С.Н. Шкерин²

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ИТТРИЯ

¹Уральский государственный университет им. А.М. Горького
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
ул. Академическая/С. Ковалевской, 22/20, г. Екатеринбург, 620219, Россия

Методом импедансной спектроскопии исследованы электрические свойства оксидов $YBa_2Cu_{2.5}Mn_{0.5}O_9$ и $YBa_2Cu_{2.5}Mn_{0.5}S_{0.5}O_8$ при давлениях 15–45 GPa. Определены области существования в оксидах фазовых переходов. Исследовано влияние замены части кислорода на серу.

В настоящей работе выполнены исследования импеданса соединений $YBa_2Cu_{2.5}Mn_{0.5}O_9$ и $YBa_2Cu_{2.5}Mn_{0.5}S_{0.5}O_8$. Изучение сложных сверхпроводящих оксидов, находящихся в условиях сверхвысоких сжатий, методом импедансной спектроскопии до сих пор не проводилось.

Для генерации давлений до 50 GPa использовали камеру высокого давления с наковальнями типа закругленный конус–плоскость из искусственных поликристаллических алмазов «карбонадо». Эти камеры были впервые предложены для создания статических давлений мегабарного диапазона Л.Ф. Верещагиным и Е.Н. Яковлевым [1].

В экспериментах использовали закругленный конус с радиусом приблизительно 1 см. Толщина образцов, измеренных в месте контакта наковален после обработки, составляла 2–15 μm . Диаметр контактного пятна ~ 0.2 мм. Погрешность оценки давления зависит от механических свойств сжатого материала и не превышает 15% для диапазона 15–50 GPa.

Электрические свойства образцов исследовали методом импедансной спектроскопии в области частот 1–10⁵ Hz на приборе Solartron FRA 1174. Для исключения электрического пробоя напряжение на образце не превышало 20 mV.

При анализе результатов учитывали вклад импеданса наковален в общий импеданс. Описание результатов осуществляли по схеме, в которую введены элементы, характеризующие различные процессы, происходящие в образце: сопротивление, емкость, элемент постоянной фазы (ЭПФ). Импеданс ЭПФ

описывается выражением $Z = Ai\omega^{-n}$ (где ω – частота, A – постоянная, не зависящая от частоты, n – величина показателя степени ЭПФ).

Концепция ЭПФ часто используется при моделировании импеданса сложных электрохимических систем и позволяет анализировать эффекты, которые затруднительно исследовать прямыми способами (дополнительный транспорт заряда, шероховатость и неоднородность поверхности электродов и т.п.) [2].

Необходимо подчеркнуть, что процессы составления и проверки электрической эквивалентной схемы (позволяющей определить из годографов вклады в импеданс от исследуемого образца и контактов электрод/образец, величину n) весьма трудоемки и выбор такой схемы не всегда является однозначным [2]. Поэтому в настоящей работе мы не приводим составленные эквивалентные схемы, рассматривая их как предварительные. Кроме того, на данных образцах нам не удалось выделить вклад в сопротивление ячейки от образца и границы электрод/образец на низких частотах, поскольку при этих частотах сопротивление ячейки превышает 20 МΩ.

Были получены годографы импеданса $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ при давлениях 15–50 GPa при комнатной температуре и исследованы частотные зависимости проводимости при указанных давлениях. Анализ вида годографов, а также зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь и сопротивления на постоянном и переменном токе от давления позволил определить области существования фазовых переходов в исследуемых соединениях. Показано влияние на свойства этих соединений замены части кислорода на серу.

При нормальном давлении оксиды $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ являются сверхпроводниками с температурой сверхпроводящего перехода соответственно 67 и 62 К. Удельная проводимость при 300 К составляет $3.98 \mu\text{S/m}$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ и $0.87 \mu\text{S/m}$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$.

На рис. 1 приведены годографы импеданса для исследованных образцов при нагружении. Годографы импеданса для обоих образцов хорошо аппроксимируются полуокружностью в области высоких частот. Центр полуокружности смещен ниже оси абсцисс. С ростом давления сопротивление, отсекаемое полуокружностью при низких частотах, уменьшается. При повышении

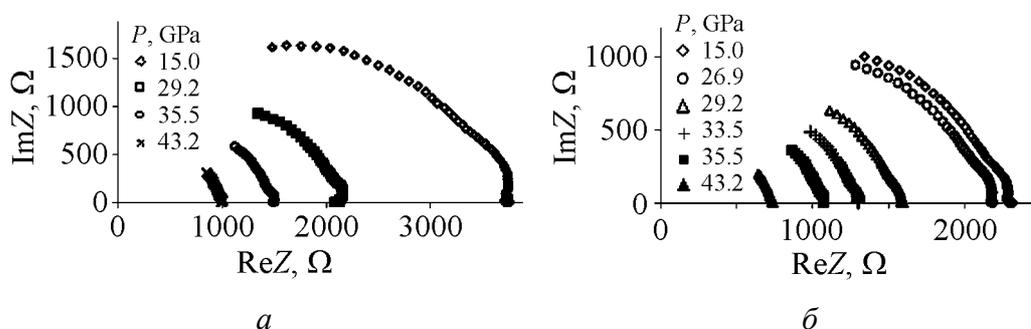


Рис. 1. Годографы импеданса образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ (а) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ (б) при нагружении

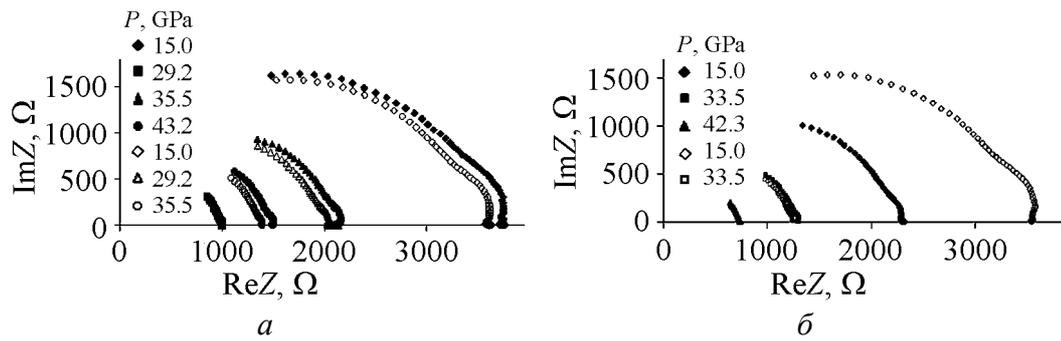


Рис. 2. Годографы импеданса образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ (а) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ (б) при нагружении и снятии нагружения

давления вид низкочастотной части годографа искажается. Искажения наблюдаются в областях давлений 27–28 и 36–37 GPa для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ и 23–26 и 31–33 GPa для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$. При разгрузке образцов годограф импеданса для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ лежит ниже, чем при нагружении, а для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ – выше. С ростом давления различие годографов уменьшается (рис. 2).

На рис. 3 представлены зависимости сопротивления от давления при разных частотах переменного тока. С ростом давления сопротивление уменьшается. Небольшие его скачки наблюдаются в области давлений 23–25 и 37–40 GPa для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ и 23–25 и 36–38 GPa для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$.

На зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (рис. 4) обнаружены максимумы в области давлений 38–40 GPa для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ и 29–32 и 35–36 GPa для $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$. Наличие максимума свидетельствует о возникновении вблизи этой области фазового перехода (максимум $\text{tg}\delta$ может предшествовать фазовому переходу).

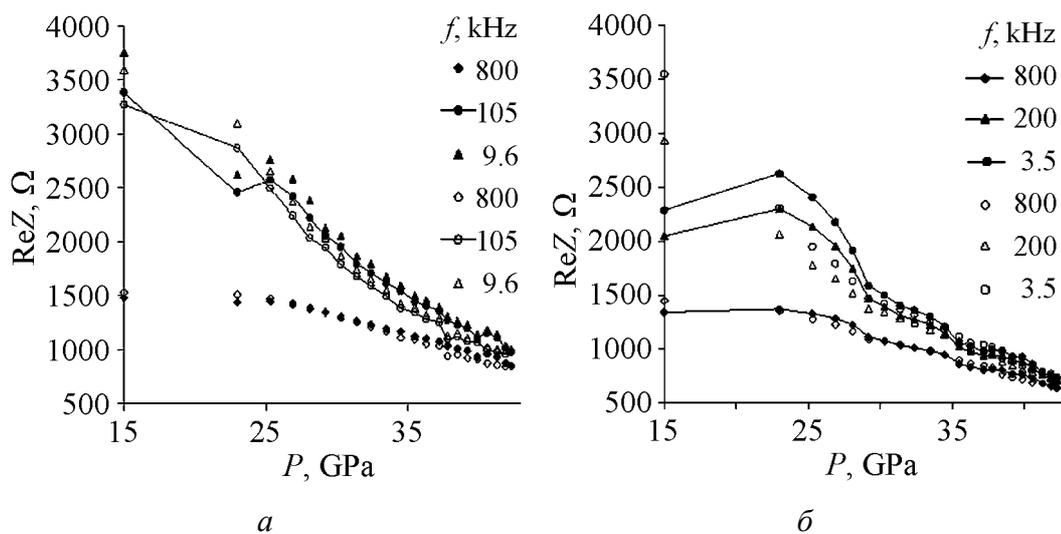


Рис. 3. Барические зависимости сопротивления образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ (а) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ (б) при разных частотах переменного тока f

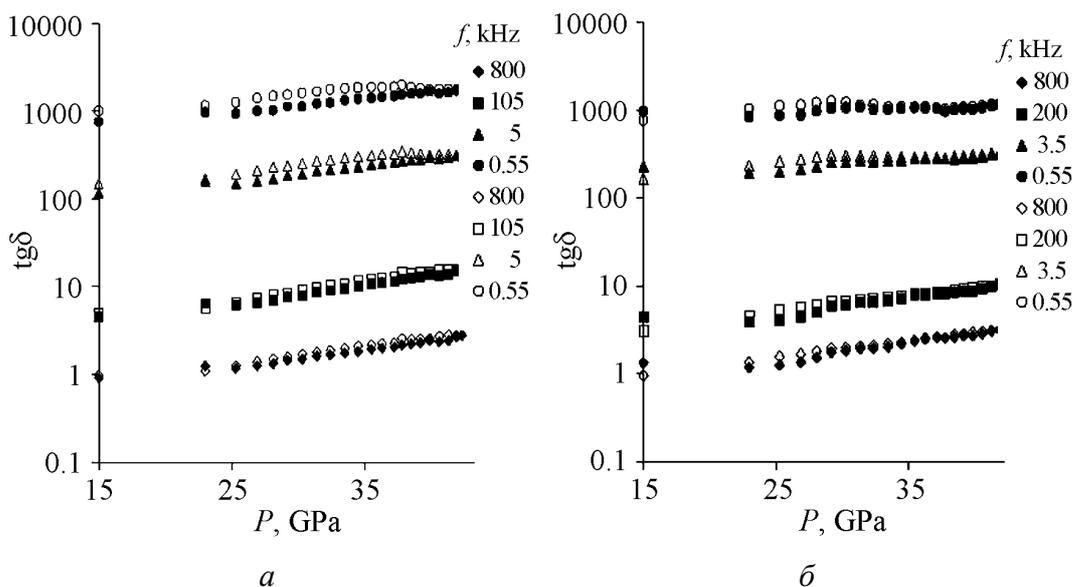


Рис. 4. Барические зависимости $\text{tg}\delta$ образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ (а) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ (б) при разных частотах переменного тока f

Из проведенных исследований были сделаны следующие выводы.

В соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ существует обратимый фазовый переход при давлениях 38–40 ГПа, а в $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ – при 30–32 и 36–38 ГПа. Замена части кислорода на серу приводит к смещению области фазового перехода в область более низких давлений и к появлению дополнительного фазового перехода.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке CRDF (Ек-005-Х1), гранта CRDF и Министерства образования РФ (BRHE, Post Doctoral Fellowship, award ЕК-005-Х1, annex 7, No Y1-05-09).

1. Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Г.Н. Степанов, К.Х. Бибаев, Б.В. Виноградов, Письма в ЖЭТФ **16**, 240 (1972).
2. *Impedance Spectroscopy*, J.R. Macdonald (ed.), Wiley, N.Y. (1988).

O.L. Kheifets, A.N. Babushkin, S.N. Shkerin

INFLUENCE OF PRESSURE ON PROPERTIES OF COMPLEX YTTRIUM OXIDES

The electrical properties of oxides $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ at pressure 15–45 GPa have been investigated by the method of impedance spectroscopy. The regions for the existence of phase transitions are determined. The influence of substitution of a part of oxygen by sulphur was investigated.

Fig. 1. Hodographs of impedance for samples of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ (a) and $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ (b) at loading

Fig. 2. Hodographs of impedance for samples of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ (a) and $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ (b) at loading and unloading

Fig. 3. Barometric dependences of the resistance for samples of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ (a) and $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ (b) at different frequencies f of the alternating current

Fig. 4. Barometric dependences of $\text{tg}\delta$ for samples of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_9$ (a) and $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_8$ (b) at different frequencies f of the alternating current