

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина»

На правах рукописи

Устинова Ирина Сергеевна

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЙ ДО 50 ГПа НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln - Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm)**

1.3.8 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор
Бабушкин Алексей Николаевич

Екатеринбург – 2023

Введение.....	4
Глава 1 Структура и свойства перовскитоподобных соединений $AC_3B_4O_{12}$..	15
1.1.Кристаллическая структура $AC_3B_4O_{12}$	15
1.2 Магнитные и электрические свойства материалов $ACu_3B_4O_{12}$	17
1.2.1 Фазовые переходы в оксидах $ACu_3Fe_4O_{12}$ ($A = Ca, Sr, Y, Bi, La$)	17
1.2.2 Колоссальное магнитосопротивление в соединениях $ACu_3Mn_4O_{12}$ ($A = Ca, Y, R, Th$)	22
1.2.3 Гигантская диэлектрическая проницаемость $ACu_3Ti_4O_{12}$ - оксидов ($A = Na, Ca, Y, Cd, Bi$ или R)	25
1.2.4 Синтез, структура и свойства материалов $ACu_3V_4O_{12}$ ($A = Ca, Na, Y, Bi, R$).....	31
Глава 2 Экспериментальное оборудование, синтез и структурная аттестация образцов.....	39
2.1 Синтез и аттестация образцов.....	39
2.1.1 Аппаратура и методика термобарического синтеза	39
2.1.2 Объекты исследования	41
2.1.3 Рентгенофазовый анализ образцов.....	42
2.2 Измерение электрических свойств на постоянном и переменном электрическом токе	44
2.2.1 Конструкция ячейки и криотермостата для проведения исследований в диапазоне температур 10 К-300 К	45
2.2.2 Измерение электропроводности при давлениях до 50 ГПа	47

Глава 3 Электрические свойства двойных перовскитов $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy Er, Tm) при атмосферном давлении.....	50
3.1. Температурные зависимости электросопротивления в области 10 – 300 К	50
3.2. Частотные и температурные зависимости электросопротивления на переменном токе в областях 10 – 300 К и 200 Гц – 200 кГц.....	55
Глава 4. Влияние высоких давлений на электрические свойства соединений $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy Er, Tm).....	63
4.1 Зависимости электросопротивления от давления.....	63
4.2 Барические зависимости времен релаксации электросопротивления	68
4.3 Температурные зависимости электросопротивления при фиксированных давлениях	79
4.4 Барические зависимости магнитосопротивления в магнитных полях до 1 Тл.....	82
Глава 5. Влияние замещения катиона Ln на структуру и электрические свойства соединений $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm)	88
Основные результаты и выводы	96
Список литературы	97

Введение

«Классический» перовскит — это CaTiO_3 , кристаллы которого имеют псевдокубическую структуру. Однако тем же именем принято называть и другие материалы с подобной структурой. Специфическая пространственная структура кристаллов перовскита дает им массу необычных свойств. Например, такая структура у оксида иттрия-бария-меди — высокотемпературного сверхпроводника, сохраняющего свои свойства даже при 77 кельвинах, то есть при температуре жидкого азота. Оксидные перовскитоподобные материалы, обладающие смешанной электронной и ионной проводимостью, становятся все более и более востребованными в наши дни как материалы для фотопреобразователей, каталитических, магнитных систем [3]

Особого внимания заслуживают двойные перовскиты ряда $\text{ACu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, в которых реализуются гигантская диэлектрическая проницаемость [4,5], колоссальное магнитосопротивление [6], наблюдаются структурные фазовые переходы [7,8]. Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью используют в системах твердотельной памяти, в качестве конденсаторов и в нелинейной оптике. Эффект колоссального магнитосопротивления находит применение в создании датчиков магнитного поля и температуры [4,9].

Высокие давления мегабарного уровня приводят к изменению структуры и физических свойств материалов и позволяют предсказать изменение свойств при изменении кристаллохимических радиусов элементов, входящих в состав сложных соединений.

Объектами наших исследований являются соединения со структурой двойного перовскита. В качестве иона A в общей формуле $\text{ACu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ находятся лантаноиды (Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm), а в качестве иона B - ванадий, степень окисления которого варьируется от +2 до +5. Известно, что подобные двойные перовскиты характеризуются структурными вакансиями в катионной подрешетке, металлоподобным типом проводимости, парамагнитны. Высокие

давления в значительной мере могут влиять на изменение структуры и физических свойств материалов.

Цель работы – установление особенностей влияния состава и давлений до 50 ГПа на электропроводность, диэлектрические характеристики и магнитосопротивление перовскитоподобных оксидов $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy Er, Tm) при температурах 10 – 300 К.

Для достижения указанных целей решались следующие **задачи**:

- синтез и исследование структуры материалов;
- экспериментальные исследования влияния давления (15 – 50 ГПа) и температуры (10 – 300 К) на электросопротивление, диэлектрические характеристики, магнитосопротивление (магнитное поле до 1 Т);
- выявление влияния катионов Ln на электрические свойства соединений $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy Er, Tm);
- установление общих закономерностей в изменении электрофизических характеристик изученных материалов, связанных с кристаллохимическими особенностями структуры и ионного замещения.

Методики экспериментов

Материалы для исследования получали методом термобарического синтеза в камере высокого давления с использованием прессы ДО-137А. Структуру полученных образцов проверяли рентгенографически на автодифрактометре STADI-P (STOE, Germany) на дифрактометре Shimadzu XDR-7000, а также проводили электронно-микроскопические исследования на аппарате JEOL – JSM 6390 LA. Химический состав контролировался с помощью рентгеновского микроанализатора JED-2300 при ускоряющем напряжении 20 кВ (синтез и структурные исследования проведены с участием автора в Институте химии твердого тела УрО РАН).

Измерения в области температур (10-300) К проходили в криотермостате замкнутого цикла, оснащённом криогенным рефрижератором Sumitomo DE-204SL.

Давления от 15 до 50 ГПа создавали в камере высокого давления с проводящими наковальнями из синтетических алмазов, имеющих форму закругленный конус плоскость. Для создания магнитных полей с индукцией до 1 Тл применяли панцирный электромагнит.

Научная новизна полученных результатов

- впервые с использованием термобарического синтеза получены соединения $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy Er, Tm), исследована их структура;
- проанализированы барические зависимости электросопротивления исследованных оксидов; показано, что для всех соединений рост давления приводит к возникновению двух областей с разным барическим коэффициентом сопротивления; граница областей связана с кристаллохимическим радиусом иона лантаноида;
- выявлен эффект химического сжатия, проявляющийся в связи кристаллохимического радиуса иона - лантаноида с давлением, при котором происходят существенные изменения электрофизических свойств оксида.
- температурные зависимости электросопротивления соединений $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Er}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ при фиксированных давлениях в интервале 77 – 300 К демонстрируют обратимую смену характера проводимости.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в выявлении эффекта химического сжатия, наблюдаемого при анализе барических зависимостей электросопротивления. В ряду Gd – Tb – Dy – Er – Tm – Ce ионный радиус уменьшается (эффект лантаноидного сжатия), а давления переходов возрастают. Это свидетельствует о том, что за формирование электрических характеристик отвечают не лантаноиды, а ионная матрица.

Положения, выносимые на защиту

- показано, что во всех изученных оксидах барические зависимости электросопротивления имеют две области, характеризующиеся разными барическими коэффициентами сопротивления, значения давления обратимой смены характера проводимости связаны с ионным радиусом лантаноида и вероятной деформацией октаэдров VO_6 ;

- уменьшение ионного радиуса лантаноида приводит к росту давления перехода, что свидетельствует о том, что основной вклад в проводимость вносят электронные состояния подрешеток ванадия и меди и их взаимодействие с подрешеткой кислорода;
- в оксидах $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ и $Er_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ в интервале температур 77 – 300 К обнаружена обратимая индуцированная давлением смена характера проводимости.
- обнаружена взаимосвязь в изменении поведения барических зависимостей времен релаксации, электро- и магнитосопротивления свыше давления перехода.
- установлено, что для соединений с *Ln* – *Ce*, *Gd*, *Tb*, *Dy* и *Er* при давлениях выше 30 ГПа в магнитном поле до 1 Тл магнитосопротивление невелико и имеет отрицательный знак, что может быть связано с изменением дефектности материалов.

Степень достоверности результатов

Обоснованность результатов достигается за счет применения детальных исследований структуры изученных образцов, использованием современного исследовательского оборудования, согласованием полученных результатов с имеющимися в литературе данными, представлением и обсуждением результатов на научных мероприятиях разного уровня, а также их опубликованием в рецензируемых научных международных и российских журналах.

Апробация работы

Результаты работы доложены на конференциях:

- 10-я Международная конференция Высокие давления – 2008 (Судак, Крым);
- 11-й Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» – 2008 (п. Лоо, Краснодарский край, Россия);
- The 47th European High Pressure Research Group (EHPRG) International Conference – 2009 (Париж, Франция);

The 50th European High Pressure Research Group (EHPRG) International Conference – 2012 (Салоники, Греция);

15-й Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» – 2012 (п. Лоо, Краснодарский край, Россия);

The 51th European High Pressure Research Group (EHPRG) International Conference – 2013 (Лондон, Великобритания);

16-й Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» – 2013 (Туапсе, Россия);

XXX Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter – 2015 (Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия);

20-й Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» – 2017 (пос. Южный, Краснодарский край, Россия);

XVI International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry – 2018 (Екатеринбург, Россия);

The 56th European High Pressure Research Group (EHPRG) International Conference – 2018 (Aveiro, Portugal);

XIII Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 50-летию образования математического и физического факультетов БашГУ – 2022 (Уфа, Россия).

Личный вклад автора

Автор принимала непосредственное участие в формулировке целей и задач данной работы, в синтезе образцов. Все эксперименты по исследованию электрических свойств, обработку и анализ полученных результатов, а также формулировку выводов автор проводила лично. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат все результаты экспериментальных исследований электрофизических свойств изученных материалов. Подготовку к апробации результатов на научных конференциях автор выполняла лично.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 22 работы, в том числе 10 в ведущих рецензируемых научных российских и зарубежных журналах, входящих в

перечень ВАК, 11 в изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus. Остальные 11 публикаций – это тезисы докладов всероссийских и международных конференций, а также прочие публикации.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 107 страниц, содержит 60 рисунков, 3 таблицы и список цитированной литературы из 85 наименований.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Синтез и свойства фазы высокого давления $[Er_xCu_3](V_4)O_{12}$. / Н.И. Кадырова, Н.В. Мельникова, **И.С. Устинова**, А.Н. Бабушкин [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2009. – Т. 73, № 11. – С. 1639–1641. – 0,186 п.л./0,1 п.л.
(Kadyrova N.I. Synthesis and Properties of High-Pressure Phase $[Er_xCu_3](V_4)O_{12}$. / N.I. Kadyrova, N.V. Melnikova, **I.S. Ustinova**, A.N. Babushkin [et al.] // Bulletin of Russian Academy of Sciences: Physics. – 2009. – Vol. 73, No.11. – P. 1539–1541. Scopus)
2. Нестехиометрическая фаза высокого давления $Tm_xCu_3V_4O_{12}$. / Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, А.П. Тютюнник, Н.В. Мельникова [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2011. – Т. 75, № 8. – С. 1125–1127. – 0,186 п.л./0,1 п.л.
(Nonstoichiometric high-pressure phase of $Tm_xCu_3V_4O_{12}$. / N.I. Kadyrova, Yu.G. Zaynulin, A.P. Tyutyunnik, N.V. Melnikova [et al.] // Bulletin of Russian Academy of Sciences: Physics. – 2011. – Vol. 75, No.8. – P. 1163–1165. Scopus)
3. Электрические свойства перовскитоподобной фазы $CaCoCu_2V_4O_{12}$ при давлениях до 50 ГПа. / Н.В. Мельникова, Н.И. Кадырова, А.В. Тебеньков, И.С. Устинова, [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2011. – Т. 75, № 8. – С. 1183-1185. – 0,186 п.л./0,13 п.л.

- (Electrical properties of the perovskite-like phase of $\text{CaCoCu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}$ at pressures of up to 50 GPa / N.V. Melnikova, N.I. Kadyrova, A.V. Tebenkov, I.S. Ustinova [et al.] // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. – 2011. – Vol. 75, № 8 – P.1121–1123. Scopus)
4. Мельникова Н.В. Влияние высоких давлений на электрические свойства перовскитоподобных фаз $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. / Н.В. Мельникова, Н.И. Кадырова, **И.С. Устинова**, Ю.Г. Зайнулин, А.Н. Бабушкин. // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2012. – Т. 76, № 3. – С. 369–372. – 0,25 п.л./0,18 п.л.
- (Melnikova N.V. Effect of High Pressures on the Electrical Properties of the Perovskite-Like Phases of $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. / N.V. Melnikova, N.I. Kadyrova, **I.S. Ustinova**, Yu.G. Zaynulin, A.N. Babushkin. // Bulletin of Russian Academy of Sciences: Physics. – 2012. – Vol. 76, No.3. – P. 321–324. Scopus)
5. Структура, электрические и магнитные свойства перовскитоподобного оксида $\text{Gd}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. / Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, А.П. Тютюнник, Н.В. Мельникова [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2012. – Т. 76, № 7. – С. 832–834. – 0,186 п.л./0,1 п.л.
- (Structure and the electrical and magnetic properties of perovskite-like $\text{Gd}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. / N.I. Kadyrova, Yu.G. Zaynulin, A.P. Tyutyunnik, N.V. Mel'nikova [et al.] // Bulletin of Russian Academy of Sciences: Physics. – 2012. – Vol. 76, No.7. – P. 744–746. Scopus)
6. Термобарический синтез, структура и свойства $\text{Dy}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. / Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, А.П. Тютюнник, А.С. Семенова [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2013. – Т. 77, № 3. – С. 271–273. – 0,186 п.л./0,1 п.л.
- (Thermobaric Synthesis, Structure, and Properties of $\text{Dy}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ / N.I. Kadyrova, Yu.G. Zaynulin, A.P. Tyutyunnik, A.S. Semenova [et al.] // Bulletin of Russian Academy of Sciences: Physics. – 2013. – Vol. 77, No.3. – P. 239–241. Scopus)

7. Synthesis and characterization of the new high pressure phases $ACu_3V_4O_{12}$ (A=Gd, Tb, Er) / N.V. Melnikova, N.I. Kadyrova, **I.S. Ustinova**, Ya.Yu. Volkova [et al.] // High Pressure Research. – 2013. – Vol. 33, No.2. – P. 418–424. – 0,438 п.л./0,23 п.л. (Scopus)
8. Кадырова Н.И. Влияние термобарической обработки на структуру и свойства $CaCu_3Ti_4O_{12}$. / Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, Н.В. Мельникова, **И.С. Устинова**, И.Г. Григоров. // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2014. – Т. 78, № 8. – С. 946–949. – 0,25 п.л./0,15 п.л.
(Kadyrova N.I. Effect of thermobaric treatment on the structure and properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ / N.I. Kadyrova, Yu.G. Zaynulin, N.V. Mel'nikova, **I.S. Ustinova**, I.G. Grigorov. // Bulletin of Russian Academy of Sciences: Physics. – 2014. – Vol. 78, No.8. – P. 719–722. Scopus)
9. Кадырова Н.И. Синтез $CeCu_{3-x}Mn_xV_4O_{12}$ ($x = 0-3$) при высоких давлениях и температурах. / Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, Н.В. Мельникова, **И.С. Устинова** // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2018. – Т. 82, № 7. – С. 52–54. – 0,186 п.л./0,05 п.л.
(Kadyrova N.I. Synthesis of $CeCu_{3-x}Mn_xV_4O_{12}$ ($x = 0-3$) at High Pressures and Temperatures / N.I. Kadyrova, Yu.G. Zaynulin, N.V. Melnikova, **I.S. Ustinova**. // Bulletin of Russian Academy of Sciences: Physics. – 2018. – Vol. 82, No.7. – P. 804–806. Scopus)
10. Устинова И.С. Влияние высоких давлений на электрические свойства оксида $Ce_{0,8}Cu_3V_4O_{12}$ / И.С. Устинова, Н.В. Мельникова, Н.И. Кадырова, А.В. Тебеньков, А.Н. Бабушкин. // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2023. – № 1. – С. 24–27. – 0,25 п.л./0,2 п.л.

Другие публикации:

11. Мельникова Н.В. Синтез и электрические свойства фаз высокого давления $Er_xCu_3V_4O_{12}$. / Н.В. Мельникова, Н.И. Кадырова, И.С. Устинова, Ю.Г. Зайнулин, А.Н. Бабушкин. // Физика и техника высоких давлений. – 2009. – Т. 19, № 2. – С. 54–58. – 0,318 п.л./0,15 п.л.

12. Electrical properties of the new high-pressure double perovskite phases $ACu_3V_4O_{12}$ (A – Gd, Tb, Er, Dy, Tm) at high pressure. / **I.S. Ustinova**, N.V. Melnikova, N.I. Kadyrova, A.V. Tebenkov [et al.] // 50 th EHPRG International Conference (Thesaloniki, September 16-21, 2012): book of abstr. – Thesaloniki, – 2012, – P.149. – 0.05 п.л./0,04 п.л.
13. Effect of high pressure and magnetic field on the electrical properties of the new high-pressure perovskite-like phases $CaCu_{3-x}M_xV_4O_{12}$ / **I.S. Ustinova**, N.V. Melnikova, N.I. Kadyrova, A.V. Tebenkov [et al.] // 51 th EHPRG International Conference (London, September 1-6, 2013) : book of abstr. – London, – 2013, – P.128. – 0.05 п.л./0,04 п.л.
14. Мельникова Н.В. Влияние термообработки на электрические свойства перовскитоподобной фазы высокого давления $Er_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$. / Н.В. Мельникова, Н.И. Кадырова, **И.С. Устинова**, Ю.Г. Зайнулин, А.Н. Бабушкин. // 16-й Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Туапсе, 7-12 сентября 2013 г.): сборник трудов. – Ростов-на-Дону, – 2013, – Т. 2. С. 35–37. – 0,186 п.л./0,11 п.л.
15. Электро- и магнитосопротивление $Dy_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$ при давлениях до 50 ГПа. / Н.В. Мельникова, Н.И. Кадырова, **И.С. Устинова**, А.В. Тебеньков [и др.] // 16-й Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Туапсе, 7-12 сентября 2013 г.): сборник трудов. – Ростов-на-Дону, – 2013, – Т. 2. С. 143–145. – 0,186 п.л./0,12 п.л.
16. Кадырова Н.И. Влияние термобарической обработки на структуру и свойства $CaCu_3Ti_4O_{12}$ / Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, Н.В. Мельникова, **И.С. Устинова**, И.Г. Григоров. // 16-й Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Туапсе, 7-12 сентября 2013 г.): сборник трудов. – Ростов-на-Дону, – 2013, – Т. 1. С. 151–154. – 0,25 п.л./0,15 п.л.

17. Effect of the external influences on the electrical properties of the high pressure perovskite-like phases $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$. / N.V. Melnikova, **I.S. Ustinova**, Kadyrova N.I., A.A. Mirzorakhimov [et al.] // XXX International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Elbrus, March 1-6, 2015): book of abstr. – Chernogolovka, – 2015, – P.45. – 2015, – P.45. – 0,05 п.л./0,04 п.л.
18. Influence of external effects on the electrical properties of high pressure perovskite-like phases $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$ / N.V. Melnikova, **I.S. Ustinova**, Kadyrova N.I., A.A. Mirzorakhimov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – Vol. 653 Volume 653, Issue 1, 11 November 2015, Article number 012099 30th International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, IEFM 2015; Educational-Scientific Base of the Kabardino-Balkarian State University Elbrus, Kabardino-Balkaria; Russian Federation; 1 March 2015 through 6 March 2015; Code 118930. 0,25 п.л./0,18 п.л. (Scopus)
19. Кадырова Н.И. Влияние высоких давлений и температур на структуру и свойства $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. / Н.И. Кадырова, Н.В. Мельникова, **И.С. Устинова**, Ю.Г. Зайнулин // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52, No.10. – P. 1122–1125. – 0,25 п.л./0,18 п.л.
(Kadyrova N.I. Effect of high pressures and temperatures on the structure and properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. / N.I. Kadyrova, N.V. Mel'nikova, **I.S. Ustinova**, Yu.G. Zainulin. // Inorganic materials. – 2016. – Vol. 52, No.10. – P. 1051–1054. Scopus)
20. Кадырова Н.И. Синтез, структура и свойства перовскитоподобных соединений $\text{CeCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($x=0-3$). / Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, Н.В. Мельникова, **И.С. Устинова**. // 20-й Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-19), Ростов-на-Дону—Москва—пос. Южный, 5-10 сентября 2017 Труды симпозиума. Ростов н/Д, Фонд науки и образования. 2017. – Выпуск 20. Т.1, С. 114–116. – 0,186 п.л./0,1 п.л.

21. Transport properties of cubic double perovskite high-pressure phases. / N.V. Melnikova, A.A. Mirzorakhimov, N.I. Kadyrova, **I.S. Ustinova** [et al.] // Book of Abstracts of the 16th IUPAC High Temperature Materials Chemistry Conference (HTMC-XVI), July 2-6, 2018, Ekaterinburg, Russia/Ural State Pedagogical University. – Ekaterinburg, **2018**. P. 147. – 0.05 п.л./0,03 п.л.
22. **Устинова И.С.** Электросопротивление оксида $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ в области давлений 16-46 ГПа / **И.С. Устинова**. // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: спутник Международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа-2022»: тезисы докладов XIII Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 50-летию образования математического и физического факультетов БашГУ (г. Уфа, 19 – 22 октября 2022 г.): сборник трудов. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2022, – С.158. – 0.05 п.л./0,05 п.л.

Научные программы и проекты, связанные с диссертацией

Диссертационная работа выполнялась в рамках гранта РФФИ 12-02-31607 мол_а «Новые керамические и стеклообразные многокомпонентные материалы для функциональной электроники» 2012-2013 гг., а также при частичной финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2009-2013 гг. и гранта РФФИ 10-03-00163-а «Новые функциональные материалы $[\text{ACu}_3](\text{V}_4)\text{O}_{12}$, (А- Gd, Tb, Dy, Er): баротермический синтез и свойства» 2010-2012 г.

Глава 1 Структура и свойства перовскитоподобных соединений $AC_3V_4O_{12}$

В этой главе проведен обзор работ, в которых приведены данные о структуре и свойствах перовскитоподобных оксидов ряда $ACu_3V_4O_{12}$, принадлежащей обширной группе соединений $AC_3V_4O_{12}$.

Особое внимание уделено материалам с колоссальным магнитосопротивлением, высокой диэлектрической проницаемостью, индуцированным температурой и давлением структурными фазовыми переходами.

Анализ литературных данных показал, что при высоких давлениях материалы $ACu_3V_4O_{12}$ с лантаноидами в качестве иона А ранее не исследованы и можно ожидать заметного влияния лантаноидов на электрофизические свойства двойных перовскитоподобных оксидов.

1.1. Кристаллическая структура $AC_3V_4O_{12}$

Перовскиты и перовскитоподобные соединения являются предметом исследований в различных областях науки (химии, физике твердого тела и др.). Для структуры этих соединений основными составляющими являются каркасы, слои или квадратные сетки из связанных вершинами октаэдров VO_6 , пирамид VO_5 и квадратов VO_4 [10].

Отдельно можно выделить подгруппу перовскитоподобных оксидов типа $AC_3V_4O_{12}$ (пространственная группа $Im\bar{3}$, число формульных единиц $Z = 2$), которые являются производными от структуры идеального перовскита ABO_3 (пр. гр. $Rm3m$) [11].

Основу кристаллической структуры соединений $AC_3V_4O_{12}$ (рис.1.1) составляет искаженный трехмерный каркас, образованный правильными октаэдрами VO_6 , в которых угол В-О-В может быть в пределах $130-160^\circ$ для различных соединений, в отличие от $\sim 180^\circ$ для идеальной структуры перовскита [1,12–17]. При искажении структуры идеального перовскита ABO_3 период кристаллической решетки удваивается, кубookтаэдры трансформируются в два икосаэдра и шесть искаженных кубookтаэдров.

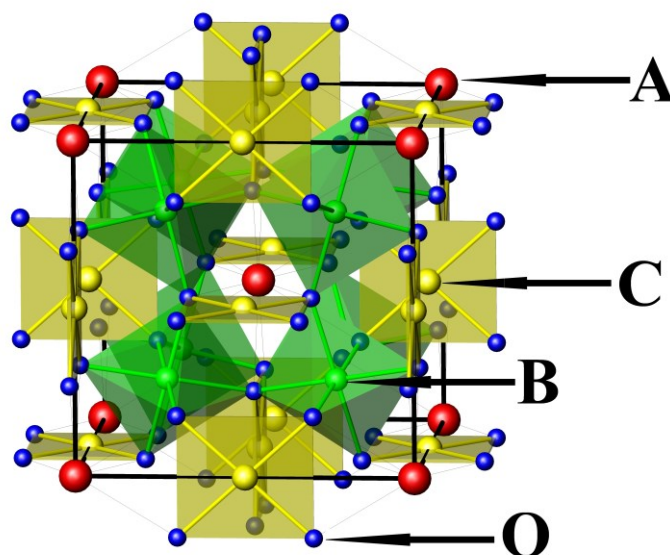


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение элементарной ячейки $AC_3V_4O_{12}$ (пр. гр. $Im\bar{3}$). катион А, катион С в квадратно-планарном окружении, катион В – внутри октаэдров VO_6 , О – кислород.

12-кратно-координированную позицию А занимают относительно большие катионы щелочных или щелочноземельных металлов, лантаноидов, а также есть данные о полученных соединениях, в которых данную позицию могут занимать металлы: марганец, серебро, медь, иттрий и висмут [6,13,18–23].

В октаэдрическом кислородном окружении VO_6 [3,24–28] могут находиться ионы переходных металлов (например Al, Ti, V и др), а янтеллеровские ионы (Cu, Mn) могут располагаться внутри квадратных сеток CO_4 [29,30].

В таблице 1.1 приведены химические элементы, которые могут занимать различные позиции в оксидах $AC_3V_4O_{12}$. Благодаря присутствию ионов переходных металлов с переменной валентностью как в позиции С, так и в позиции В, для перовскитов $AC_3V_4O_{12}$ возможно изучение необычных межузельных зарядовых переносов С – В и вытекающие из этого изменения структурных и физических свойств [19].

Таблица 1.1 – Химические элементы, которые могут находиться в узлах кристаллической решетки оксидов $AC_3B_4O_{12}$.

Ион кристаллической решетки	Химический Элемент
A	Na, Ca, Sr, Y, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pb, Bi, Th
C	Mn, Fe, Co, Cu, Pd
B	Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ge, Zr, Ru, Sn, Re, Ir
O	O

Такое разнообразие возможных вариаций составов позволяет реализовать широкий спектр материалов с уникальными физическими свойствами.

1.2 Магнитные и электрические свойства материалов $ACu_3B_4O_{12}$

Материалы с общей формулой $AC_3B_4O_{12}$ обладают такими физическими свойствами как: высокая диэлектрическая проницаемость с заметными диэлектрическими потерями, колоссальное магнитосопротивление, разнообразие фазовых переходов и др. [31,32][3,32].

Соединения этого ряда получают в основном твердофазным или баротермическим синтезом. Полученные материалы кристаллизуются в структуре двойного перовскита пр. гр. $Im\bar{3}$, $Z = 2$ (рисунок 1.1). Далее рассмотрим данные о представителях семейства $ACu_3B_4O_{12}$, так как в работе изучены материалы с ионами меди, находящимися в позиции C.

1.2.1 Фазовые переходы в оксидах $ACu_3Fe_4O_{12}$ (A = Ca, Sr, Y, Bi, La)

Соединения $LaCu_3Fe_4O_{12}$ и $BiCu_3Fe_4O_{12}$ $CaCu_3Fe_4O_{12}$ получают термобарическим синтезом. Для этих соединений обнаружены необычные

температурно-индуцированные изменения валентности ионов, расположенных в узлах решетки С и В соединения $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. Данные межузельные зарядовые переносы сопровождаются существенными изменениями структурных, магнитных и транспортных свойств материалов [16,29,33,34].

Исследования структуры и физических свойств в температурной области 173 – 523 К соединения $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ [29] показали наличие обратимого фазового перехода первого порядка при температуре $T_C = 393$ К.

Изменение валентного состояния железа подтверждается температурной зависимостью изомерного сдвига, полученной с помощью мессбауэровских спектральных данных (рисунок 1.2 а4).

Одновременное изменение валентности ионов меди в позиции С и железа в позиции В приводит к переходу от высокотемпературного $\text{LaCu}^{2+}_3\text{Fe}^{3,75+}_4\text{O}_{12}$ к низкотемпературному $\text{LaCu}^{3+}_3\text{Fe}^{3+}_4\text{O}_{12}$ с редкими ионами Cu^{3+} в позиции С.

Температурная зависимость удельного сопротивления указывает на наличие перехода от металла к диэлектрику при понижении температуры (рисунок 1.2 а2).

Тепловой гистерезис и скачок удельного сопротивления согласуются с тем, что переход является переходом первого порядка, о чем также говорит значительное изменение объема ячейки (рисунок 1.2 а1).

Наблюдается переход парамагнетик антиферромагнетик при температуре T_C (рисунок 1.2 а3). Из-за особенностей электронной конфигурации ионы Fe преобладает в поведении проводимости. В высокотемпературной парамагнитной фазе $\text{LaCu}^{2+}_3\text{Fe}^{3,75+}_4\text{O}_{12}$ промежуточное валентное состояние Fe ($d^5 L_{0,75}$) делает данный материал металлическим. Напротив, в антиферромагнитной фазе $\text{LaCu}^{3+}_3\text{Fe}^{3+}_4\text{O}_{12}$ появляется непроводящее состояние с высоким удельным сопротивлением.

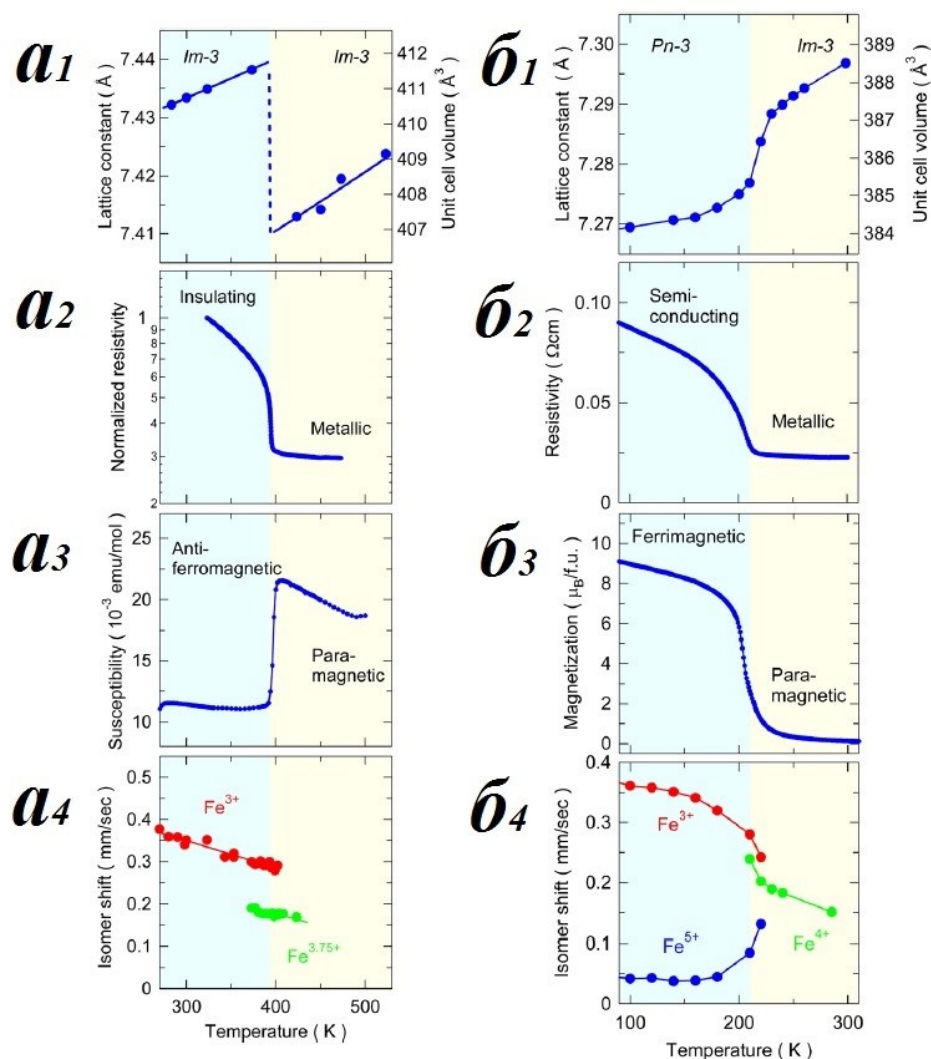


Рисунок 1.2 – Температурные зависимости постоянной и объема решетки (a1,b1), нормированного удельного сопротивления (a2,b2), магнитной восприимчивости (a3,b3) и изомерного сдвига (a4,b4) для оксида $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (a) и $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ (б) [16].

Наблюдаемый переход металл – диэлектрик, вызванный межузельным зарядовым переносом С–В в оксиде $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$, существенно отличается от изменения удельного сопротивления в результате зарядового диспропорционирования в изоструктурном соединении $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ [16,35]. Оксид $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ обнаруживает переход при температуре 210 К в структуре, транспортных и магнитных свойствах (рисунок 1.2 б). Симметрия кристаллической структуры понижается от $Im-3$ выше 210 К до $Pn-3$ ниже этой

температуры, постоянная решетки и объем элементарной ячейки резко уменьшается при температуре перехода (рисунок 1.2 б1). Уточнение структурных параметров, расстояния между катионо-кислородными связями и значения валентных сумм, а также данные мессбауэровских спектров говорят в пользу перехода зарядового диспропорционирования (рисунок 1.2 а4).

Для соединения $\text{BiCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ также как и для $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ характерен изоструктурный фазовый переход, связанный с сокращением объема [34]. В случае $\text{BiCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ уменьшение объема было меньше (около 0,6%), чем в случае $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$, однако, происходит при более высокой температуре (между 420 и 440 К). Также обнаружен интерметаллический перенос заряда, в результате которого происходит смена валентного состояния от $\text{BiCu}_3^{3+}\text{Fe}_4^{3+}\text{O}_{12}$ ниже $T_C = 428$ К к $\text{BiCu}_3^{2+}\text{Fe}_4^{3.75+}\text{O}_{12}$ выше T_C . Температурные зависимости магнитной восприимчивости и нормированных сопротивлений показывают, что интерметаллический перенос заряда также приводит к переходам антиферромагнетик-парамагнетик и полупроводник-металл.

В работе [36] для соединения $\text{YCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ показано, что неустойчивость высокого валентного иона $\text{Fe}^{3.75+}$ снимается диспропорционированием заряда, а не межузельным зарядовым переносом, что приводит к упорядочению заряда и ферримагнитному упорядочению ниже температуры 250 К, а также одновременно к переходу металл-полупроводник.

В работах [8,37] представлены результаты исследований кристаллической и электронной структуры, а также электросопротивления для соединений $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ и $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ при высоких давлениях до 50 ГПа.

На рисунке 1.3 представлена зависимость электросопротивления от приложенного давления для оксида $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$. Видно, что при давлениях до 18 ГПа значения электросопротивления резко уменьшаются, свыше 21 ГПа значения изменяются слабо.

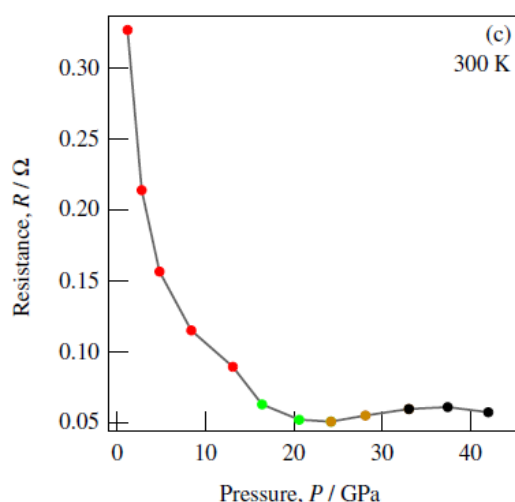


Рисунок 1.3 – Барическая зависимость электросопротивления $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ [8].

При фиксированных значениях давления проведены измерения температурных зависимостей электросопротивления. Обнаружено, что свыше 21 ГПа наступает металлизация образца (рисунок 1.4), в то время как при более низких давлениях сохраняется вид кривой $R(T)$, характерный для измерений при атмосферном давлении, но со смещением температуры перехода металл-полупроводник к более высоким значениям.

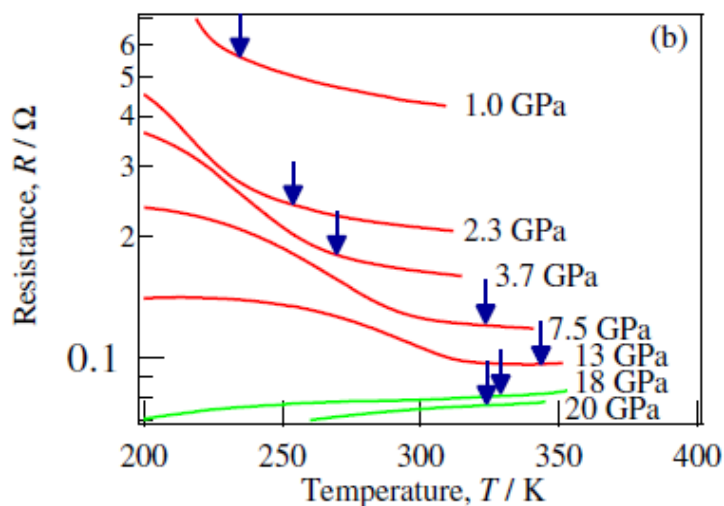


Рисунок 1.4 – Температурные зависимости электросопротивления $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ при фиксированных давлениях [8].

Рентгеноструктурный анализ, а также мессбауэровская спектроскопия, проведенные при фиксированных давлениях, позволили установить, что при давлениях до 15 ГПа соединение $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ниже T_c находится в

высокоспиновом полупроводниковом состоянии с зарядовым диспропорционированием ионов железа ($\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{5+}$), выше T_C имеет место высокоспиновое металлическое состояние (Fe^{4+}).

Далее, идет переход к высокоспиновому металлическому состоянию с, приблизительно, однородным зарядом ($\text{Fe}^{(4-\delta)+}$ и $\text{Fe}^{(4+\delta)+}$) от 21 до 30 ГПа, а затем, к 30 ГПа к полностью однородному по заряду (Fe^{4+}) низкоспиновому металлическому состоянию.

Для оксида $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ наблюдается похожая ситуация [37], однако, давления перехода смещены в сторону больших значений. Так переход от полупроводникового состояния с зарядовым диспропорционированием ионов железа ($\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{5+}$) наступает при 20 ГПа, полная однородная по заряду (Fe^{4+}) металлизация происходит свыше 34 ГПа. Смещение давления перехода связано, скорее всего, с величиной иона стронция.

1.2.2 Колоссальное магнитосопротивление в соединениях $\text{ACu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (A = Ca, Y, R, Th)

Для соединений с общей формулой $\text{ACu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$, где A=Ca, Y, Cd, R (редкоземельный элемент), Th интересными особенностями являются магнитное упорядочение при высоких температурах (~400 К) и гигантские значения магнитосопротивления [6,38–41]. Соединения $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) были получены авторами работ [6,40].

Для соединений данной группы наблюдаются ферро- и ферримагнитное упорядочения, где T_C близки к 400 К.

На рисунке 1.5 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости и полевые зависимости намагниченности для $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (R = Ca, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Lu) [6]. Намагниченность насыщения достигается при $\mu_0 H \sim 1$ Т. Для соединений $\text{GdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ и $\text{ErCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ при температурах ниже 100 К наблюдается уменьшение магнитной восприимчивости, что объясняется поведением магнитных моментов

редкоземельной подсистемы, которые со-направлены магнитным моментам меди.

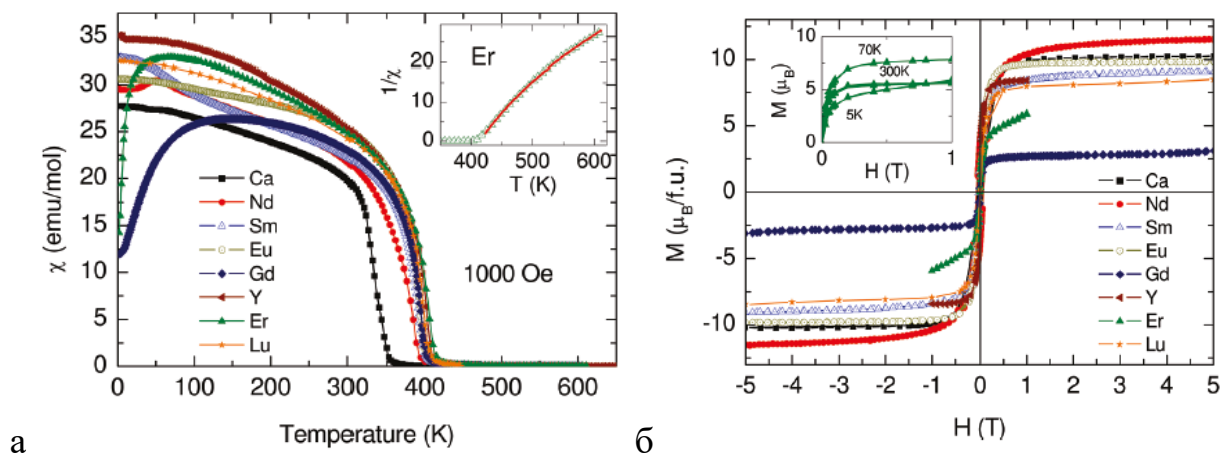


Рисунок 1.5 – а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости для серии образцов $RCu_3Mn_4O_{12}$. На вставке – уточнение обратного значение магнитной восприимчивости для образца с $ErCu_3Mn_4O_{12}$. б) Намагниченность в зависимости от магнитного поля при температуре 5 К. На вставке - уточнение для $ErCu_3Mn_4O_{12}$ при различных температурах [6].

На рисунке 1.6 для материалов $RCu_3Mn_4O_{12}$ с $R = Nd, Eu, Gd, Er$ представлены полевые зависимости магнитосопротивления. Максимальные значения составляют $-(20-25)\%$ для данной группы в поле 9 Т при температуре 5 К.

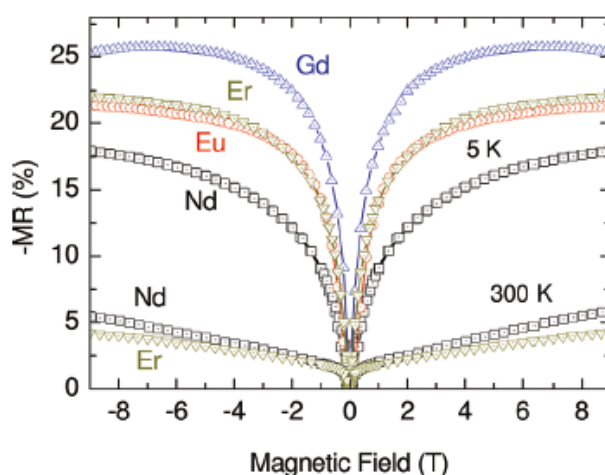


Рисунок 1.6 – Изотермы магнитосопротивления при 5 и 300 К в соединениях $RCu_3Mn_4O_{12}$ ($R = Nd, Eu, Gd, Er$), область магнитных полей (0 – 9) Т. MR определяется как $MR(H) = 100 \times [(R(H) - R(0))/R(0)]$. [6]

Оксид $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ обладает полупроводниковыми свойствами при температурах 10 – 400 К и ферромагнитным типом упорядочения ниже $T_C = 355$ К, обнаруживает большие значения отрицательного магнитосопротивления, которое при температуре 20 К составляет -40% [42].

Соединение $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ также проявляет ферромагнитное упорядочение при температурах ниже $T_C = 361$ К температурах [38], обладает металлическим типом проводимости в интервале температур 10 – 400 К и отрицательным магнитосопротивлением (более -30% при 5 К). В работе [43] проведены исследования электронной структуры $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ и $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ -оксидов с использованием полнопотенциального метода линейаризованных присоединенных плоских волн с обобщенным градиентным приближением.

Расчеты согласуются с полученными экспериментальными данными в части магнитного упорядочения, $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ является полупроводником, а $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ - полуметаллом. Расчеты показали, что для обоих соединений предпочтительна ферримагнитная конфигурация Mn и Cu, а при замене ионов Ca на La приводит к переходу электронной конфигурации от полупроводниковой к полуметаллической.

Перовскитоподобный оксид $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ является ферримагнетиком с температурой упорядочения $T_C = 347$ К, обладает металлической проводимостью от 10 до 300 К и отрицательным магнитосопротивлением (в поле $H = 9$ Т достигает - 15% при 10 К и - 7% при 300 К, соответственно) [41].

Для материалов ряда $\text{ACu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (A= Ca, R, Th) наблюдаются различные типы проводимости. Так для оксидов с A = Nd, Eu, Er температурные зависимости электропроводности носят металлический характер при температурах 2 – 400 К [6].

В соединении $\text{GdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ при повышении температуры наблюдается переход металл-диэлектрик вблизи $T = 260$ К, аналогичные переходы обнаружены для материалов с самарием и иттербием в позиции A, вблизи $T = 300$ К и $T = 350$ К, соответственно [39].

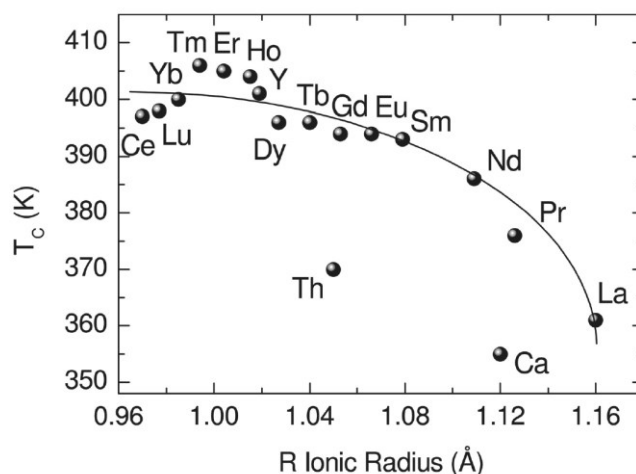


Рисунок 1.7 – Зависимость значений температуры Кюри для $ACu_3Mn_4O_{12}$ в зависимости от радиуса катиона А [6].

Для $CeCu_3Mn_4O_{12}$ и $ThCu_3Mn_4O_{12}$ зависимость электропроводности от температуры ниже 350 К имеет полупроводниковый характер [39].

В работе [6] проведена оценка влияния замещения катиона А на структуру и свойства оксидов $ACu_3Mn_4O_{12}$ ($A = Ca, R, Th$). Для соединений $RCu_3Mn_4O_{12}$ обнаружено, что с ростом ионного радиуса редкоземельного элемента уменьшаются параметры кристаллической решетки (постоянная решетки, длины и углы связей) и значения температуры Кюри (рис. 1.7).

Предположено, что таким образом реализуется эффект химического сжатия, за счет которого происходит сжатие октаэдров MnO_6 и усилению суперобменного взаимодействия и силы магнитных взаимодействий между магнитными моментами Mn.

1.2.3 Гигантская диэлектрическая проницаемость $ACu_3Ti_4O_{12}$ - оксидов ($A = Na, Ca, Y, Cd, Bi$ или R)

Соединения семейства $ACu_3Ti_4O_{12}$ ($A = Na, Ca, Y, Cd, Bi$ или R) интересны для исследователей в связи с обнаружением у них необычных диэлектрических свойств [5,12,20,44–46].

Известно, что для материалов с высокими значениями диэлектрической постоянной, обычно наблюдается максимум ее значения как функции

температуры, что не всегда удобно для практического применения. Однако, для оксидов $ACu_3Ti_4O_{12}$, температурные зависимости в области 100-600 К претерпевают незначительные изменения.

Так, например, для соединений $CdCu_3Ti_4O_{12}$ и $La_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ значения $\epsilon \sim 400$, для $A_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ ($A=Y, Bi, Sm, Dy$) - $\epsilon \sim 1600-1900$, для $Na_{1/2}La_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$ - $\epsilon \sim 3560$, но наибольшие значения было обнаружено у соединения $CaCu_3Ti_4O_{12}$ - $\epsilon \sim 10^5$ [13]. Для этих материалов с большой диэлектрической постоянной характерна дебаевская релаксация, а их диэлектрические постоянные мало зависят от частоты и температуры.

В работе [12] представлены результаты исследования структурных и оптических свойств оксидов $CaCu_3Ti_4O_{12}$, $Na_{0.5}La_{0.5}Cu_3Ti_4O_{12}$ и $Na_{0.5}Bi_{0.5}Cu_3Ti_4O_{12}$. Замещение Ca на ионы Na/La и Na/Bi приводит к уменьшению значений диэлектрической постоянной в 3-4 раза.

Анализ структурных данных показывает, что значение угла Ti-O-Ti уменьшается от 144° для $CaCu_3Ti_4O_{12}$, до 141° для $Na_{0.5}La_{0.5}Cu_3Ti_4O_{12}$ и 134° для $Na_{0.5}Bi_{0.5}Cu_3Ti_4O_{12}$. Такое уменьшение углов Ti-O-Ti вызывает больший наклон октаэдров TiO_6 , что увеличивает локальное структурное разупорядочение $Na_{0.5}La_{0.5}Cu_3Ti_4O_{12}$ и $Na_{0.5}Bi_{0.5}Cu_3Ti_4O_{12}$, в то время как несколько инфракрасных активных фоновых пиков показывают уширение линий для $Na_{0.5}La_{0.5}Cu_3Ti_4O_{12}$ и $Na_{0.5}Bi_{0.5}Cu_3Ti_4O_{12}$, то есть когерентность этих колебательных мод нарушается вследствие беспорядка.

С понижением температуры, низкочастотная фоновая мода расширяется и сдвигается в еще более низкие частоты.

Для перовскитоподобного оксида $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (ССТО), обладающего наибольшими значениями диэлектрической постоянной в широкой области температур и частот, представлено значительное число работ различных групп исследователей. Характерные свойства ССТО:

- гигантские значения диэлектрической постоянной ($\epsilon \sim 10^4-10^5$), при этом соединение не является сегнетоэлектриком;

- высокие диэлектрические потери;
- стабильность структуры в интервале температур от 35 до 300 К, отсутствие фазовых переходов до 1073 К;
- стабильность диэлектрической постоянной в температурной области 100-600 К и в области частот 10^2 - 10^6 Гц.

На рисунке 1.8 представлены температурные зависимости диэлектрической постоянной $\epsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta(T)$ для приготовленного твердотельным синтезом образца ССТО (исходные реагенты смешивали и предварительно нагревали при 750°C в течение двух часов, а затем спрессовывали в таблетки и отжигали при 1100°C в течении 2 часов на воздухе) с серебряными контактами при различных частотах между 5кГц и 1 МГц [47].

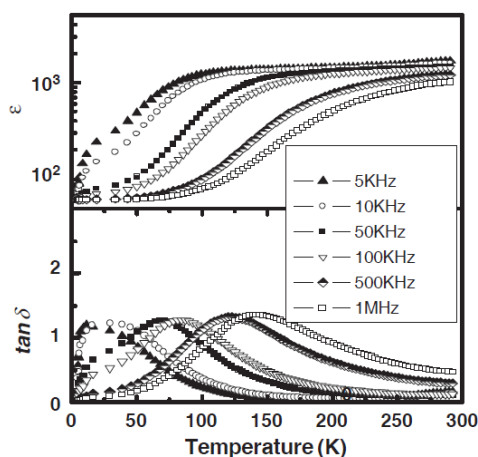


Рисунок 1.8 – Температурные зависимости диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь ССТО при различных частотах [47].

Выше температуры 100 К и в областях частот 2-10 кГц диэлектрическая постоянная достигает наибольших значений и остается практически неизменной. При понижении температуры происходит уменьшение значений почти на два порядка. Наблюдаемые пики на температурной зависимости $\tan \delta(T)$ смещаются в сторону более низких температур с уменьшением частоты. Аналогичное поведение наблюдалось и в монокристалле [48] и в тонких пленках [49,50].

Магнитные свойства ССТО описаны в работах [19,51]. С помощью нейтронной дифракции на монокристалле $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ авторами работы [51] установлена магнитная структура. Обнаружен переход от парамагнитной фазы к антиферромагнитной при температуре 24 К. При низких температурах происходит коллинеарное антиферромагнитное спиновое упорядочение в направлении параллельном кристаллографической оси [111] (рисунок 1.9).

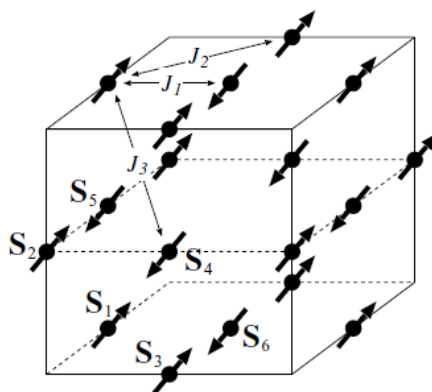


Рисунок 1.9 – Изображение магнитной структуры $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (магнитные моменты ионов Cu^{2+} выстраиваются параллельно оси [111]) [51].

Анализ литературных данных показывает, что величина диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь, а также поведение их температурных зависимостей зависят от условий обработки изучаемых образцов, таких как температура, время спекания, скорость охлаждения, приложенное давление.

В работах [45,52] представлены результаты сравнения электрических свойств образцов ССТО, полученных двумя способами. Образец 1 синтезирован твердотельной реакцией при температуре 1040°C на воздухе в течение 10 часов. Образец 2 получен с помощью обработки образца 1 температурой 1100°C и давлением 8 ГПа в течение 15 минут.

Оба соединения сохраняют кубическую структуру, при этом наблюдается небольшое уменьшение параметра решетки ($a = 7.396(5)$ для образца 1 и $a = 7.394(5)$ для образца 2) и увеличение плотности ($\rho = 4,935(4)$ для 1 и $\rho = 4,951(4)$ для 2). Анализ SEM-изображений показывает увеличение

среднего размера зерна для термобарически обработанного образца (рисунок 1.10).

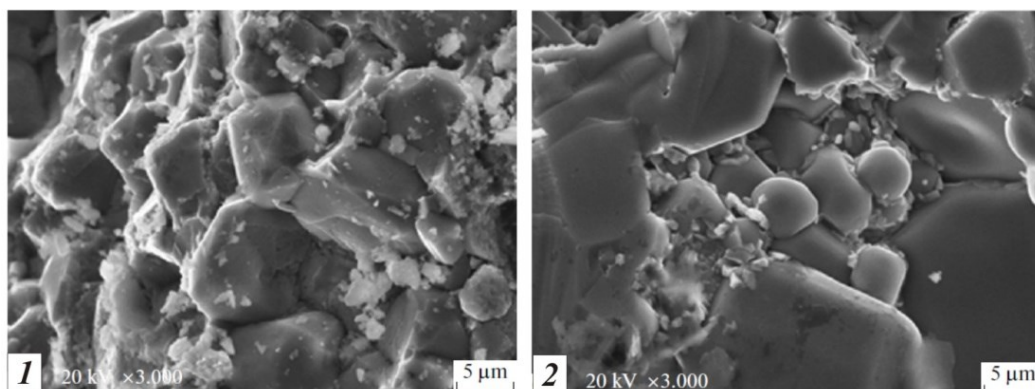


Рисунок 1.10 –SEM-изображения для образца $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (1) и термобарически обработанного $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (2) [52].

Электрические характеристики для этих двух соединений исследованы в областях температур 300-573 К и частот 0.01 Гц – 25 МГц. Наблюдается увеличение значений диэлектрической проницаемости для термобарически обработанного соединения (рисунок 1.11).

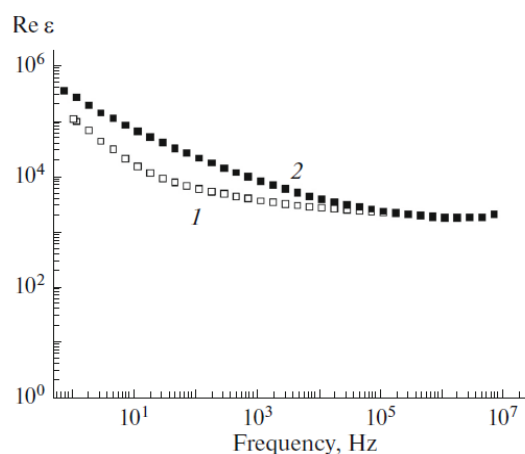


Рисунок 1.11 – Частотные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости для образцов 1 и 2 при температуре 433 К для оксида $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [45].

Такое увеличение может быть результатом изменения соотношения параметров поляризационных процессов, связанных со смещениями атомов титана, и параметров, характеризующих границы зерен (площадь границ,

возможно, их химический состав и электрические характеристики), также оказывающих большое влияние на величину диэлектрической проницаемости [45].

В работе [53] приведены данные о влиянии замещения катиона титана ванадием на электрические свойства соединений серии $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.1 - 0.5$), которые получены в условиях давлений ~ 10 ГПа и температур $\sim 1000^\circ\text{C}$, при атмосферном давлении и давлениях до 30 ГПа в области частот переменного тока 1 Гц – 30 МГц. Обнаружено, что увеличение содержания ванадия в материалах $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$ приводит к уменьшению энергии активации электропроводности, росту электропроводности, которая не зависит от частоты в интервале 100 Гц – 1 МГц, сохранению высоких значений диэлектрической проницаемости, которая практически не меняется в частотном интервале $10^3 - 10^7$ Гц (рисунок 1.12).

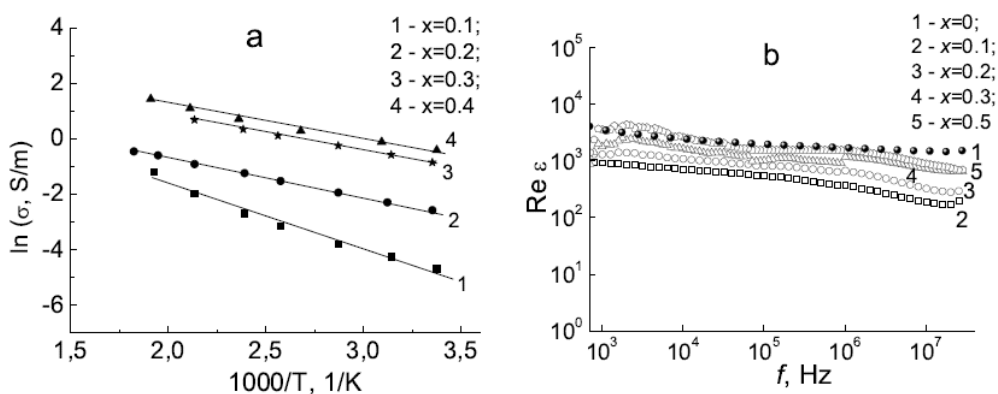


Рисунок 1.12. Температурные зависимости электропроводности (а) и частотные зависимости диэлектрической постоянной (б) соединений $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$ при атмосферном давлении [53].

В области 10 – 30 ГПа с ростом давления наблюдается уменьшение электросопротивления, при этом сохраняются высокие значения диэлектрической постоянной.

Авторами работы [54] проведены рентгеноструктурные исследования поликристаллического ССТО, приготовленного спеканием исходных реагентов при температуре 1000°C в течение 30 часов, при гидростатических

и одноосных сжатиях. Обнаружено, что структура остается кубической до 57 ГПа. На рисунке 1.13 представлены барические зависимости объемного сжатия, как при гидростатическом, так и при одноосном приложенном давлении.

На вставке (a) – разность уменьшения объема при гидростатическом и одноосном сжатиях; на вставке (b) – разность гидростатических и одноосных давлений, необходимых чтобы вызвать такое же уменьшение объема. Наблюдается особенность при гидростатическом давлении, до 25 ГПа объемное сжатие меньше, чем при одноосном, свыше разницы значений уменьшается и при 30 ГПа достигает тех же значений.

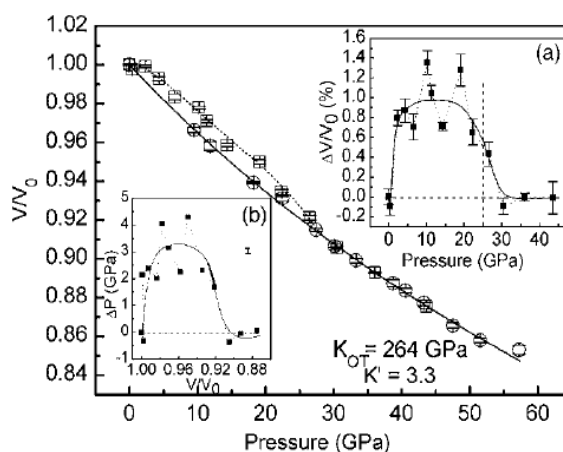


Рисунок 1.13 Барическая зависимость относительных значений объема элементарной ячейки при гидростатических и одноосных сжатиях. Круг - одноосное сжатие; сплошная линия – аппроксимация результатов; квадрат – гидростатическое сжатие [54].

1.2.4 Синтез, структура и свойства материалов $ACu_3V_4O_{12}$ (A = Ca, Na, Y, Bi, R)

В работах [55–62] представлены данные о впервые полученных перовскитоподобных фазах высокого давления $ACu_3V_4O_{12}$ (A – Na, Ca, Bi, Sr, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Ho).

Данные материалы были получены методом термобарического синтеза при давлениях $P = 4-9$ ГПа и температурах $T = 600-1100^\circ\text{C}$ и имеют структуру кубического двойного перовскита со структурными вакансиями в катионной

подрешетке (пр. гр. $Im\bar{3}$, $z = 2$). В работе [61], например, приведены результаты серии экспериментов по получению материалов $Sm_xCu_3V_4O_{12}$ ($x = 0.5 - 1$). Во всех опытах наблюдалось преобладание основной кубической фазы.

Обнаружено уменьшение периода решетки при снижении концентрации самария, а также наличие в малых количествах примесных фаз $CuVO_3$ и VO_2 . Увеличение концентрации приводит к появлению крайне малого содержания фазы $SmVO_4$.

Однофазные образцы удалось получить для $x = 0.67$ и 0.8 при давлении 8 ГПа и температуре 1100 С. Рентгенограмма и фотография микроструктуры для однофазного оксида $Sm_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$ представлены на рисунке 1.14.

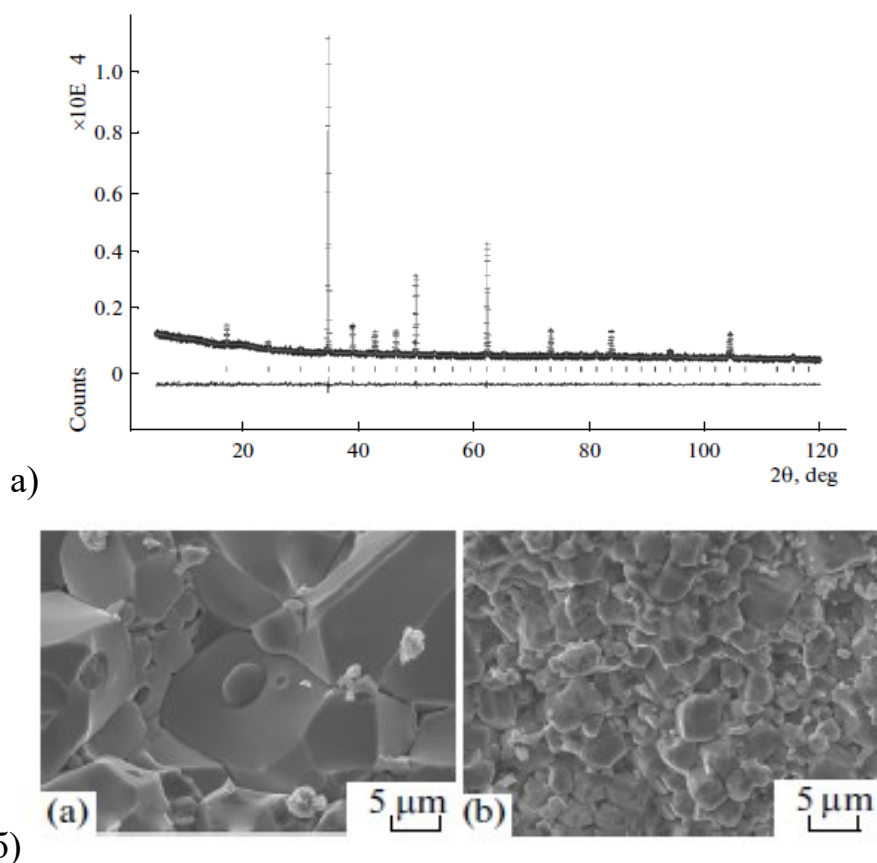


Рисунок 1.14 – а) Рентгенограмма для образца $Sm_{0.8}Cu_3V_4O_{12}:(+)$ - измерение, сплошная линия - теория, штрих- и разностная диаграммы. б) SEM-изображение. [61]

Полученный материал состоит из кристаллитов, межзеренные границы которых четко очерчены, а размеры находятся в пределах 0.7 – 15 мкм.

Температурные зависимости электропроводности для фаз, содержащих La, Eu, Sm, Ce, Pr и Nd в позиции А, измеренные при увеличении температуры от комнатной, носят сложный характер (рисунок 1.15).

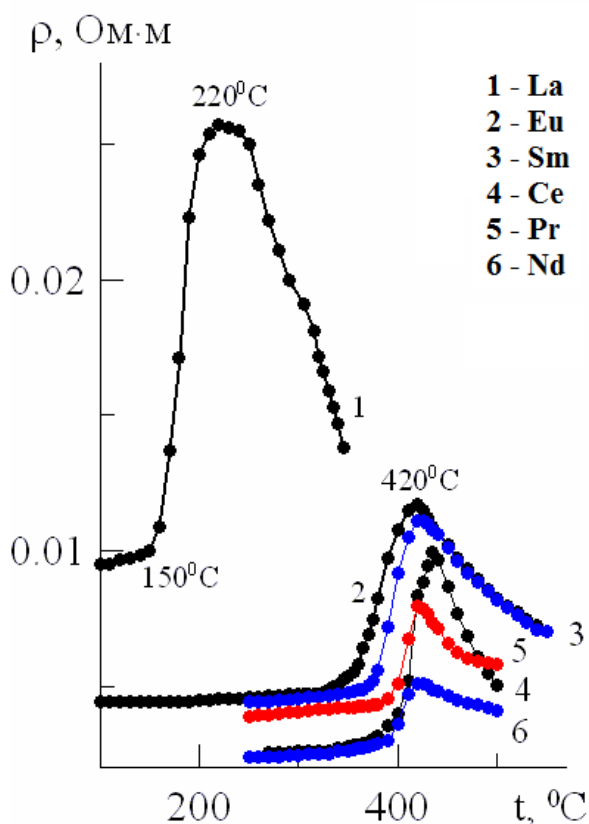


Рисунок 1.15 – Температурные зависимости удельного электросопротивления для оксидов: $A\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (где А – La, Eu, Sm, Ce, Pr и Nd). [57,59–61]

Для материалов $\text{La}_{0.67}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Eu}_{0.67}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ [57] температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ могут быть разбиты на три части: с ростом температуры на первом участке можно увидеть слабый рост электросопротивления имеющий металлоподобный характер (для фазы содержащий La до 150°C и 360°C для фазы содержащей Eu).

На втором участке, выше указанных значений температуры, идет резкий подъем, вплоть до 220°C для образца $\text{La}_{0.67}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\sim 420^\circ\text{C}$ для $\text{Eu}_{0.67}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, после чего на третьем участке наблюдается уменьшение электросопротивления.

Для соединения $\text{La}_{0.67}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ проведена серия экспериментов по прокаливанию на воздухе при фиксированных температурах 180, 220, 250 и 280°C с выдержкой 1 час. Последующие рентгенографические исследования показали, что до достижения температуры 220°C, структура не меняется.

При температурах выше 250°C становятся заметны структурные изменения, говорящие о начале распада фазы $\text{La}_{0.67}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. В продуктах распада присутствуют оксиды VO_2 и Cu_2O помимо основной фазы. При дальнейшем повышении температуры наблюдается термолиз $\text{La}_{0.67}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ с образованием LaVO_4 -, CuO - и $\text{Cu}_{1.8}\text{V}_4\text{O}_{11}$ -фаз.

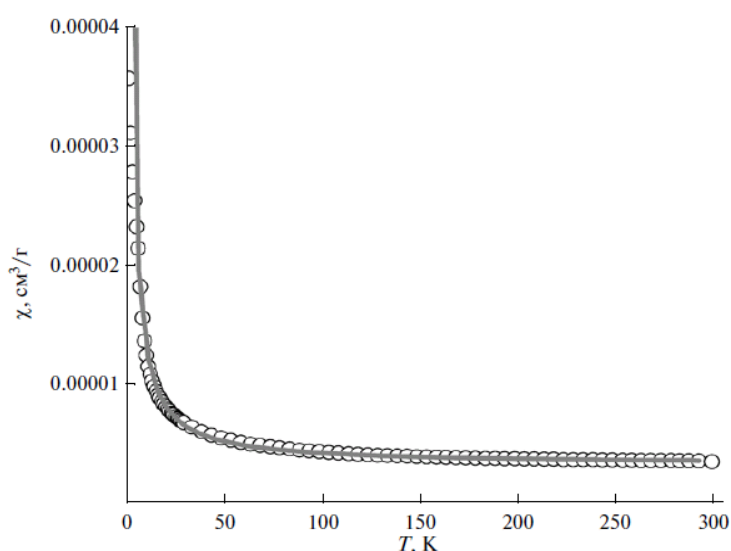


Рисунок 1.16 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости (χ) соединения $\text{Sm}_{0.67}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ при внешнем магнитном поле 1 кЭ. [61]

Температурные зависимости магнитной восприимчивости соединений ряда $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (A – Na, Ca, Bi, Sr, La, Nd, Sm, Eu, Ho) исследованы в областях до 300 К и носят парамагнитный характер.

Зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ от температуры может быть рассмотрена на примере материала $\text{Sm}_{0.67}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (рисунок 1.16). Значения $\chi(T)$ лежат в положительной области, для ее описания использовали модифицированную версию закона Кюри-Вейсса $\chi = \chi_0 + C/(T + T_w)$, где

$\chi_0 = \text{const}$, C – постоянная Кюри, T_w – постоянная Вейсса. Значения параметров $C = 11 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Г}\cdot\text{К}$ и $\chi_0 = 2.9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{Г}$, соответственно. Магнитный момент имеет значение $\mu_{\text{эфф.}} = 0,7774 \mu_B$.

В работах [58,62] для соединений $\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ методом рентгеноэлектронной спектроскопии определены энергии связи и валентное состояние атомов. Проведенные исследования позволили установить, что в соединениях $\text{Sr}(\text{Ca})\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ атомы меди находятся в двух- и одновалентном состояниях, а ванадия в виде V^{5+} и V^{4+} . Оксид $\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ может быть дефектным по катионам стронция. При этом электронейтральность достигается путем изменения соотношения количеств разновалентных катионов меди согласно общей формуле $\text{Sr}^{2+}\text{Cu}_{3-2x}^{2+}\text{Cu}_{2x}^{+}(\text{V}_2^{5+}\text{V}_2^{4+}\text{O}_{12})$.

Исследования соединений $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (где A – Na, Ca, Y) представлены в работе [18].

Для этих материалов был установлен металлический тип проводимости, а также парамагнитный характер температурной зависимости магнитной восприимчивости (рисунок 1.17) в области температур 5 – 300 К.

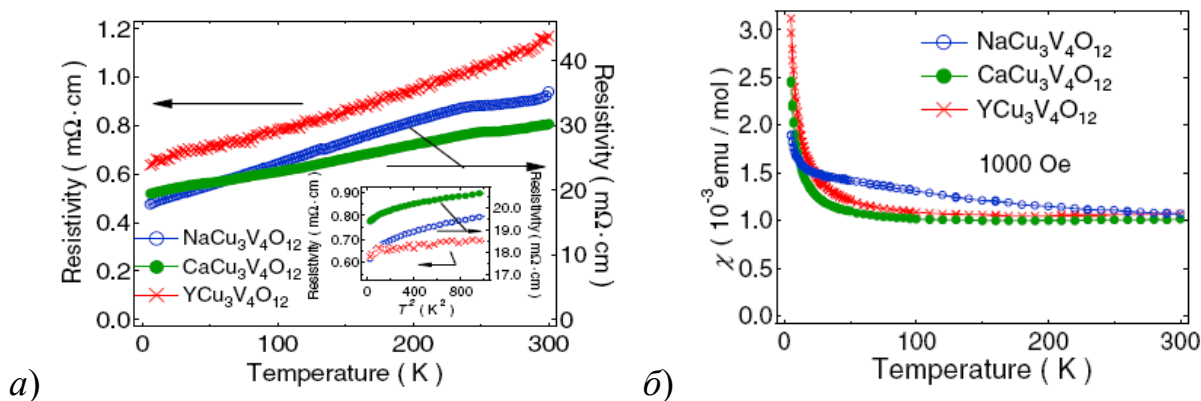


Рисунок 1.17 – а) Температурная зависимость удельного сопротивления соединений $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Y}^{3+}$). На вставке показана зависимость удельного сопротивления от T^2 . б) Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединений $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Y}^{3+}$), измеренная при внешнем магнитном поле 1 кЭ. [18]

Для магнитных свойств данные хорошо согласуются с формулой Кюри $\chi = \chi_0 + C/T$. Температурно-независимые значения χ_0 довольно большие, около

10^3 ему/моль, в то время как значения постоянных Кюри не велики, 0.049, 0.005 и 0.009 ему·К/моль для $\text{NaCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{CaCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{YCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, соответственно.

Изучение электронной структуры с помощью фотоэмиссионной спектроскопии $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Y}^{3+}$) приведено в работе [63].

На рисунке 1.18 представлены рентгеновские фотоэлектронные спектры оксидов $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Y}^{3+}$) для уровней 1s кислорода и 2p (а) ванадия, а также для уровней 2p и 3d у меди (б,в).

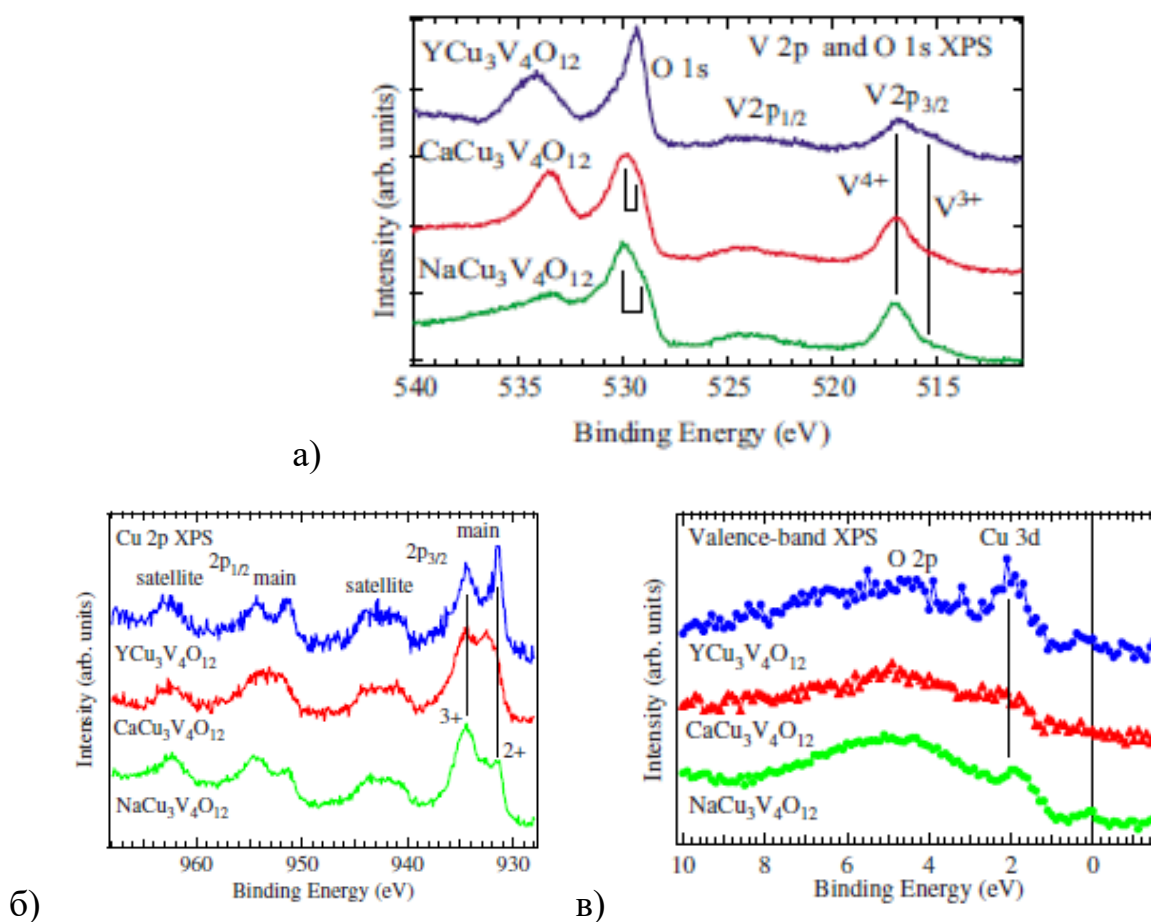


Рисунок 1.18 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры материалов $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Y}^{3+}$) при комнатной температуре. [63]

Атомы меди находятся в двух- и трехвалентном состоянии, а ванадия в четырех и пятивалентном, авторы считают, что такое колебание валентных

состояний меди и ванадия и приводит к металлоподобному характеру электропроводности.

Заключение по главе 1

Проведенный обзор имеющихся в литературе сведений о результатах исследований свойств перовскитоподобных оксидов $ACu_3V_4O_{12}$ показывает, что такие свойства этих материалов, как гигантская диэлектрическая постоянная, высокие значения магнетосопротивления, наличие фазовых переходов, делают их интересными как с точки зрения фундаментальных исследований, так возможных практических применений. Обнаружено проявление эффекта химического сжатия для соединений $RCu_3Mn_4O_{12}$, когда при замещении катиона R с ростом его ионного радиуса наблюдается уменьшение структурных параметров и значений температуры Кюри.

Для соединений группы $ACu_3V_4O_{12}$, есть информация о синтезе, структуре и магнитных свойствах, электросопротивление измерено при температурах выше 300 К, обнаружено, что выше определенных температур начинается разрушение структуры образца. Ниже 300 К электросопротивление не измеряли, также не изучены свойства под действием внешнего давления.

Исходя, из анализа литературных данных, показавшего, что при высоких давлениях материалы $ACu_3V_4O_{12}$ ранее не изучались, а также возможность проявления эффекта химического сжатия при замещении катиона A элементами группы лантаноидов, обозначена цель работы - оценка влияния давлений до 50 ГПа и температур в диапазоне 10 – 300 К на электрические свойства перовскитоподобных оксидов $LnCu_3V_4O_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy Er, Tm) на постоянном и переменном токе, выявление возможных фазовых переходов, установление вероятных закономерностей в формировании электрических характеристиках.

Для достижения указанных целей необходимо было решить следующие задачи:

- провести синтез и исследовать структуру материалов;
- измерить электросопротивление, частотные зависимости импеданса, тангенса угла диэлектрических потерь, зависимости электросопротивления от времени, магнетосопротивления (магнитное поле до 1 Т) в широком интервале температур и давлений;
- выявить роли катионов Ln в формировании электрических свойств соединений $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm);
- установить общие закономерности в изменении электрофизических характеристик изученных материалов, связанных с кристаллохимическими особенностями структуры и ионного замещения.

Глава 2 Экспериментальное оборудование, синтез и структурная аттестация образцов

В настоящей главе приведены основные методики, применяемые при получении оксидов группы $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm}$), исследовании их структуры и физических свойств. Описаны условия синтеза и данные о конечном продукте. Исследуемые материалы получены в лаборатории структурного и фазового анализа Института Химии Твердого тела УрО РАН при непосредственном участии автора работы. Там же проводились исследования структуры полученных образцов.

2.1 Синтез и аттестация образцов

2.1.1 Аппаратура и методика термобарического синтеза

Материалы для исследования получали методом термобарического синтеза в камере высокого давления типа «тороид» с использованием прессы ДО-137А. Исходными реагентами служили оксиды редкоземельных элементов, ванадия и меди квалификации “чда” и ультрадисперсная электролитическая медь.

Схематическое изображение ячейки в разрезе представлено на рисунке 2.1. Исходные реагенты (1) тщательно перемешивали и запрессовывали в графитовый нагреватель цилиндрической формы (2), внутренние стенки которого (во избежание загрязнения образца) изолировали фольгой из платины (3).

Нагреватель помещали в контейнер (4), состоящий из карбоната кальция CaCO_3 , достаточно мягкого материала, который обладает хорошими тепло- и электроизоляционными свойствами. Контейнер используется в качестве среды для создания квазигидростатических условий передачи давления.

Давление на контейнер производилось блок-матрицами типа "тороид" из карбида вольфрама (5), для большей прочности оснащенными стальными кольцами поддержки (6). Все это задавливалось между опорными плитами,

для отвода тепла применяли водяное охлаждение. Нагрев производили с помощью трансформатора тока.

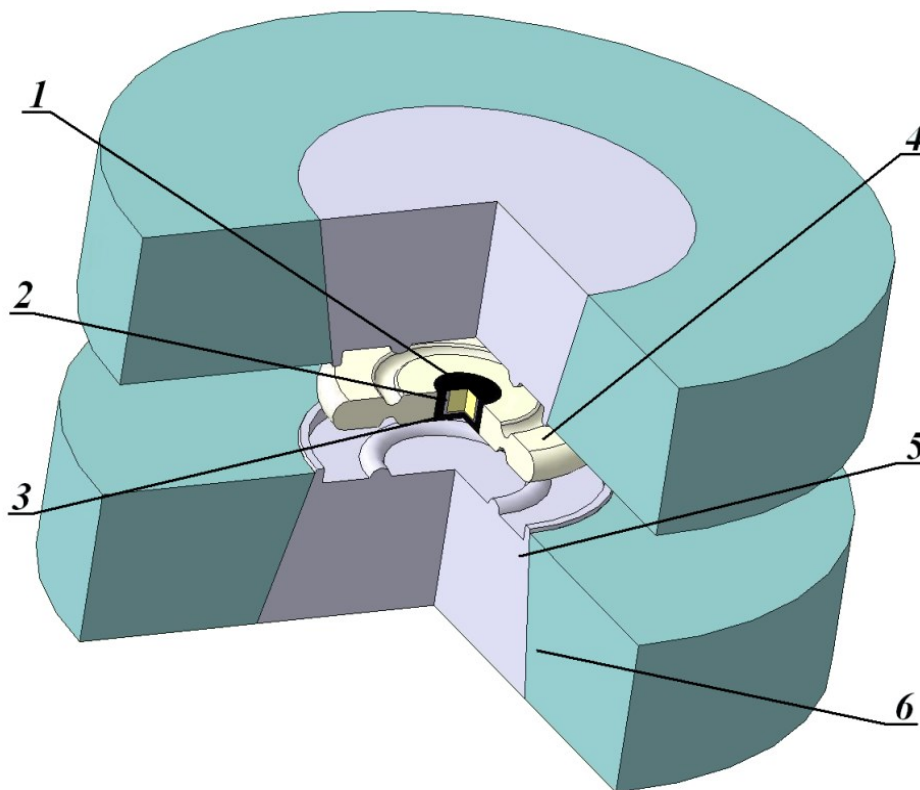


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение ячейки для синтеза образцов в разрезе (1 – исходные реагенты, 2 – нагреватель, 3 – фольга из платины, 4 – контейнер, 5 – блок-матрицы, 6 – кольца поддержки).

Для градуировки камеры высокого давления использовали давления фазовых переходов олова и висмута по международной шкале давлений полиморфных переходов [64]. Давление, достигаемое в камере «тороид», не превышало 10 ГПа. Погрешность в определении давления $\Delta P = \pm 0.2$ ГПа для $P \leq 6.0$ ГПа и $\Delta P = \pm 0.4$ ГПа в случае $P \geq 6.0$ ГПа. Температуру внутри контейнера измеряли термопарой вольфрам-рений.

Помещенный в контейнер образец сжимали между наковальнями прессы до необходимого значения давления, затем повышали температуру до

1000 – 1100 градусов. Далее образец выдерживали в течение 10 – 30 минут и затем подвергали закалке путем понижения температуры.

После баротермической обработки контейнер с образцом извлекали из ячейки и отделяли от платиновой фольги.

2.1.2 Объекты исследования

Синтезированы оксиды $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm}$), имеющие структуру кубического двойного перовскита (пр. гр. $\text{Im}\bar{3}, Z = 2$) со структурными вакансиями в катионной подрешетке. Соединения получены в условиях высоких давлений (7 – 9 ГПа) и температур (1000 – 1100 °С).

Таблица 2.1 – Условия образования оксидов $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$

№	Исходные реагенты	Условия синтеза			Конечный продукт	Наличие примесных фаз
		P, ГПа	T, °C	t, мин		
1	$\text{CeO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$	7	1100	10	$\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$	$\text{VO}_2 \sim 1\%$
2	$\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$	9	1000	10	$\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$	$(\text{VO}_2, \text{CuV}_2\text{O}_6) < 4\%$
3	$\text{Tb}_4\text{O}_7 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$	9	1000	10	$\text{Tb}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$	$(\text{CuVO}_3, \text{VO}_2, \text{TbVO}_4) \sim 9\%$
4	$\text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$	9	1100	10	$\text{Dy}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$	$(\text{CuVO}_3, \text{VO}_2) < 4\%$
5	$\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$	8	1000	30	$\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$	$(\text{CuVO}_3, \text{ErVO}_4, \text{VO}_2) \sim 6\%$
6	$\text{Tm}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$	7	1000	10	$\text{Tm}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$	$(\text{CuVO}_3, \text{VO}_2, \text{TmVO}_4) \sim 9\%$

Исходные реагенты и результаты синтеза исследуемых в последующем в работе образцов с максимальным содержанием кубической фазы представлены в таблице 2.1.

В процессе синтеза использовали оксиды квалификации «чистый для анализа» и ультрадисперсная электролитическая медь. Для получения соединений с максимально возможным содержанием основной кубической фазы при проведении экспериментов меняли условия синтеза (температуру, давление и время), а также готовили исходные смеси, где варьировался состав (значение x менялось от 0.5 до 1).

В частности, для получения соединения $Du_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$ проводили эксперименты, в которых содержание диспрозия менялось от 0.67 до 0.75. Наиболее успешными были условия для образца с $x = 0.75$, где приложенное давление составляло 9 ГПа, температура – 1100 °С, а время – 10 минут.

2.1.3 Рентгенофазовый анализ образцов

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили в CuK_{α} -излучении на дифрактометре STADI-P (STOE, Германия) в интервале углов 2θ от 2° до 120° при шаге 0.02°, на дифрактометре Shimadzu XDR-7000 в интервале углов 5 до 80° при шаге 0.03°.

Для идентификации возможных примесных фаз использовали базу порошковых стандартов «JCPDS-ICDD PDF2» (ICDD, США, Release 2009). На основе рентгеновских данных по программе “GSAS” проводили уточнение кристаллической структуры исследуемых соединений.

Электронно-микроскопические исследования осуществляли на аппарате JEOL – JSM 6390 LA.

Химический состав контролировали с помощью рентгеновского микроанализатора JED–2300 при ускоряющем напряжении 20 кВ.

На рисунке 2.2 представлены результаты рентгеноструктурных исследований на примере оксида $Du_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$.

Анализ дифрактограммы показал, что данный образец содержит около 97% кубической фазы, до 2.5% - фазы VO_2 и менее 1% - CuVO_3 . Определена степень окисления элементов и кристаллохимическая формула $\text{Dy}^{3+}_{0.875}[\text{Cu}^{2+}_{2.375}\text{Cu}^{1+}_{0.625}]\text{V}^{4+}_4\text{O}^{2-}_{12}$.

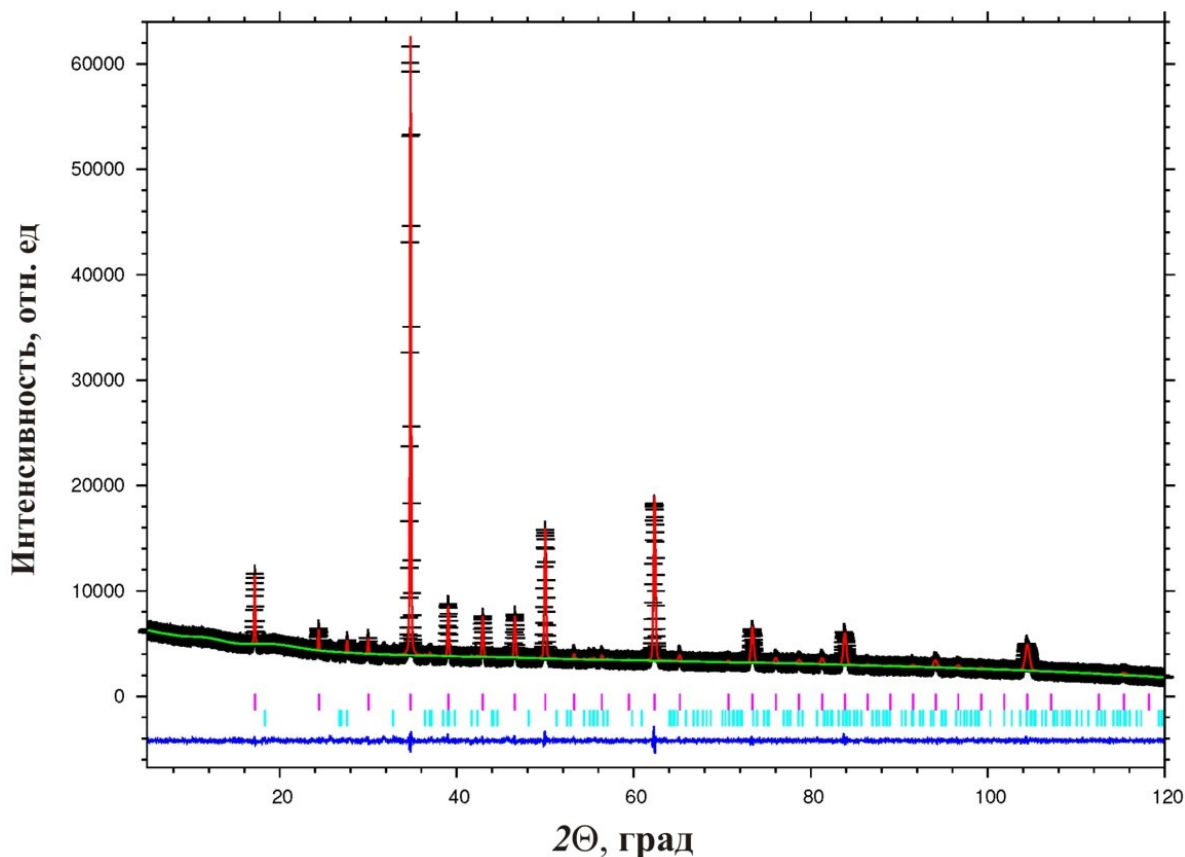


Рисунок 2.2 – Дифрактограммы (экспериментальная, теоретическая и разностные) соединения $\text{Dy}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ [65].

На основе данных рентгеноструктурного анализа были вычислены основные длины (катион-анион) и углы (катион-анион-катион) связей (таблица 2.2).

Видно, что с увеличением порядкового номера редкоземельного элемента уменьшается его ионный радиус и параметр решетки, что может быть связано с проявлением эффекта лантаноидного сжатия.

В работах [66–68] опубликованы данные для материалов $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Dy}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Tm}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$.

Таблица 2.2 – основные длины (катион–анион) и углы (катион–анион–катион) связей.

A-element		Ce⁴⁺	Gd³⁺	Tb	Dy³⁺	Er³⁺	Tm³⁺
№		1	4	5	6	7	8
Ri, nm		0.087	0.094	0.092	0.091	0.089	0.088
Z		58	64	65	66	68	69
a, nm		0.7304	0.72939	0.72882	0.72935	0.72845	0.7279
Nm							
A-O	12×	-	0.2565	0.2564	0.2548	0.2541	0.2605
Cu-O	4×	-	0.1968	0.1968	0.1973	0.1963	0.197
V-O	6×	-	0.19268	0.19268	0.19249	0.19256	0.1919
ω, °							
V-O-V		-	142.4	142,4	142.6	142,1	143.2
Cu-O-V		-	108.43	108,43	108.21	108,42	108.35
A-O-V		-	88.1	88,1	88.7	88,75	86.98
A-O-Cu		-	106.5	106,5	106.9	107,3	104.6

2.2 Измерение электрических свойств на постоянном и переменном электрическом токе

Электрические свойства полученных оксидом измеряли на постоянном и переменном токе. В переменных электрических полях измерения проводили с использованием измерителя-анализатора импеданса RLC-200-1/2004 в диапазоне частот 200 Гц – 200 кГц.

Измерения полного комплексного сопротивления (импеданса) осуществляется на переменном токе в широкой области частот. В области высоких частот поляризационные эффекты в образце становятся малыми и на этих частотах можно измерять истинные характеристики образца.

Задачей импедансных исследований является создание модели (эквивалентной схемы образца), с помощью которой можно выделить вклады

в полный импеданс системы контактов, межзеренных границ, посторонних фаз и т.п.

Измерения в постоянном электрическом поле проводили по двухконтактной схеме на разных полярностях прикладываемого тока, не превышавшего 100 мкА. Вольтамперные характеристики показали, что влияние контактов на измеряемое сопротивление незначительно. Погрешность измерения электросопротивления не более 3%.

Исследованные при атмосферном давлении объемные образцы цилиндрической формы имели размеры порядка 3–4 мм в высоту и 2–4 мм в диаметре.

2.2.1 Конструкция ячейки и криотермостата для проведения исследований в диапазоне температур 10 К-300 К

Для проведения измерений температурных зависимостей электрических свойств при атмосферном давлении использовали автономный криостат замкнутого цикла 10 – 300 К (рисунок 2.3), оснащенный двухступенчатым криогенным рефрижератором Sumitomo DE-204SL (1), принцип работы которого основан на цикле Гиффорда-МакМагона (для производства холода используется процесс выхлопа из постоянного объема) [69]. Криорефрижератор подключен к гелиевому водоохлаждаемому компрессору Sumitomo HC-4 (2) линиями высокого давления 1,5 МПа.

В качестве материала для вакуумного кожуха криостата использована нержавеющая сталь (3). Пространство между внешним корпусом и внутренними частями криостата (4) откачано до остаточного давления порядка 10^{-3} мм рт. ст.

Схематическое изображение ячейки с образцом представлено на рисунке 2.2 и обозначено цифрой (5).

Образец (5а), имеющий форму цилиндра, зажимается между двумя контактами (5б) из меди или платины. Контакты крепятся к двум пластинам

из текстолита (5в), изолируя их от соприкосновения с металлическим держателем (5г) или корпусом.

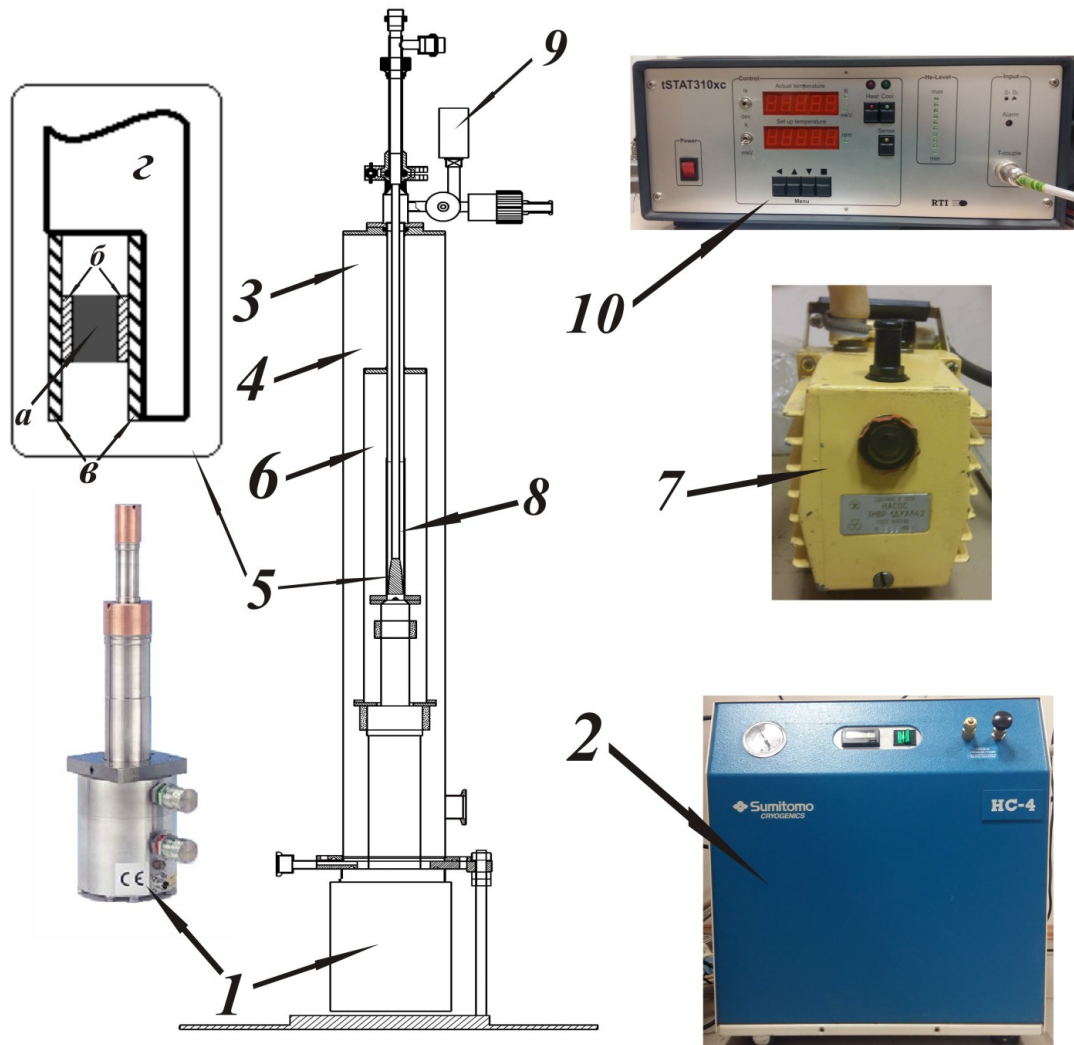


Рисунок 2.3 – Схематическое изображение установки для измерения электрических свойств материалов в температурной области 10 – 300 К (1 – криогенный рефрижератор, 2 – компрессор, 3 – внешний корпус, 4 – полость, 5 – ячейка с образцом (а-образец, б-контакты, в-изолятор, г-держатель), 6 – полость криостата, 7 – насос, 8 – рабочая зона, 9 – манометр, 10 – терморегулятор).

Из полости криостата (6) осуществляется вакуумная откачка до давления 10^{-3} мм рт. ст. с помощью механического форвакуумного насоса (7), чтобы защитить образец от окисления или выхода летучих компонентов из объема образца. Для улучшения теплообмена и повышения однородности температурного поля рабочая зона (8) диаметром порядка 12 мм и длиной 150 мм заполняется гелием до давления 1.3 атм, контролируемого манометром (9).

Для регулирования и поддержания температуры использовали терморегулятор tStat310хс (10). Регулирование температуры осуществляли за счет резистивного нагрева держателя образца. Точность определения температуры составляет $\Delta T = \pm 0.2$ К в диапазоне 10 – 300 К.

2.2.2 Измерение электропроводности при давлениях до 50 ГПа

Для достижения давлений 15 – 50 ГПа использовали камеру высокого давления (КВД) [64,70] из синтетических алмазов «карбонадо» типа «закругленный конус – плоскость» (рисунок 2.4).

Такой тип наковален реализует принцип массивной поддержки, что позволяет получать давления, существенно превышающие прочность материала наковален, а также обеспечивает миниатюрность камеры и отсутствие необходимости использования больших силовых установок.

Наковальни изготовлены из синтетического поликристаллического алмаза «карбонадо», который благодаря особенностям синтеза, является хорошим проводником электрического тока и может использоваться не только для создания давления на образец, но и в качестве проводящих контактов [71].

Схематическое изображение камеры высокого давления в разрезе представлено на рисунке 2.4. Наковальни из синтетических алмазов (1) запрессованы в обоймы из бронзы (2), и полученная сборка механически обработана. К обоймам припаяны электрические выводы, обеспечивающие электрический контакт образца с измерительными приборами. С помощью текстолита (3), играющего роль изолирующего материала, в который

помещены обоймы с наковальнями, предотвращается их соприкосновение с металлическими частями КВД. Вкладыш (4) и цилиндр (5) обеспечивают центровку наковален по вертикали. Цилиндр и вкладыш плотно прилегают друг к другу. Толщина слоя вещества в области контакта наковален составляет в среднем 10 мкм, диаметр зоны контакта около 0.2 мм.

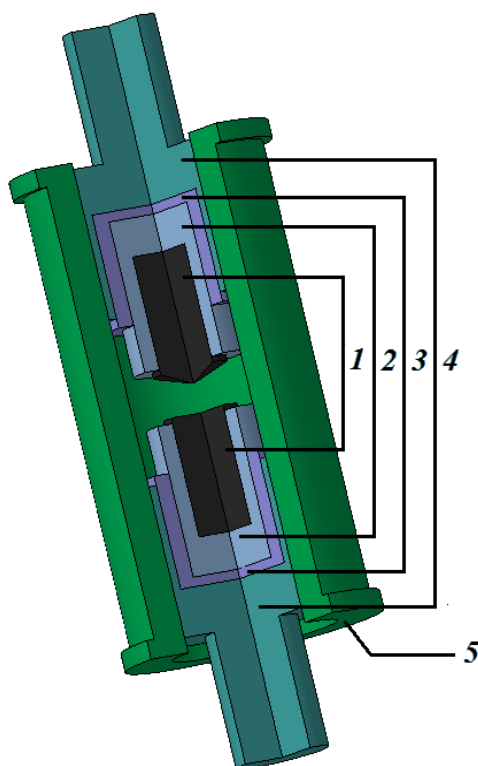


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение камеры высокого давления в разрезе (1 – наковальни, 2 – обоймы, 3 – изолятор, 4 – вкладыши, 5 – цилиндр).

Подробное описание методики, а также информация о градуировке и калибровке представлена в работе [72].

Анализ барических зависимостей электросопротивления реперных материалов, позволяет определить соответствующие давления перехода. Усилие, приложенное наковальнями, измеряли с помощью цифрового динамометра и выводили на вольтметр. Погрешность в определении давления составляет порядка 10%.

Для изучения комплексного воздействия высоких давлений и магнитных полей, исследовали электросопротивление в поперечном магнитном поле с индукцией 0.2 – 1 Тл, которое создавалось панцирным электромагнитом [73]. Магнетосопротивление рассчитывали по формуле:

$$\frac{R-R_0}{R_0} \cdot 100\% \quad (2.1),$$

Где R_0 – значение электросопротивления в отсутствии магнитного поля, R – значение в поле с фиксированным значением индукции.

Заключение по главе 2

Материалы для исследования получали методом термобарического синтеза в камере высокого давления ДО-137А в условиях высоких давлений (7 – 9 ГПа) и температур (1000 – 1100 °С).

Структура полученных образцов изучена на дифрактометре STADI-P (STOE, Germany) и на дифрактометре Shimadzu XDR-7000, электронно-микроскопические исследования проведены на аппарате JEOL – JSM 6390 LA. Химический состав контролировали с помощью рентгеновского микроанализатора JED–2300 при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Показано, что соединения $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm), имеют структуру кубического двойного перовскита (пр. гр. $\text{Im}\bar{3}$, $Z = 2$) со структурными вакансиями в катионной подрешетке Ln. Наблюдаются в небольших количествах примесные фазы оксидов CuVO_3 , VO_2 , LnVO_4 и CuV_2O_6 (наибольшее количество ~9% для образцов с тербием и тулием).

Приведены методики для исследования электрических свойств соединений в областях температур 10 – 300 К, частот переменного тока 200 Гц – 200 кГц, при давлениях до 50 ГПа, в магнитных полях до 1 Тл.

Глава 3 Электрические свойства двойных перовскитов $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm}$) при атмосферном давлении

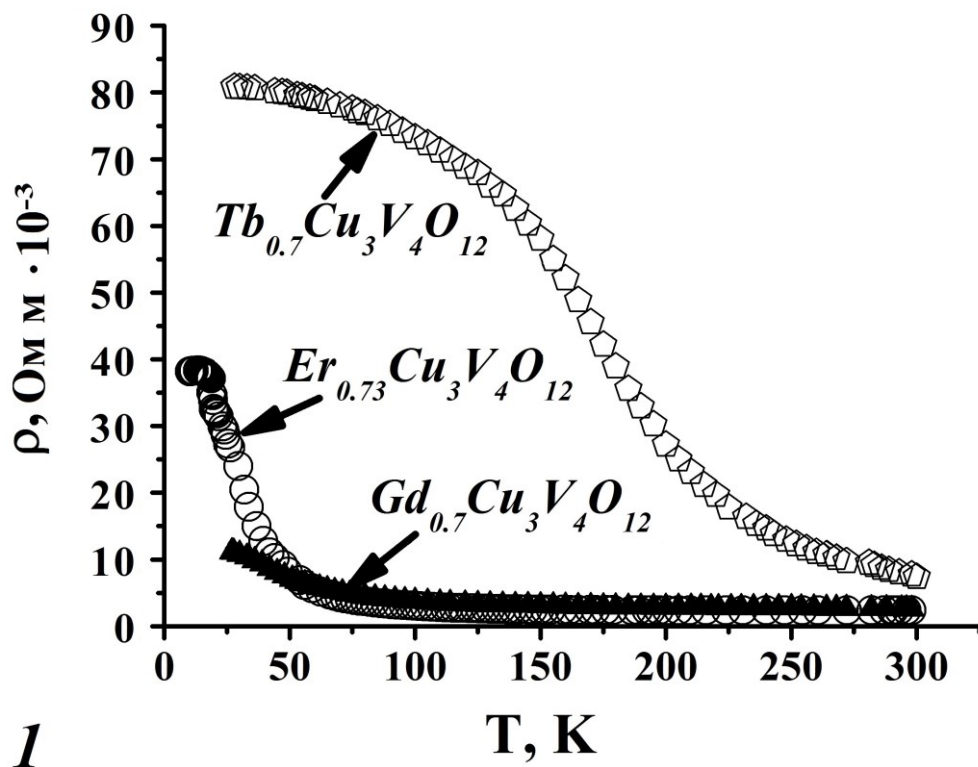
В этой главе приведены результаты исследования электрических свойств системы материалов $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm}$) в областях температур 10 – 300 К в постоянном и переменном (частоты 200 Гц – 200 кГц) электрических полях. Рассмотрены температурные, частотные зависимости электросопротивления, годографы импеданса.

Обнаружено, что с уменьшением температуры для материалов с гадолинием, тербием и эрбием электросопротивление растет, а для образцов с церием, диспрозием и тулием, наоборот – уменьшается. Такое поведение электросопротивления наблюдается как на постоянном, так и на переменном токе. С увеличением частоты переменного тока действительная и мнимая части электросопротивления растут.

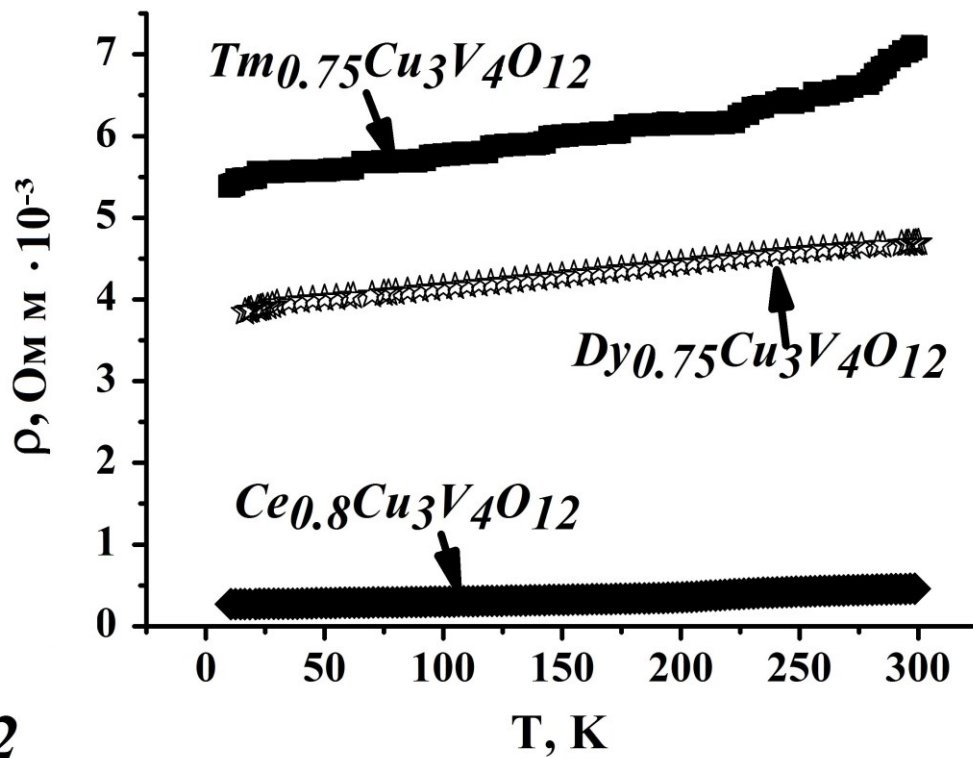
3.1. Температурные зависимости электросопротивления в области 10 – 300 К

Изученные температурные зависимости сопротивления исследованных оксидов показали, что при смене иона лантаноида характер температурной зависимости меняется. Так, рост сопротивления при уменьшении температуры наблюдается в соединениях $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Tb}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. А в соединениях $\text{Tm}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Dy}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ проявляется металлический характер с положительным температурным коэффициентом сопротивления (рисунок 3.1).

Значения электросопротивления $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ – оксида возрастают с уменьшением температуры приблизительно в 2 раза, в 8 раз для $\text{Tb}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и в 13 раз для $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. При нагревании образцов и достижении температуры 300 К значения электросопротивления возвращаются к исходным с небольшим гистерезисом.



1



2

Рисунок 3.1 – Температурные зависимости удельного электросопротивления $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm) в постоянном электрическом поле.

На рисунке 3.2 представлена зависимость логарифма удельной электропроводности для материала $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ от температуры. Зависимость имеет немонотонный вид, можно выделить две области (обозначены двумя прямыми линиями), в которых меняется угол наклона прямой. Для расчета энергий активации применяли формулу:

$$E_a = \frac{\Delta(\ln \sigma)}{\Delta(1000/T)} k_b * 1000 \quad (3.1)$$

В области температур 260 – 300 К значение E_a составляет порядка 0.012 эВ, в интервале 42 – 255 К $E_{a2} \sim 0.08$ эВ и $E_{a3} \sim 0.001$ эВ на участке 25 – 40 К.

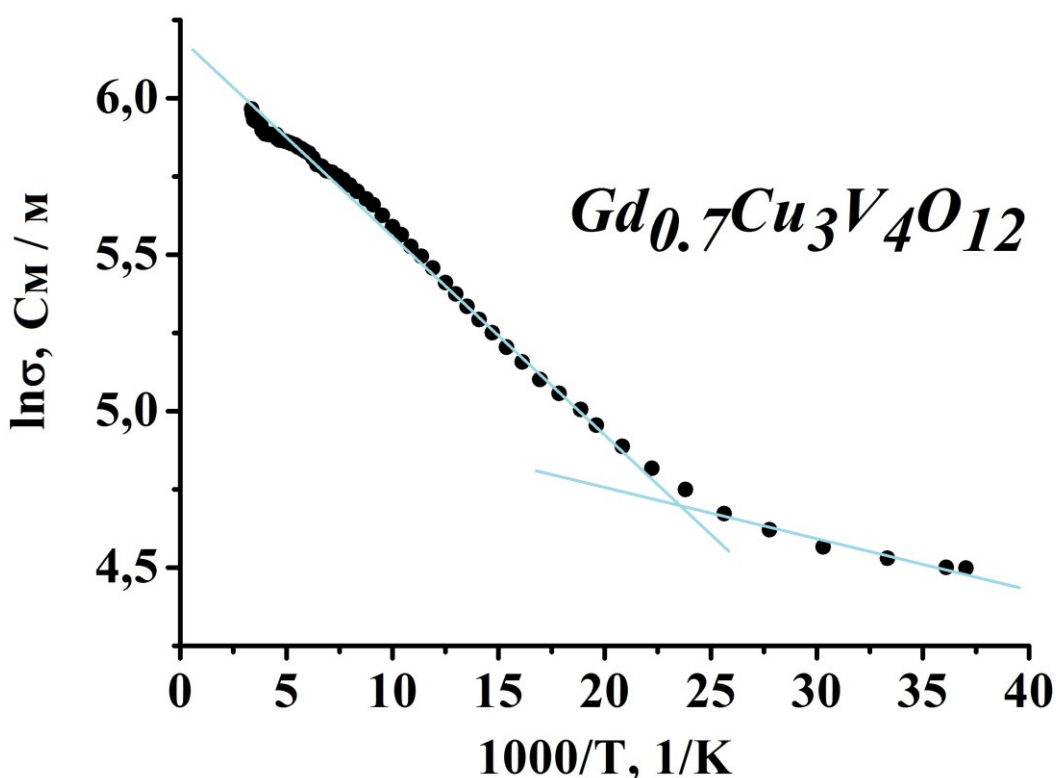


Рисунок 3.2 – Температурная зависимость логарифма удельной электропроводности $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ в постоянном электрическом поле.

Зависимость логарифма удельной электропроводности от температуры для оксида $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ показана на рисунке 3.3. Зависимость, как и для

образца с гадолинием, имеет немонотонный характер, имеет место перегиб кривой.

Значение энергии активации порядка 0.069 эВ в температурной области 260 – 298 К, при снижении температуры значения E_a уменьшаются.

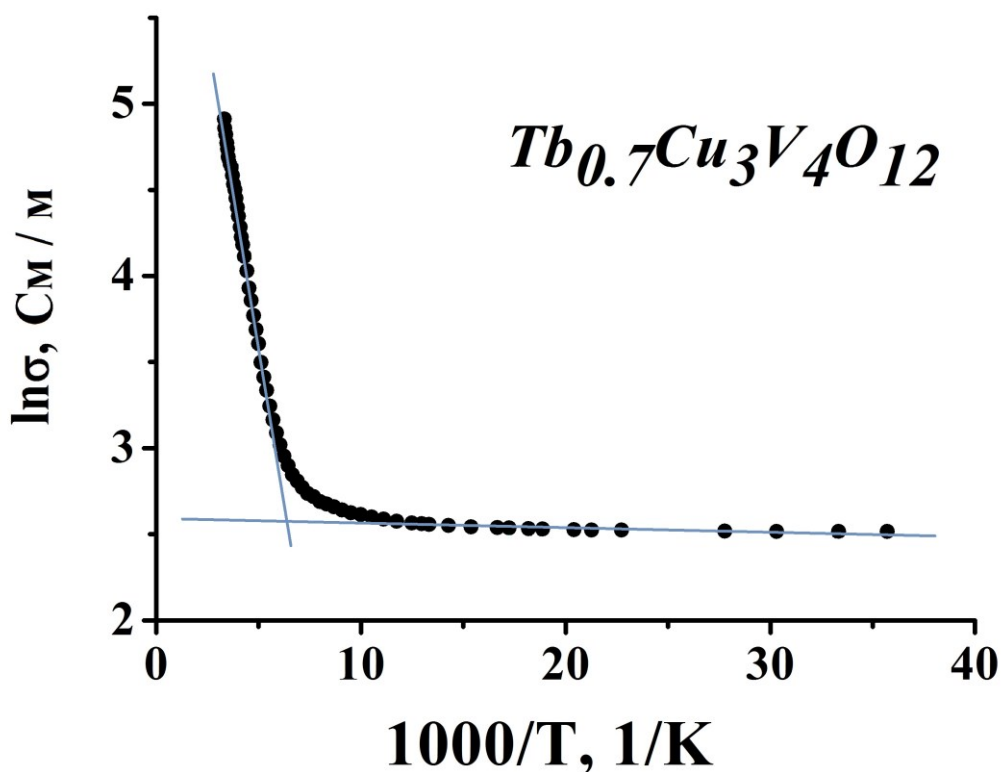


Рисунок 3.3 – Температурная зависимость логарифма удельной электропроводности $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ в постоянном электрическом поле.

Зависимость логарифма удельной электропроводности от температуры для оксида $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$ от температуры показана на рисунке 3.4. На зависимости наблюдается две области, в которых значения проводимости меняются с разной скоростью.

Расчитанное в температурной области 260 – 298 К значение $E_a \sim 0.015$ эВ. Такие низкие значения E_a не позволяют говорить о наличии активационных процессов, но могут свидетельствовать в пользу того, что материалы являются полуметаллами.

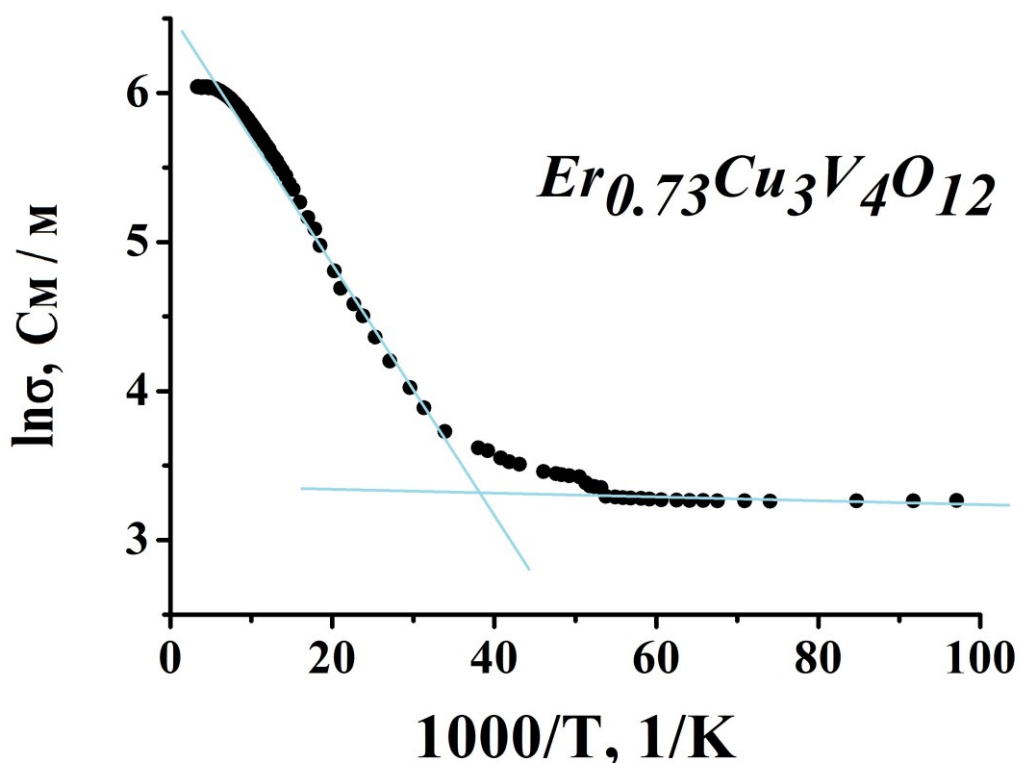


Рисунок 3.4 – Температурная зависимость логарифма удельной электропроводности $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$ в постоянном электрическом поле.

С помощью метода проекционных присоединенных волн в работе [74] авторы исследовали электронную структуру и магнитные свойства двойного перовскита $ErCu_3V_4O_{12}$.

В результате теоретических расчётов показано, что данное соединение должно быть полуметаллом.

Также, предположено, что для ряда соединений $MCu_3V_4O_{12}$, где М – щелочноземельный или редкоземельный элемент, на электрические и магнитные свойства влияют состояния подрешеток ванадия, меди и их взаимодействие с подрешеткой кислорода, в то время, как атомы М определяют параметр решетки.

3.2. Частотные и температурные зависимости электросопротивления на переменном токе в областях 10 – 300 К и 200 Гц – 200 кГц

В работе [53] исследовано влияние замещения титана ванадием в соединения $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$, обнаружено, что при концентрации ванадия $x=0.5$ сохраняются высокие значения диэлектрической постоянной, характерные для $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Для данных соединений существуют несколько моделей для описания демонстрируемых диэлектрических свойств, одна из которых модель внутреннего барьерного слоя, где керамика состоит из проводящих зерен и непроводящих границ зерен, а на значения ϵ влияют накопление зарядов и поляризация Максвелла-Вагнера на границах зерен и границах неоднородностей и дефектов [75,76].

С целью обнаружения диэлектрических свойств проведены исследования оксидов $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Tb}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Tm}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Dy}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, с помощью метода импедансной спектроскопии на переменном токе с частотой 200 Гц – 200 кГц. Данный метод позволяет исследовать процессы переноса заряда в материалах, которые могут быть связаны с миграцией носителей заряда, с поляризационными эффектами, контактными процессами, влиянием межзеренных границ.

На рисунке 3.5 представлены годограф импеданса (*a*) и зависимость импеданса от угловой частоты (*b*) оксида $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ при атмосферном давлении и температуре 300 К.

Видно, что с ростом частоты переменного тока наблюдается нелинейное увеличение значений комплексного электросопротивления, примерно, в 2.5 раза. Значения мнимой части импеданса резко возрастают, в то время, как реальная часть не меняется. Такой вид зависимостей характерен для эквивалентной схемы замещения, включающую в себя последовательно соединенные активное сопротивление и индуктивность [76], диэлектрической составляющей не наблюдается. Таким образом, межзеренные границы не вносят существенного вклада в электропроводность, не возникает слоев со свойствами, отличающимися от внутренних свойств зерен.

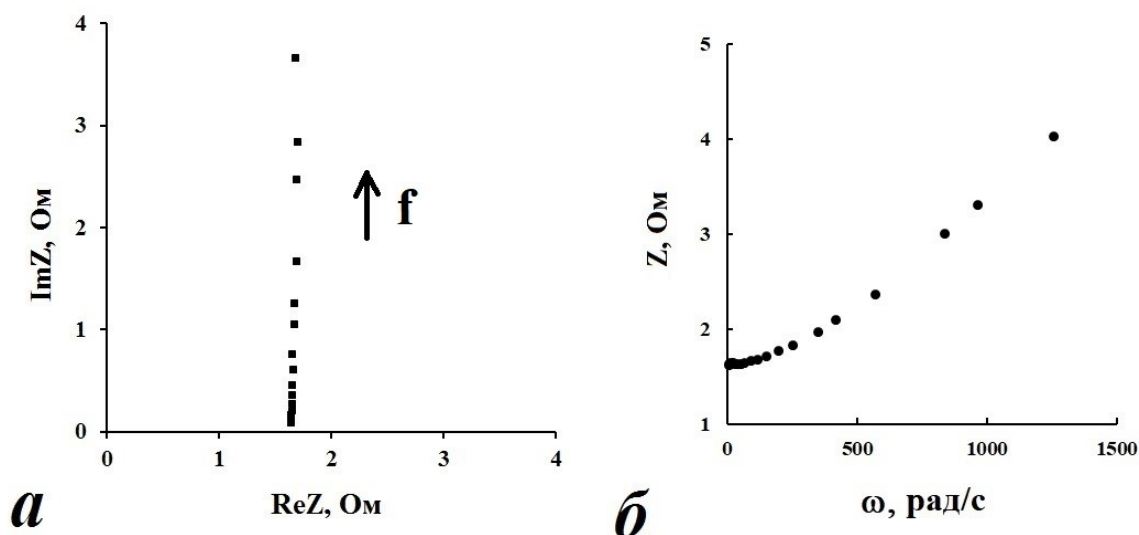


Рисунок 3.5 – Годограф импеданса (а) и зависимость импеданса от угловой частоты (b) оксида $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ при атмосферном давлении и температуре 300 К.

Аналогичное поведение годографа импеданса и частотной зависимости импеданса наблюдалось для всех остальных материалов (рисунки 3.6 – 3.9) и качественно сохранялось при уменьшении температур до 10 К.

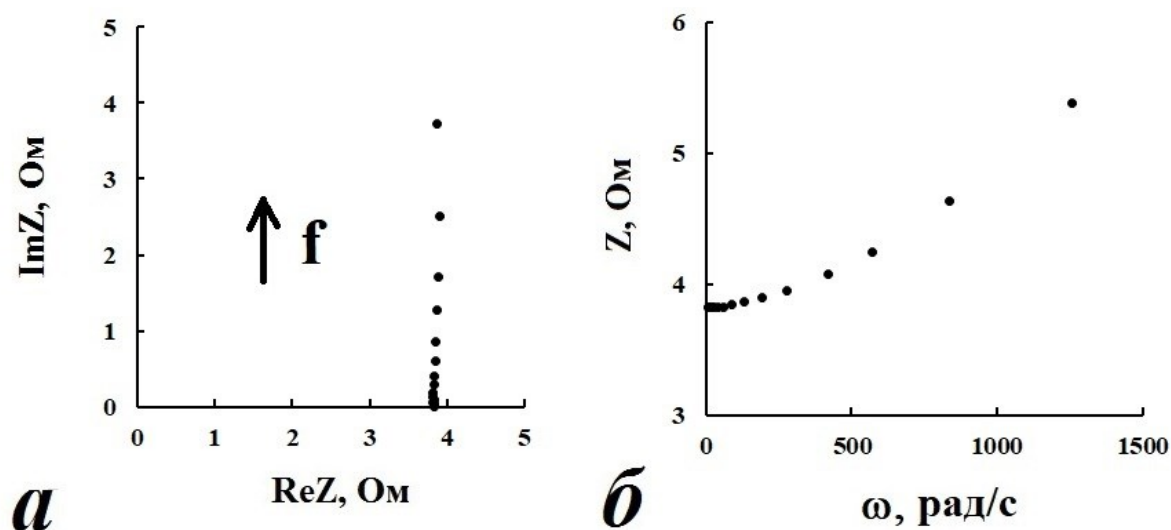


Рисунок 3.6 – Годографы импеданса (а) и зависимость импеданса от угловой частоты (b) оксида $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ при атмосферном давлении и температуре 300 К.

Для материала с тербием импеданс возрастает в 1.3 раза с увеличением частоты, с диспрозием – в ~ 2.6 раза, с эрбием – в ~ 2.8 раз, с тулием – в ~ 1.3 раза.

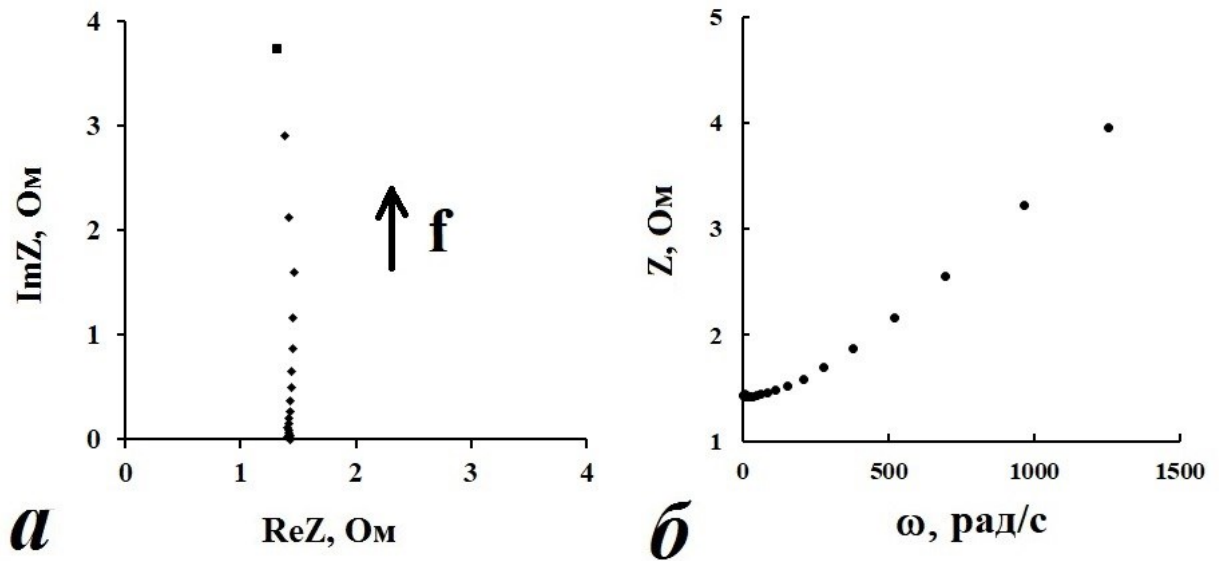


Рисунок 3.7 – Годографы импеданса (a) и зависимость импеданса от угловой частоты (b) оксида $Dy_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$ при атмосферном давлении и температуре 300 К.

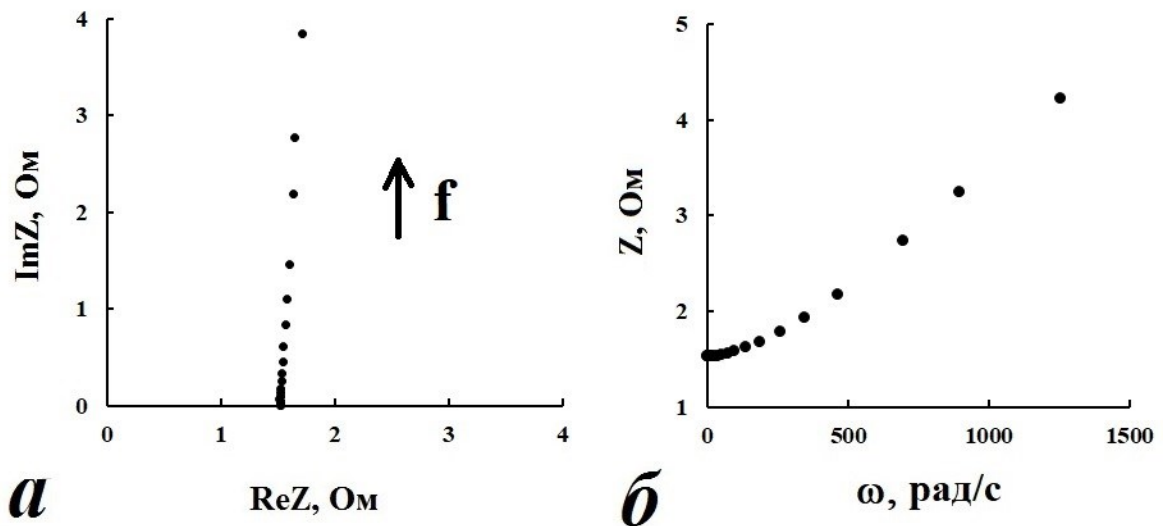


Рисунок 3.8 – Годографы импеданса (a) и зависимость импеданса от угловой частоты (b) оксида $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$ при атмосферном давлении и температуре 300 К.

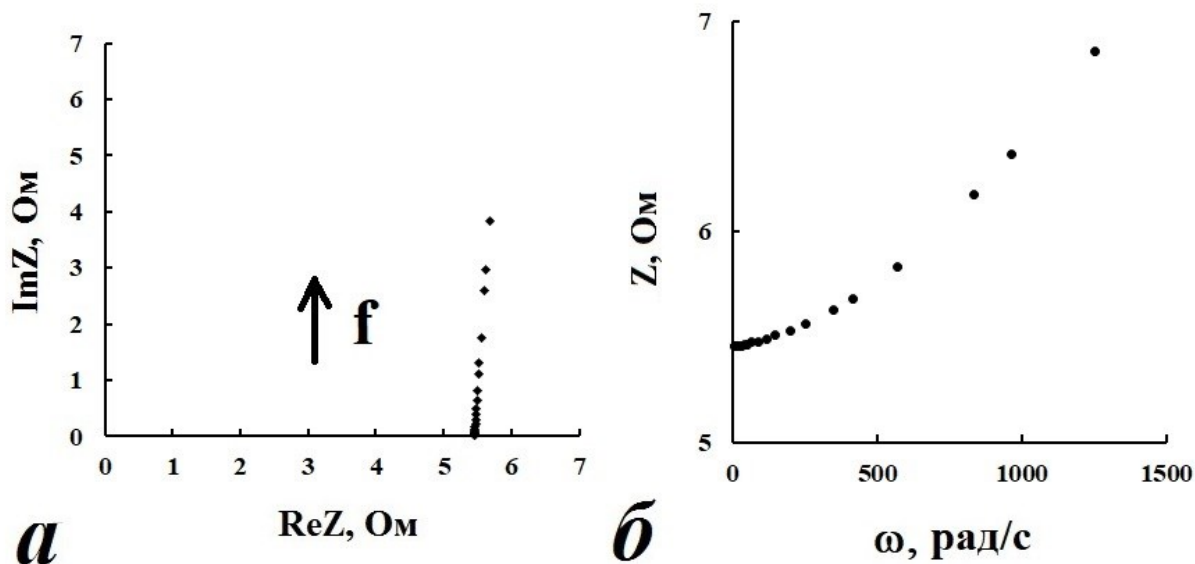


Рисунок 3.9 – Годографы импеданса (а) и зависимость импеданса от угловой частоты (б) оксида $Tm_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$ при атмосферном давлении и температуре 300 К.

Авторы [76] подобное поведение электрических свойств для композитов в переменном электрическом поле описывают с помощью модели токопроводящего перколяционного кластера, состоящего из фазы, содержащей электропроводящие частицы, пронизывающей образец.

Из рисунка 3.10 видно, что мнимая и действительная составляющие сопротивления оксида соединения $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$ увеличиваются с ростом частоты: мнимая часть импеданса возрастает в 200 раз, вещественная в 10 раз. Это может быть связано с наличием и поляризацией электрически активных комплексов, поведение которых в переменном электрическом поле вызывает сдвиг фаз между напряжением и током, вызывая запаздывание тока по отношению к приложенному напряжению.

Такое поведение сохраняется и при более низких температурах. Также, на рисунке 3.10 заметно, что в области 2.5 – 6 кГц действительная и мнимая части импеданса и адмиттанса, соединения $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$ не зависят от частоты. Свыше частоты 6 кГц значения этих параметров меняются существенно.

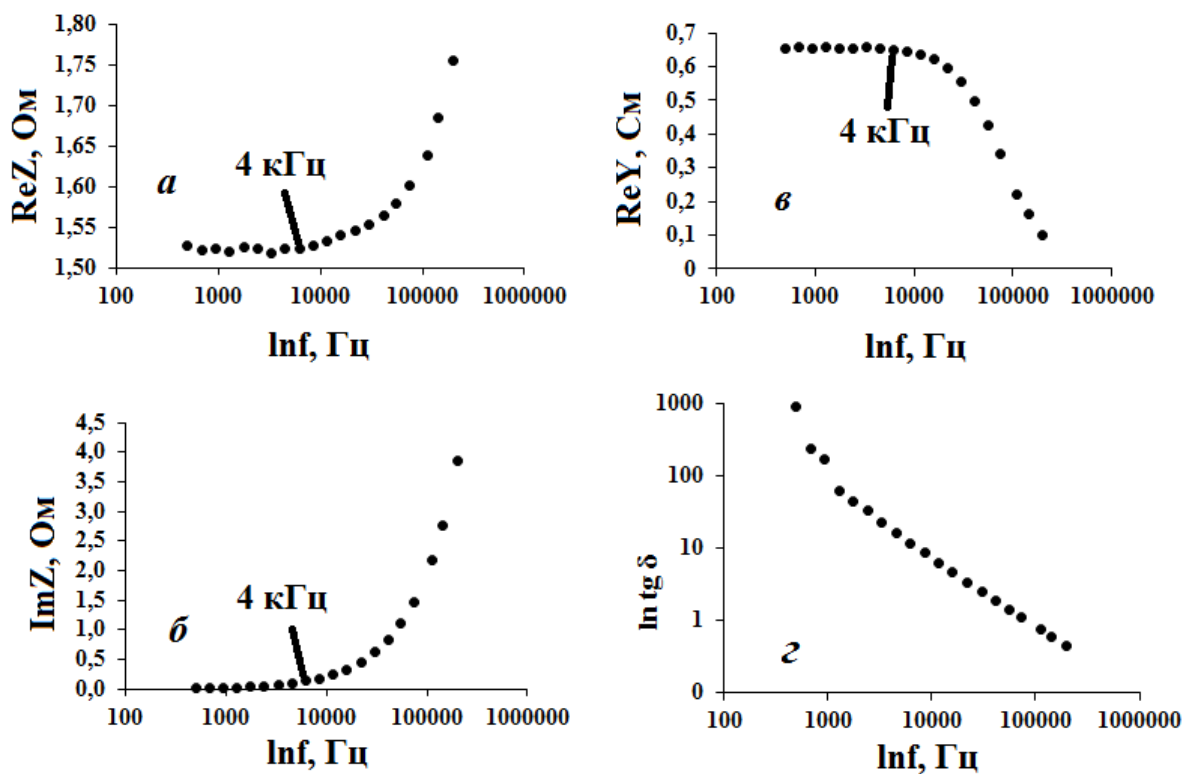


Рисунок 3.10 – Зависимости действительной (*a*) и мнимой (*б*) частей импеданса, действительной части адмиттанса (*в*) и тангенса угла диэлектрических потерь (*г*) от логарифма частоты при атмосферном давлении и температуре 300 К для образца $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$.

Исходя из данных о частотных зависимостях действительной и мнимой частей импеданса и адмиттанса, выбиралась частота для проведения температурных измерений электрических свойств при приложении переменного напряжения.

Так наиболее подходящими частотами были: для $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Dy}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ – 4 кГц, для $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Tb}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ – 5 кГц, 8 кГц – для $\text{Tm}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$.

На рисунке 3.11 изображены температурные зависимости удельных значений активного сопротивления.

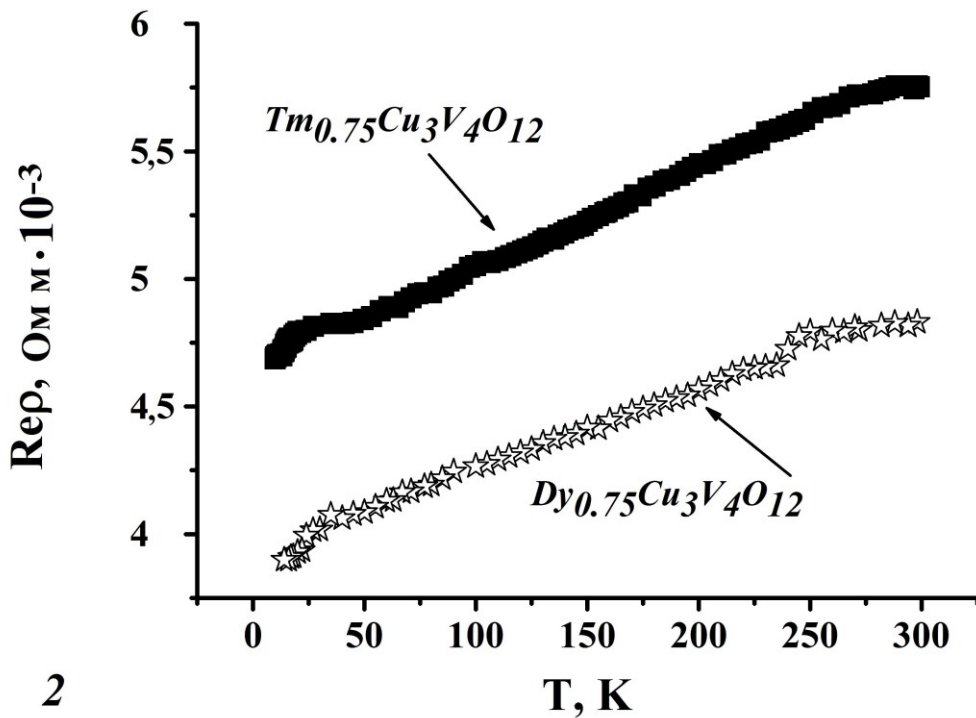
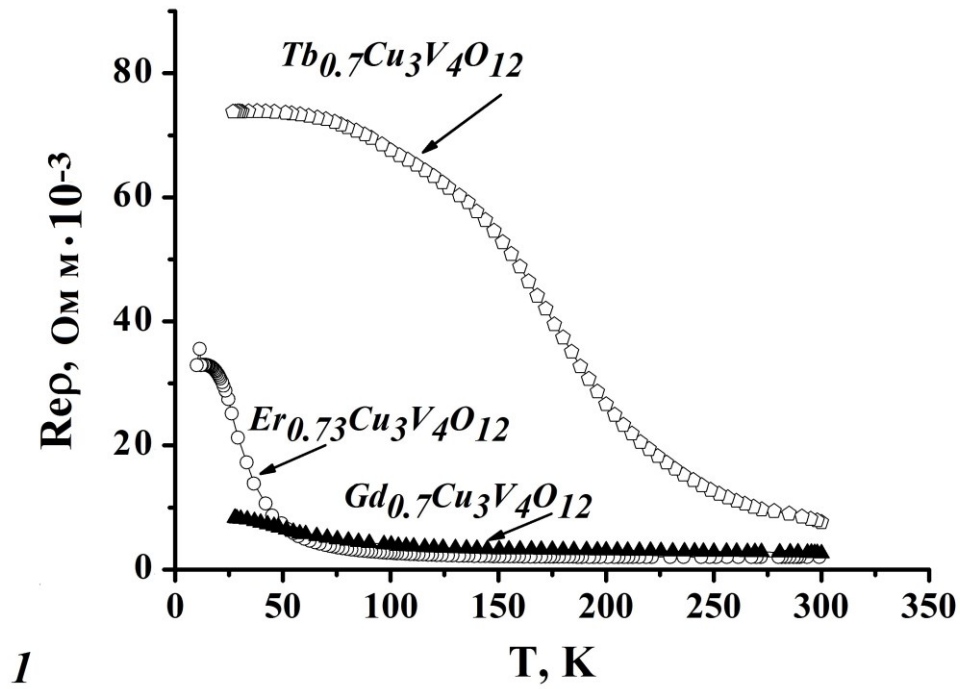


Рисунок 3.11 – Температурные зависимости удельных значений действительной части импеданса $LnCu_3V_4O_{12}$ ($Ln - Gd, Tb, Dy, Er, Tm$) в переменном электрическом поле.

Действительные значения импеданса с уменьшением температуры изменяются тем же образом, качественно и количественно, что и зависимости электросопротивления при постоянном приложенном напряжении.

На рисунке 3.12 изображены температурные зависимости удельных значений реактивного сопротивлений. Изменение температуры практически не влияет на значения мнимой части импеданса.

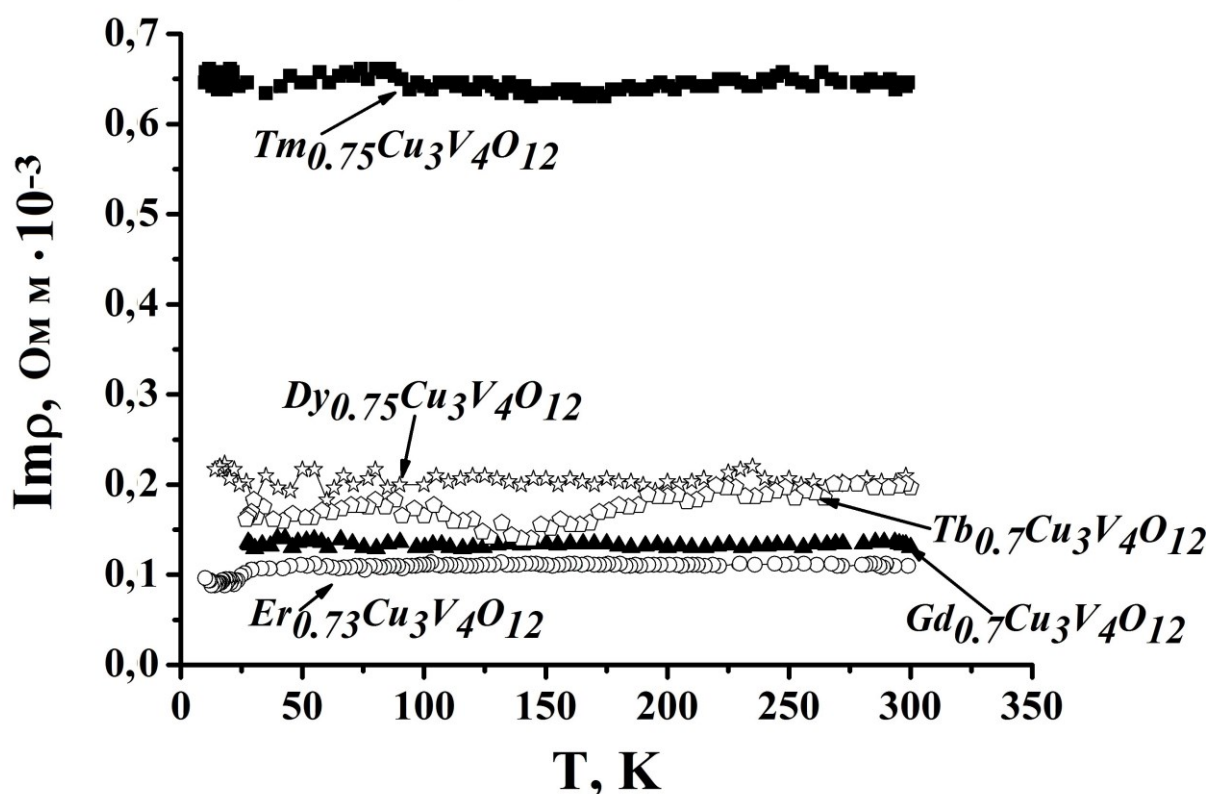


Рисунок 3.12 – Температурные зависимости удельных значений мнимой части импеданса $LnCu_3V_4O_{12}$ ($Ln - Gd, Tb, Dy, Er, Tm$) в переменном электрическом поле.

Заключение по главе 3

Представлены результаты измерений электросопротивления материалов ряда $LnCu_3V_4O_{12}$ ($Ln - Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$) в постоянном и переменном электрических полях, а также частотных зависимостей адмиттанса, импеданса и тангенса угла диэлектрических потерь, исследованы годографы импеданса при атмосферном давлении.

При приложении постоянного электрического поля для образцов $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$, $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$, $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$ с уменьшением температуры значения электросопротивления увеличиваются, а для $Tm_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$, $Dy_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$, $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$, наоборот, значения уменьшаются.

Предположено, что на электрические свойства влияют состояния подрешеток ванадия, меди и их взаимодействие с подрешеткой кислорода.

При приложенном переменном электрическом поле вид кривых температурных зависимостей действительной части комплексного сопротивления для соединений $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$, $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$, $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$, $Tm_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$, $Dy_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$, аналогичен виду кривых $\rho(T)$, полученных в постоянном электрическом поле. Значения мнимой части комплексного сопротивления при это практически не меняются.

Обнаружено, что высокие значения диэлектрической постоянной отсутствуют в оксидах $LnCu_3V_4O_{12}$ ($Ln - Gd, Tb, Dy, Er, Tm$), межзеренные границы не вносят существенный вклад в электропроводность, за процессы переноса отвечают внутренние свойства зерен.

Глава 4. Влияние высоких давлений на электрические свойства соединений $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy Er, Tm)

В главе приведены результаты экспериментальных исследований электропроводности, магнетосопротивления и времени релаксации проводимости при давлениях 15–50 ГПа при температурах 80–300 К. Исследования проведены в алмазных камерах высокого давления «закругленный конус-плоскость».

Выявлены области вероятных структурных переходов и установлена корреляция между давлениями переходов и кристаллохимическим радиусом лантаноидов. Показано, что уменьшение ионного радиуса лантаноида ведет к росту давления перехода, то есть в формировании электрических характеристик оксида ключевую роль играет матрица двойного перовскита.

4.1 Зависимости электросопротивления от давления

На рисунках 4.1–4.6 приведены барические зависимости электрического сопротивления исследованных оксидов. Видно, что при повышении давления для материалов $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy Er, Tm) наблюдается схожее поведение барических зависимостей электросопротивления, а именно, сначала наблюдается резкое его уменьшение, а затем спад становится более слабым. На логарифмической шкале можно выделить область давлений P_T , при переходе через которую видно разделение на два участка зависимости $R(P)$.

На рисунке 4.1 представлены результаты измерений электросопротивления для оксида $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ в области давлений 16 – 48 ГПа при увеличении (1) и уменьшении (2) давления.

Для кривой 1 результаты могут быть аппроксимированы двумя экспоненциальными функциями, определена область давлений P_T , которая составляет ~ 18 – 21 ГПа. При снижении давления значения электросопротивления возвращаются к исходным, при этом наблюдается гистерезис. Область давлений P_T смещена вправо.

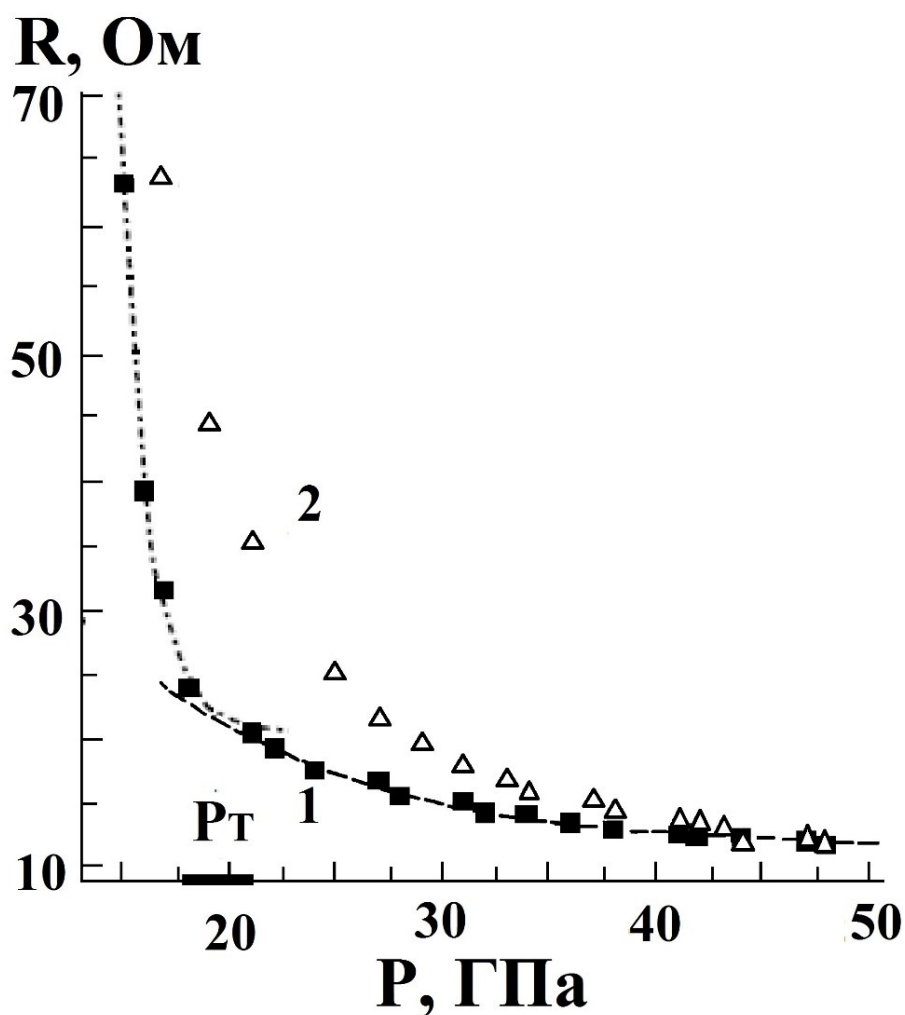


Рисунок 4.1 – Барические зависимости электросопротивления $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ (1 – увеличение давления, 2 – уменьшение давления) [77].

Для материала $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ барические зависимости электросопротивления получены в области давлений 16 – 42 ГПа (рисунок 4.2). При увеличении давления до 22 ГПа наблюдается более резкое падение электросопротивления (кривая 1), приблизительно в 4,5 раза, свыше 24 ГПа сопротивление уменьшается слабее ~2,2 раза. Таким образом, область P_T составляет 22 – 24 ГПа. При уменьшении давления (кривая 2) значения возвращаются к исходным с гистерезисом в промежутке 24 – 38 ГПа, без изменений остается положение P_T .

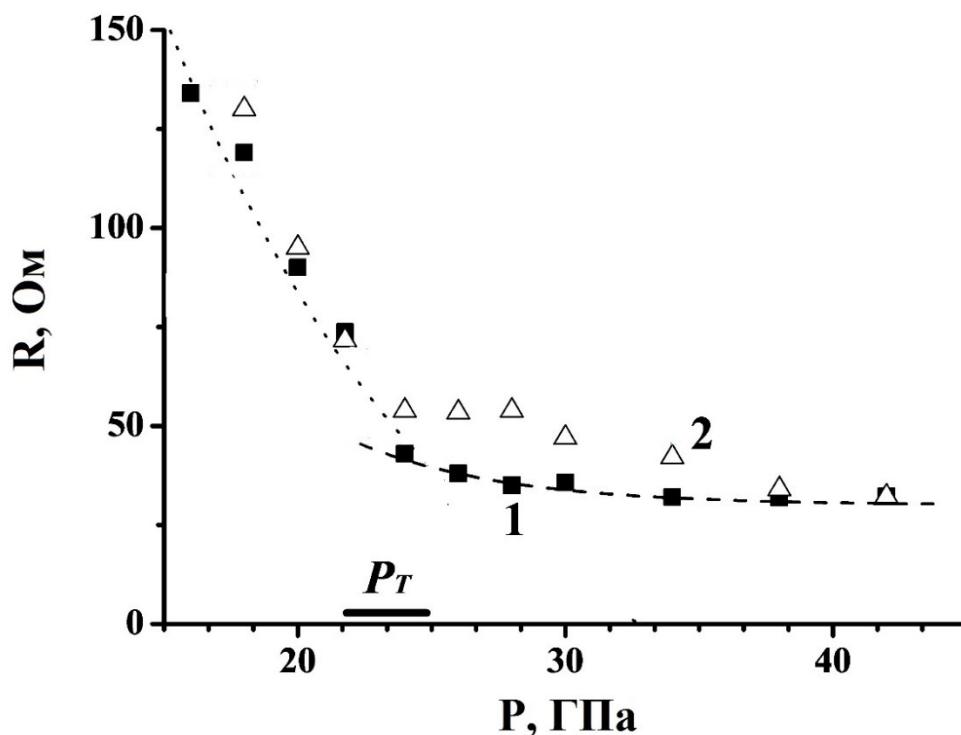


Рисунок 4.2 – Барические зависимости электросопротивления $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ (1 – увеличение давления, 2 – уменьшение давления).

Барические зависимости электросопротивления оксида $Dy_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$ в интервале давлений 16 – 48 ГПа изображены на рисунке 4.3. При увеличении давления (кривая 1) в промежутке 16 – 24 ГПа электросопротивление меняется в 2 раза, и в 1,6 раза – свыше 26 ГПа. При снятии давления, значения возвращаются к исходным без гистерезиса, с сохранением положения области P_T .

В области давлений 16 – 44 ГПа на рисунке 4.4 показаны барические зависимости электросопротивления $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$ -оксида. При нагрузке область P_T 27 – 29 ГПа делит кривую (1) на два участка, на первом сопротивление меняется в 3 раза, на втором – в 1,3 раза. При разгрузке значения электросопротивления не возвращаются к исходным при 16 ГПа, что может быть связано с измельчением зерен порошка.

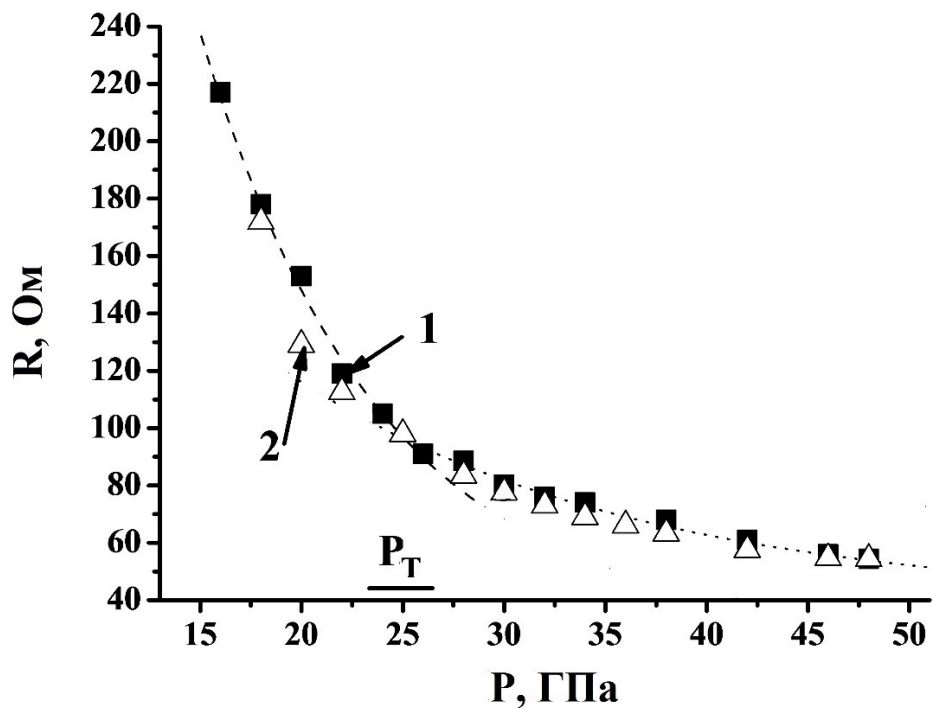


Рисунок 4.3 – Барические зависимости электросопротивления $\text{Dy}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (1 – увеличение давления, 2 – уменьшение давления).

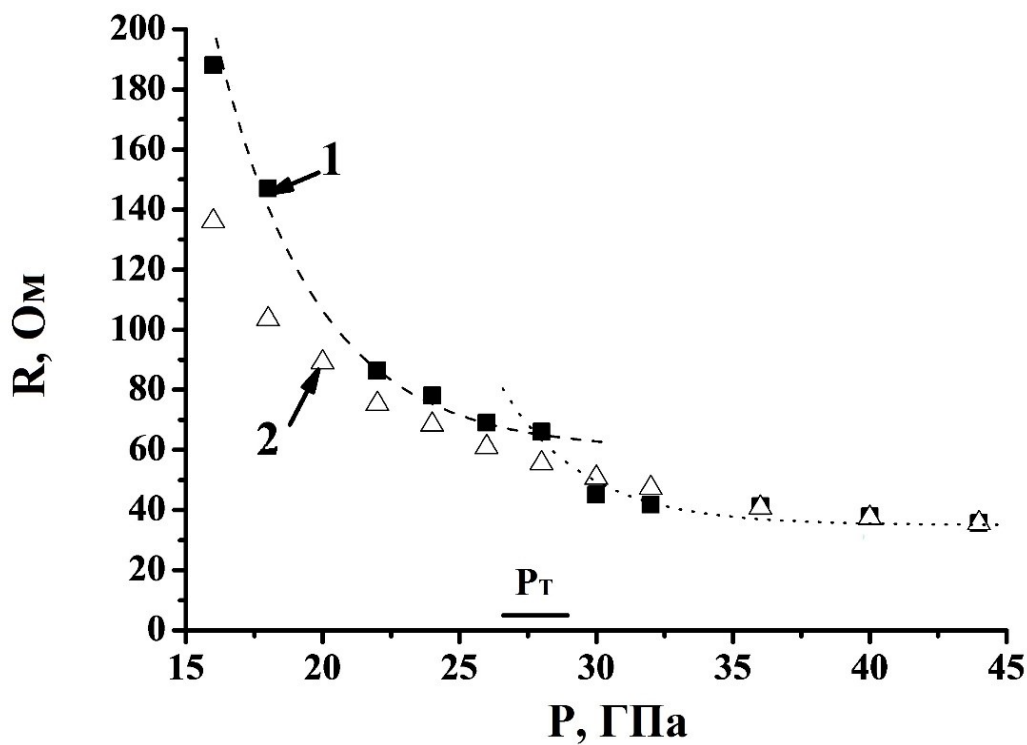


Рисунок 4.4 – Барические зависимости электросопротивления $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (1 – увеличение давления, 2 – уменьшение давления).

Результаты исследования электросопротивления материала $Tm_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$ в интервале давлений 16 – 44 ГПа изображены на рисунке 4.5. С увеличением давления кривая (1) разделена на две части, в которых электросопротивление уменьшается в 4,2 и 2,1 раза, соответственно, область перехода P_T между которыми составляет 29 – 31 ГПа. При уменьшении давления значения электросопротивления не возвращаются к исходным при 16 ГПа, что может быть связано с изменением размера зерен.

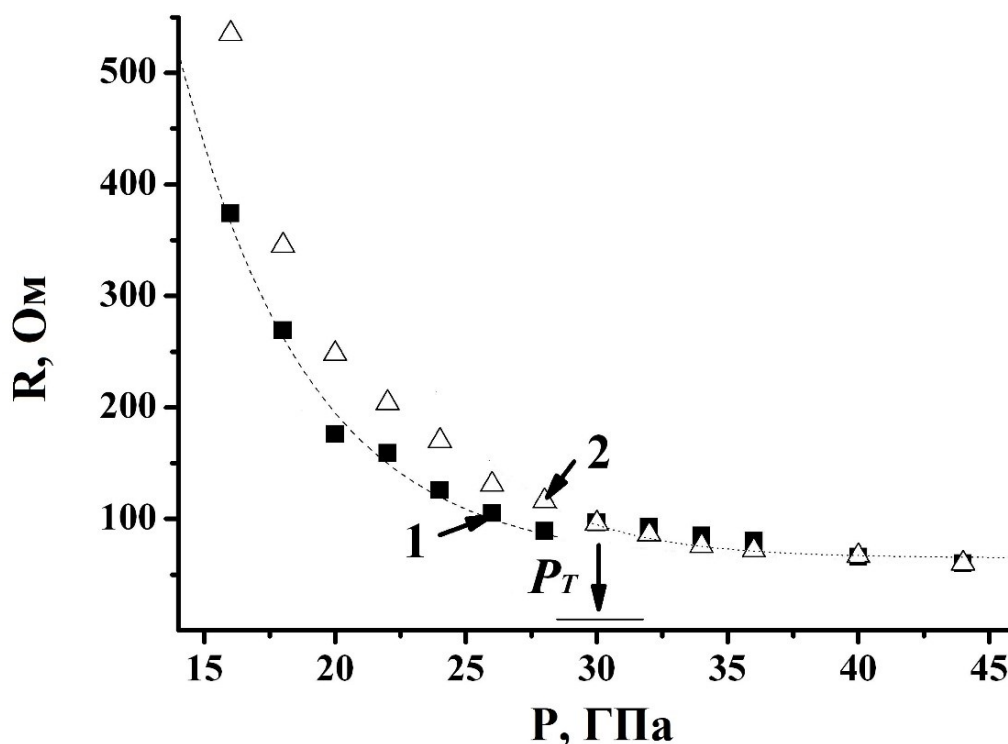


Рисунок 4.5 – Барические зависимости электросопротивления $Tm_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$ (1 – увеличение давления, 2 – уменьшение давления).

Анализ барических зависимостей электросопротивления оксида $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$ проведен в промежутке 16 – 46 ГПа. На участке 16 – 28 ГПа при увеличении давления (рис. 4.6 кривая 1) значения электросопротивления уменьшаются в 6 раз, свыше 28 ГПа – в 2.5 раза). На логарифмической шкале четко видна область $P_T \sim 28 - 30$ ГПа. При уменьшении давления значения

электросопротивления не возвращаются к исходным при 16 ГПа, с изменением толщины образца при нагрузке, область P_T не смещена.

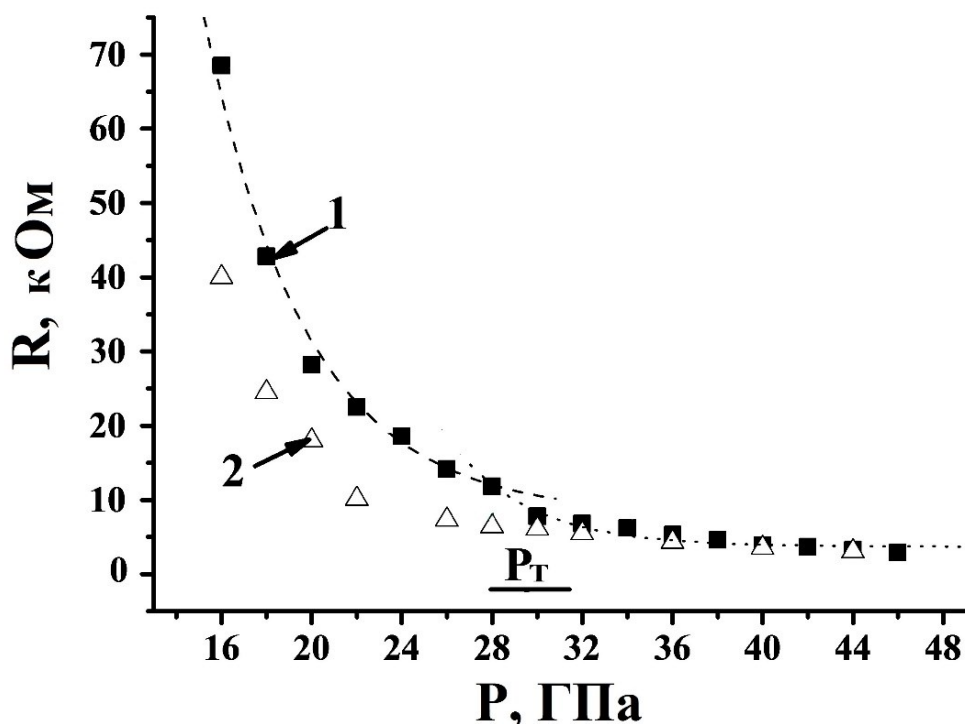


Рисунок 4.6 – Барические зависимости электросопротивления $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$ (1 – увеличение давления, 2 – уменьшение давления).

4.2 Барические зависимости времен релаксации электросопротивления

Хорошо известно [78,79], что при обработке материалов высокими давлениями электрические характеристики меняются достаточно медленно в связи со сложными релаксационными процессами, протекающими при механической обработке образца. Более того, вблизи инициированных давлением переходов времена релаксации становятся экстремально высокими.

При фиксированном давлении значения электросопротивления изменяются с течением времени в общем случае по закону

$$R(t) = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right) \quad (3.1),$$

где t – время, прошедшее после изменения внешнего давления, t_1 и t_2 времена релаксации проводимости [80].

Барические зависимости времен релаксации позволяют выявить, в которых происходит существенное изменение электрических свойств, либо имеют место фазовые переходы.

Полученные зависимости электросопротивления от времени $R(t)$ для соединений $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm}$), которые могут быть описаны формулой 3.1 имеют похожий вид. Для примера, рассмотрим зависимость $R(t)$ для оксида $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ при давлении 18 ГПа, представленную на рисунке 4.7. Точками изображены измеренные значения электросопротивления, сплошной линией – аппроксимация кривой экспоненциальной зависимостью. Коэффициент корреляции составлял порядка 0.95 – 0.99. Вид кривых $R(t)$, полученных при остальных давлениях аналогичен виду кривой на рисунке 4.7, как и для других соединений $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, поэтому приводится в работе не будут.

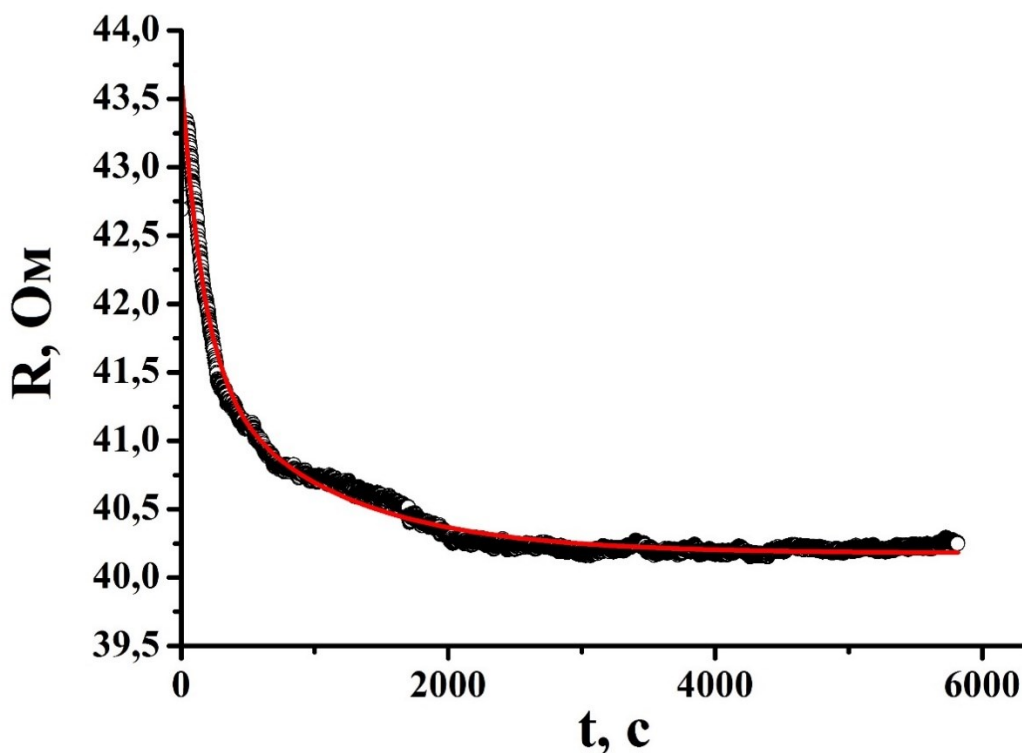
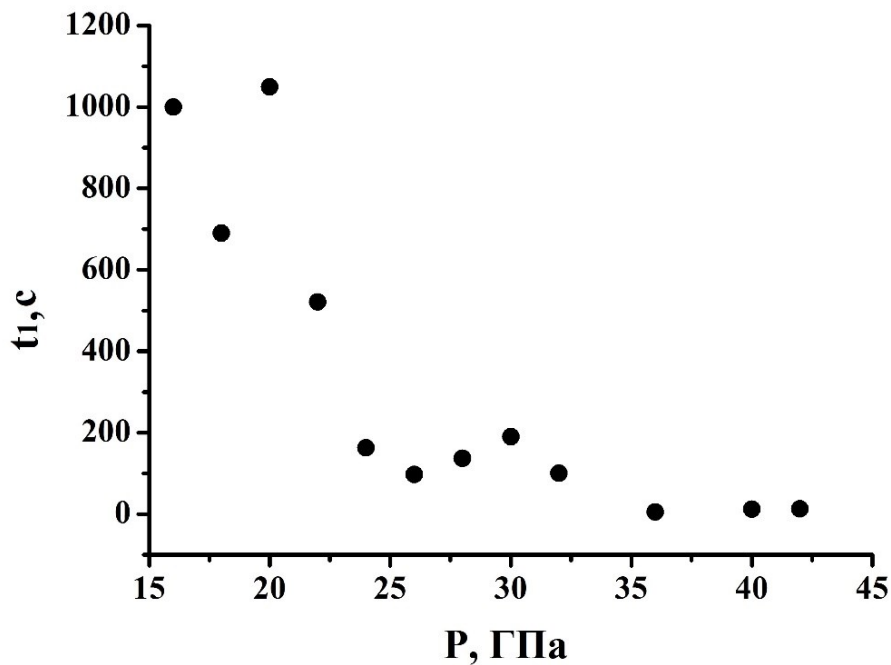
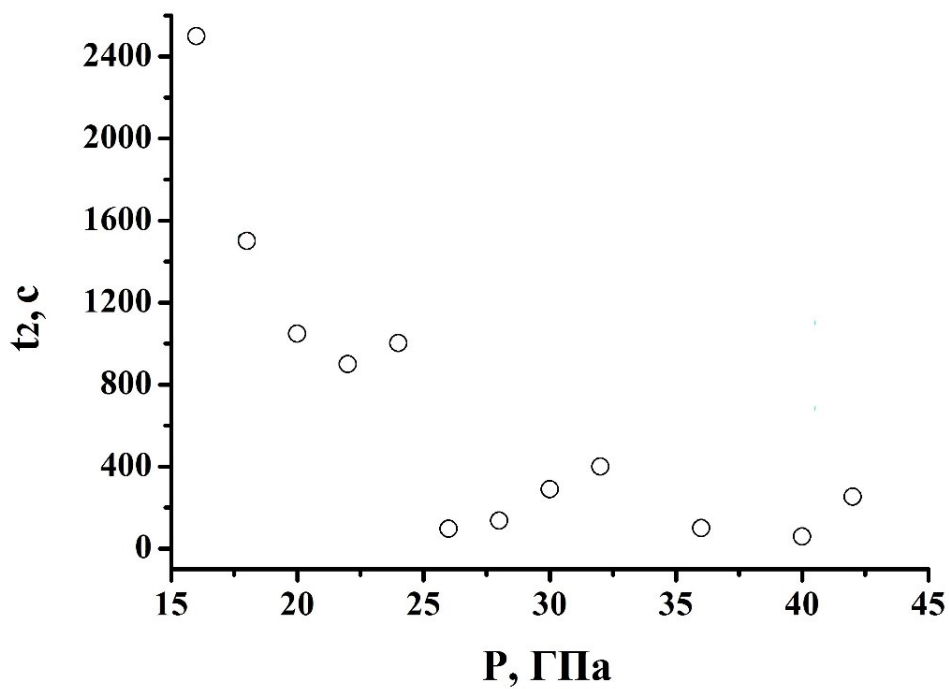


Рисунок 4.7 – Зависимость электросопротивления от времени $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ при давлении 18 ГПа.

Анализ экспоненциальных зависимостей, полученных при аппроксимации зависимостей $R(t)$ с помощью формулы 3.1, позволил определить значения времен релаксации t_1 и t_2 при фиксированных давлениях.



а)



б)

Рисунок 4.8 – Барические зависимости времен релаксации t_1 (а) и t_2 (б) электросопротивления $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$.

Влияние увеличения давления в промежутке 16 – 44 ГПа на величину значений t_1 и t_2 соединения $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ можно рассмотреть на примере рисунка 4.8.

При давлениях до 24 ГПа значения t_1 уменьшаются резко, приблизительно в 80 раз, после чего значения t_1 меняется с меньшей скоростью (рисунок 4.8, а). Значения t_2 уменьшаются в 40 раз при давлениях до 26 ГПа (рисунок 4.8, б).

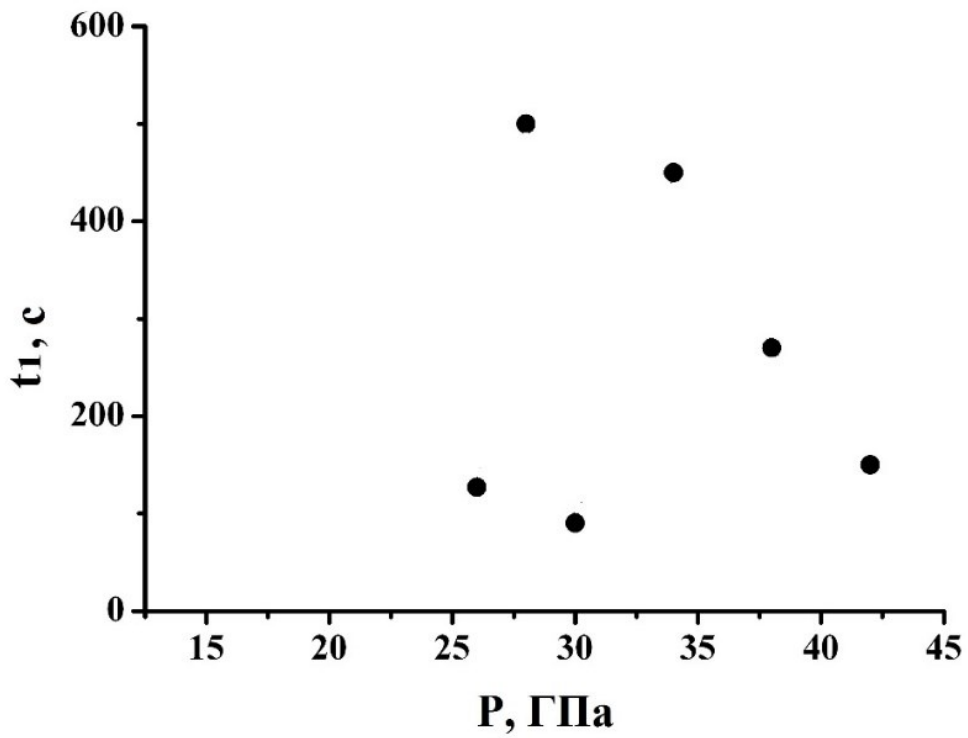
Графики зависимостей $t_1(P)$ и $t_2(P)$ имеют похожий вид, но значения времен релаксации t_2 больше, приблизительно, в два раза чем t_1 .

Можно увидеть, что свыше области $P_T \sim 18 - 21$ ГПа, описанной в разделе 4.1 для зависимости электросопротивления от давления, наблюдается похожий вид кривых для барических зависимостей времен релаксации t_1 и t_2 , но смещенные в область давлений 24 – 26 ГПа.

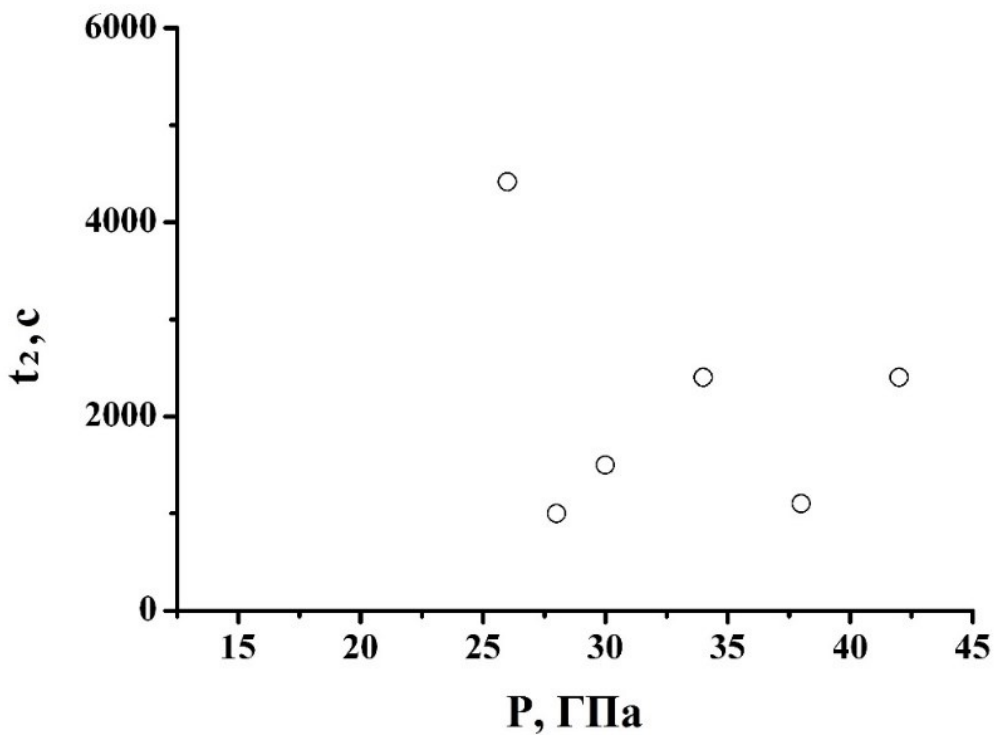
Анализ зависимостей электросопротивления от времени, полученных для оксида $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ при давлениях от 16 до 42 ГПа показал, что не для всех давлений кривые $R(t)$ могут быть аппроксимированы двумя экспоненциальными функциями, так как коэффициент корреляции при этом менее 0,5, поэтому данные точки исключены из барических зависимостей времен релаксации t_1 и t_2 в интервале 16 – 24 ГПа (рисунок 4.9).

Таким образом, видно, что аппроксимация зависимостей $R(t)$ становится возможной свыше области $P_T \sim 22 - 24$ ГПа, обнаруженной для барической зависимости электросопротивления.

Свыше 26 ГПа значения t_1 находятся в промежутке $\sim 100 - 500$ с (рисунок 4.9, а), а $t_2 \sim 1000 - 4500$ с (рисунок 4.9, б), при этом какой-либо характерной зависимости $t_1(P)$ и $t_2(P)$ не наблюдается.

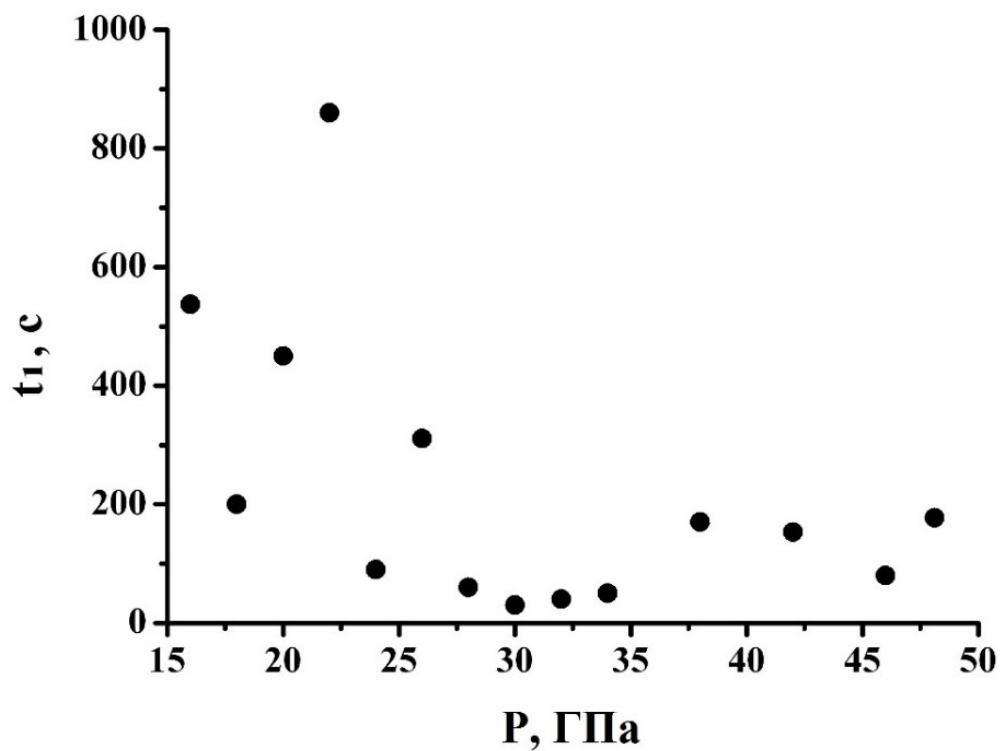


а)

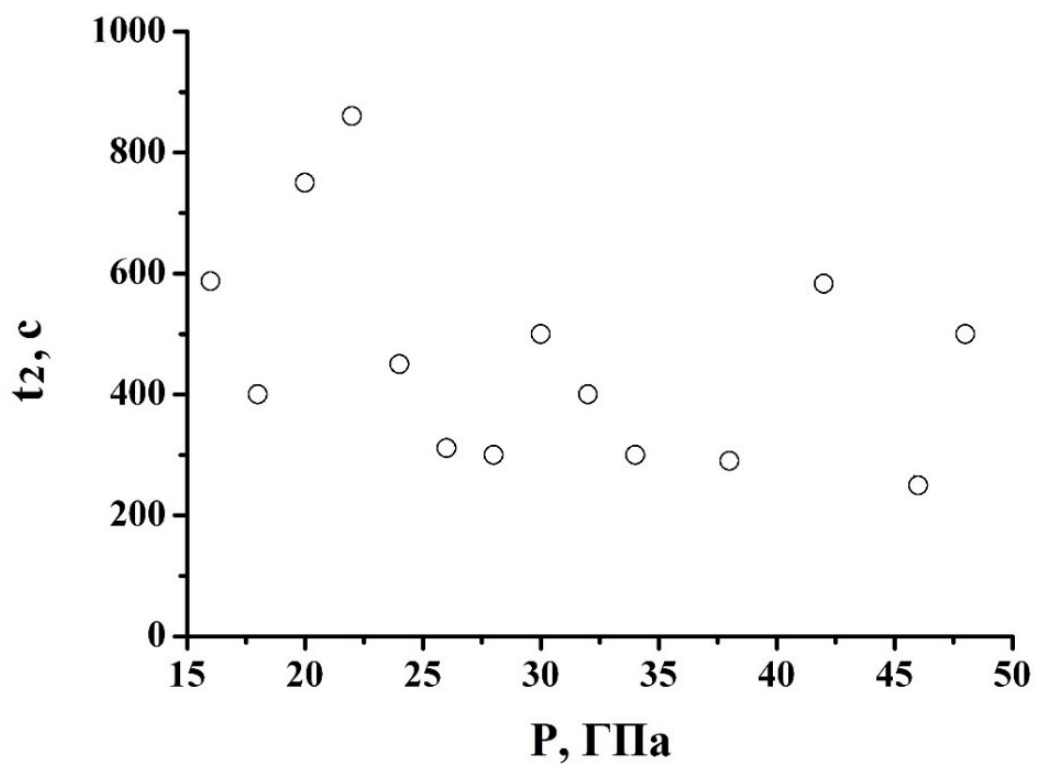


б)

Рисунок 4.9 – Барические зависимости времен релаксации t_1 (а) и t_2 (б) электросопротивления $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$.



a)



б)

Рисунок 4.10 – Барические зависимости времен релаксации t_1 (а) и t_2 (б) электросопротивления $\text{Dy}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$.

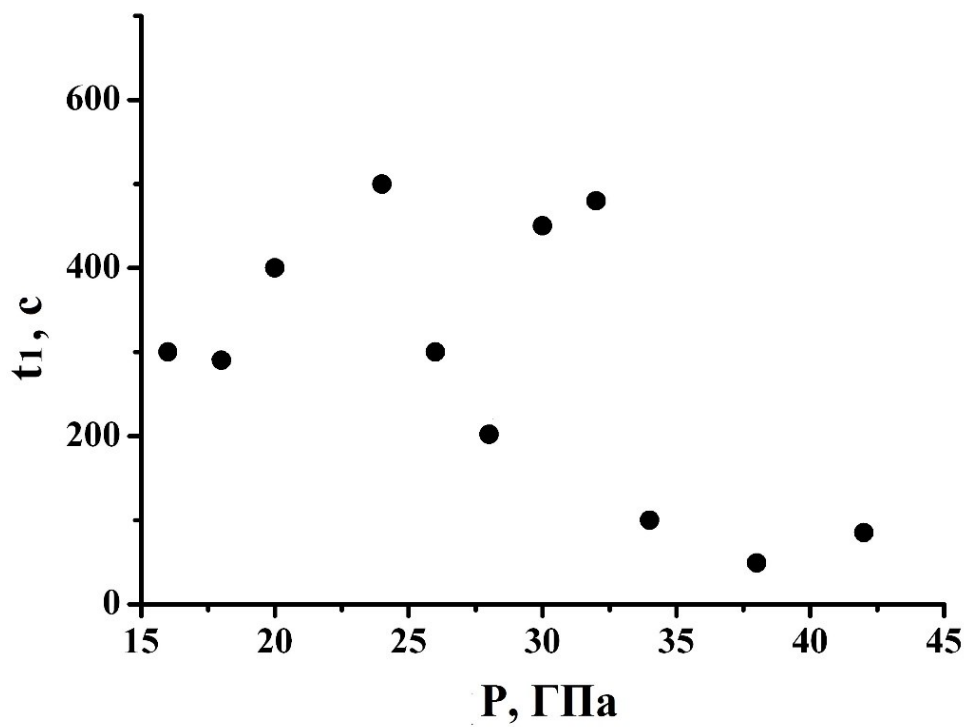
Исследованы релаксационные процессы для материала $Dy_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$, зависимости электросопротивления от времени $R(t)$ при фиксированных давлениях хорошо аппроксимируются экспоненциальной зависимостью на всем интервале 16 – 48 ГПа.

На основе аппроксимаций кривых $R(t)$ получены барические зависимости времен релаксации t_1 и t_2 (рисунок 4.10). Для зависимости $t_1(P)$ в области 16 -26 ГПа значения t_1 меняются скачкообразно от 100 до 900 с (рисунок 4.10, а). В области 28 – 48 ГПа наблюдается рост значений t_1 в интервале $\sim 30 - 200$ с (рисунок 4.10, б). Смена характера зависимости $t_1(P)$ происходит свыше области $P_T \sim 22 - 24$ ГПа, определенной для барической зависимости электросопротивления.

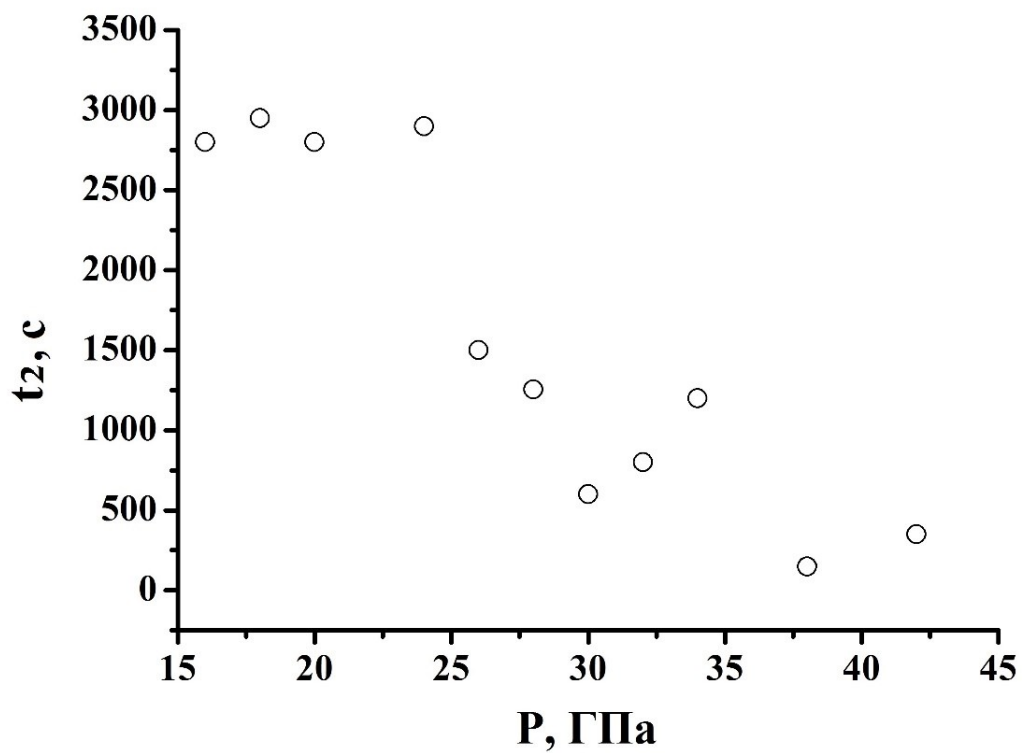
Значения t_2 колеблются, в промежутке 250 – 900 с, максимальное значение достигается при 22 ГПа (рисунок 4.10, б). Не наблюдается корреляции изменения в поведении барической зависимости t_2 с положением области P_T на оси давлений.

На рисунке 4.11 представлены зависимости времен релаксации t_1 и t_2 от давления для образца $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$ в промежутке 16 – 42 ГПа. Кривая $t_1(P)$, может быть разбита на несколько участков: на первом участке 16 - 24 ГПа видно увеличение времени релаксации от 300 до 500 с, на втором – резкое уменьшение при давлениях 26 и 28 ГПа, затем резкое увеличение при 30 и 32 ГПа, а после снова резкое уменьшение (рисунок 4.11, а). Таким образом в области 24 – 32 ГПа наблюдаются скачки значений t_1 , эта область шире области $P_T \sim 27 - 29$ ГПа, наблюдаемой для барической зависимости электросопротивления (раздел 4.1).

Для зависимости $t_2(P)$ резкое уменьшение значений времен релаксации (от 3000 до 1500 с) наблюдается свыше 24 ГПа. В интервале 26 - 42 ГПа значения t_2 уменьшаются до 200 с, при этом имеет место скачок при 32 ГПа (рисунок 3.14, б).

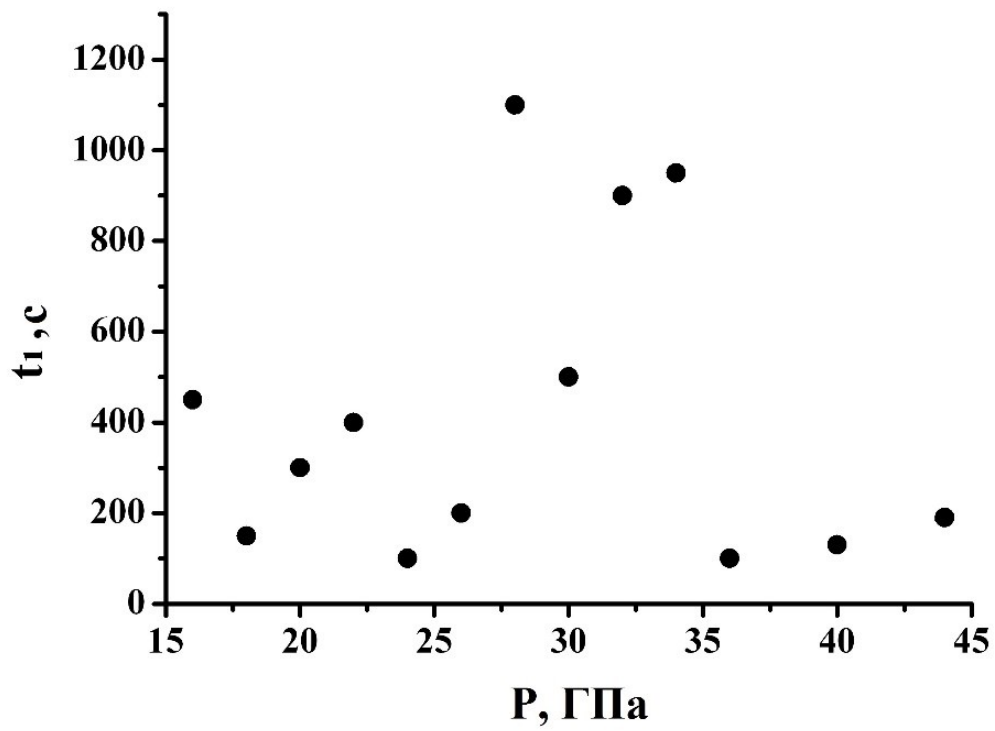


a)

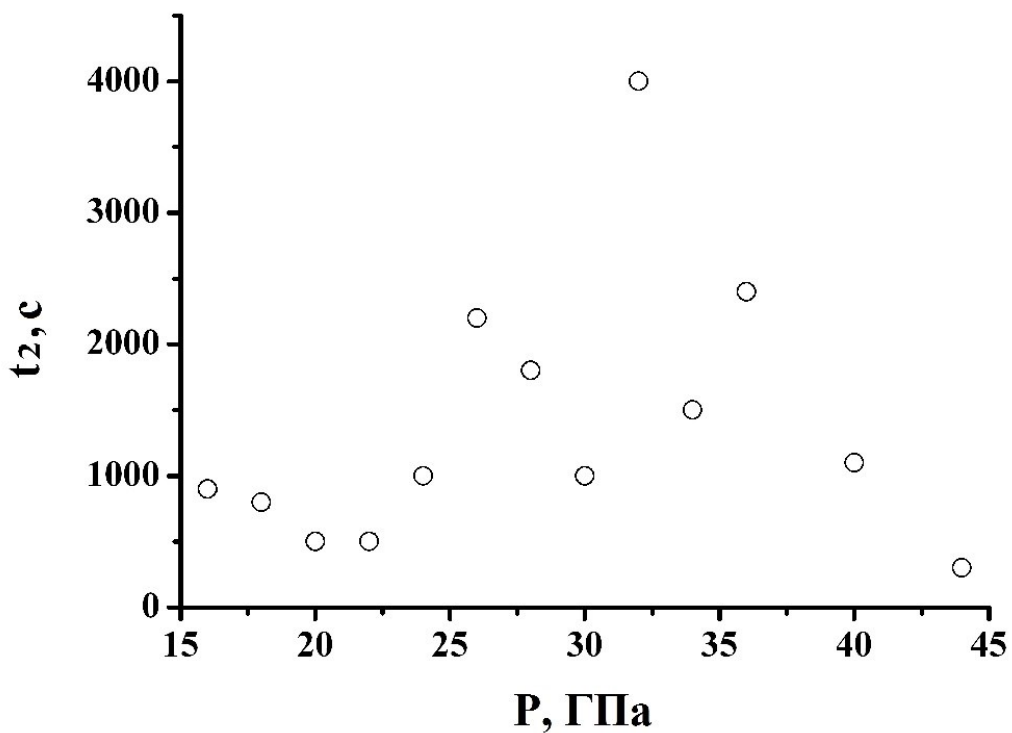


б)

Рисунок 4.11 – Барические зависимости времен релаксации t_1 (а) и t_2 (б) электросопротивления $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$.



а),



б)

Рисунок 4.12 – Барические зависимости времен релаксации t_1 (а) и t_2 (б) электросопротивления $Tm_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$.

Барические зависимости времен релаксации t_1 и t_2 для оксида $Tm_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$ в интервале 16 – 44 ГПа представлены на рисунке 4.12.

Для зависимости $t_1(P)$ в области давлений 16 – 26 ГПа значения t_1 меняются произвольно от 100 до 500 с, в промежутке 28 – 34 ГПа видно резкое увеличение значений до 1100 с, далее, свыше 36 ГПа значения резко уменьшаются (рисунок 4.12, а).

Область $P_T \sim 29 - 31$ ГПа, полученная для барических зависимостей электросопротивления, накладывается на область, где резко возрастают значения t_1 .

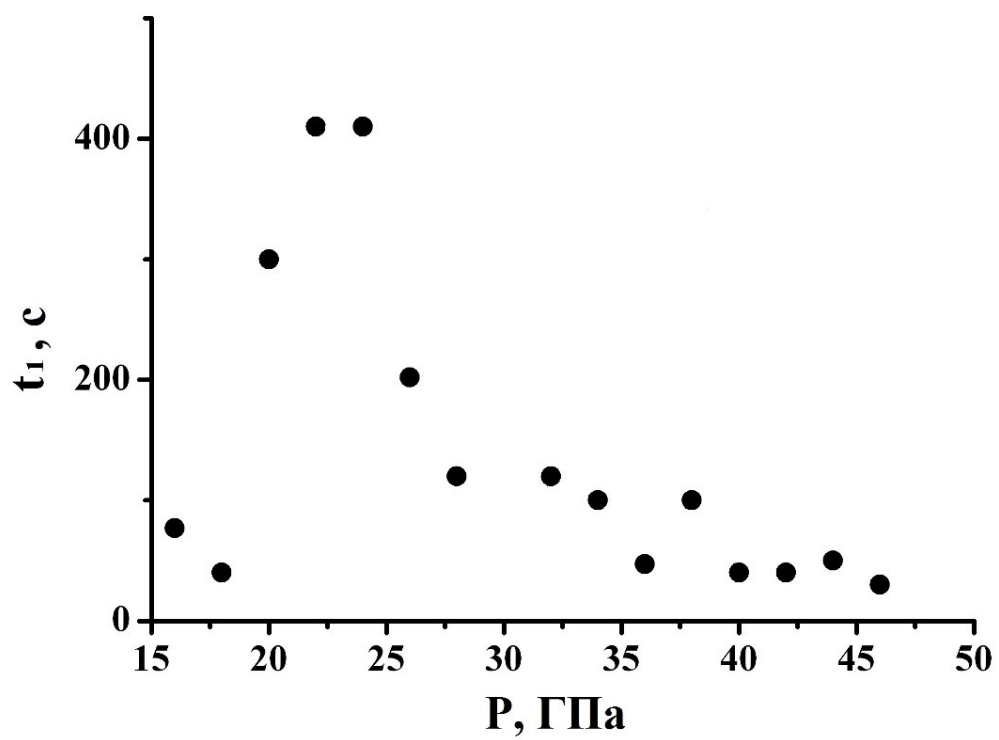
Значения t_2 в 2-3 раза превышают значения t_1 (рисунок 4.12, б). Резкие скачки значений t_2 от 1000 до 4000 с наблюдаются в области давлений 26 – 36 ГПа, которая шире области P_T .

Графики зависимостей $t_1(P)$ и $t_2(P)$ для соединения $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$ при давлениях от 16 до 46 ГПа представлены на рисунке 4.13.

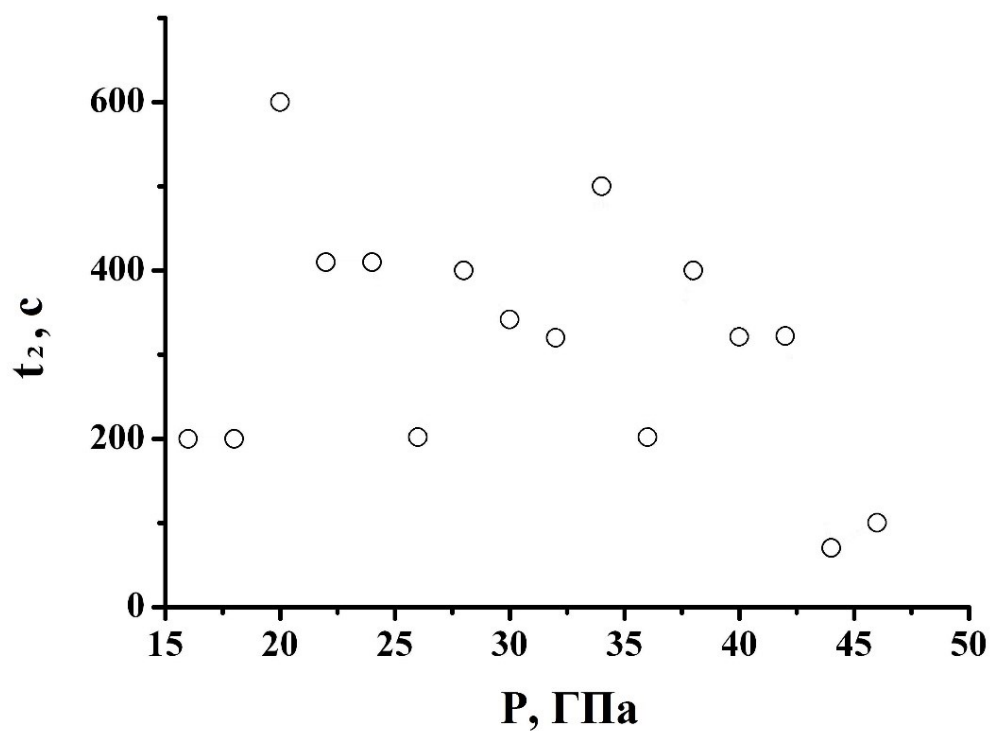
Видно, что в области давлений 20 – 24 ГПа наблюдается резкое увеличение значений времен релаксации t_1 (рисунок 4.13, а), а затем, после 26 ГПа – уменьшение, которое свыше 32 ГПа становится более плавным (рисунок 4.13, б).

Для кривой $t_2(P)$ наблюдается скачкообразное изменение значений времен релаксации в пределах 90 – 600 с, нельзя выделить какую-либо область давлений, где значения меняются особым образом.

Оценка барических зависимостей времен релаксации t_1 и t_2 для всего ряда соединений $LnCu_3V_4O_{12}$ ($Ln - Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$) показала, что в областях перехода P_T , в которых происходит смена барического коэффициента сопротивления, наблюдаются особенности на зависимостях времен релаксации t_1 и t_2 от давления, которые могут быть связаны с перестройкой электронной структуры образца, формированием и движением дефектов.



а),



б)

Рисунок 4.13 – Барические зависимости времен релаксации t_1 (а) и t_2 (б) электросопротивления $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$.

4.3 Температурные зависимости электросопротивления при фиксированных давлениях

Так как для некоторых представителей семейства перовситов $ACu_3C_4O_{12}$ были обнаружены переходы полупроводник-металл [7,37], для соединений $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$, $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ и $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$ при фиксированных давлениях проведены измерения электросопротивления в температурной области 80 – 300 К.

На рисунке 4.14 представлены температурные зависимости электросопротивления оксида $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$, полученные при давлениях 15 и 30 ГПа.

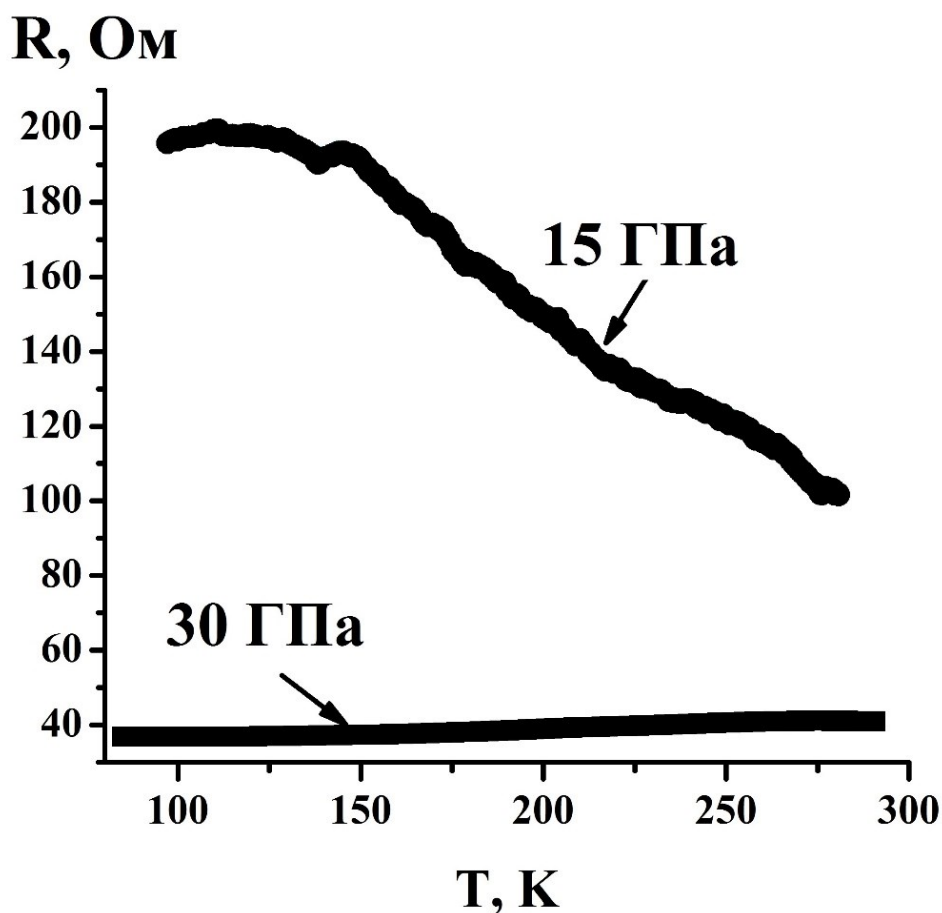


Рисунок 4.14 – Температурные зависимости электросопротивления при фиксированных значениях давления $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$.

С уменьшением температуры при давлении 15 ГПа наблюдается рост электросопротивления, похожий на поведение кривой $R(T)$ при атмосферном

давлении (рисунок 3.1). При 30 ГПа электросопротивление падает с уменьшением температуры. Таким образом, при переходе от области более низких значений давления через область R_T к более высоким значениям наблюдается смена характера проводимости, индуцированный давлением.

При снижении давления зависимость электросопротивления от температуры возвращается к первоначальному виду, что говорит об обратимости перехода. Данные опубликованы в работе [81].

При измерении температурных зависимостей электросопротивления при фиксированных значениях давления материала $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$, не обнаружили каких-либо значительных изменений характера проводимости. Так же как при атмосферном давлении наблюдается рост электросопротивления при уменьшении температуры. Для примера, на рисунке 4.15 представлена температурная зависимость электросопротивления, измеренная при давлении 30 ГПа.

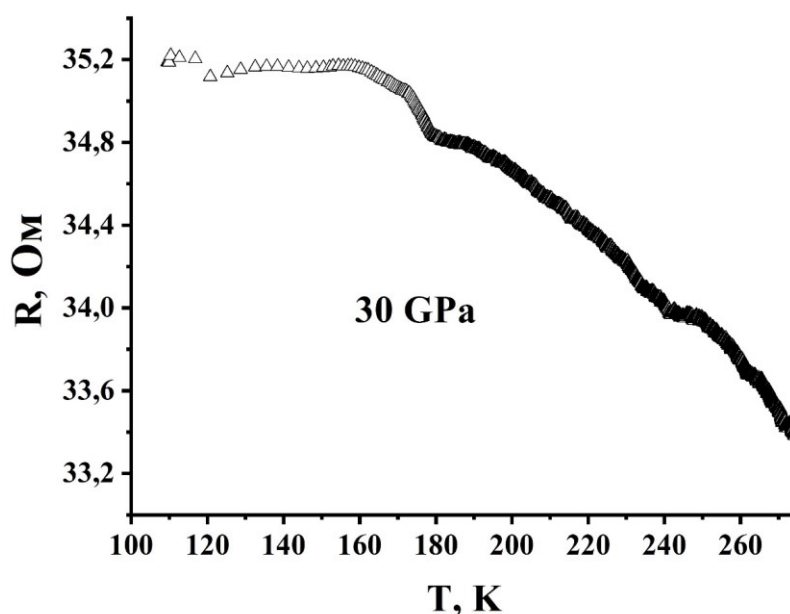


Рисунок 4.15 – Температурные зависимости электросопротивления при фиксированных значениях давления $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$.

В интервале температур 120 – 300 К исследованы температурные зависимости электросопротивления $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$ -оксида при

фиксированных значениях давления. При давлении 20 ГПа, также как при атмосферном давлении (рисунок 3.1), наблюдается рост электросопротивления с уменьшением температуры, а при 29 ГПа, наоборот, уменьшение (рисунок 4.16). При переходе от области низких значений давления через область R_T характер проводимости меняется. При разгрузке вид зависимости электросопротивления от температуры возвращается к исходному.

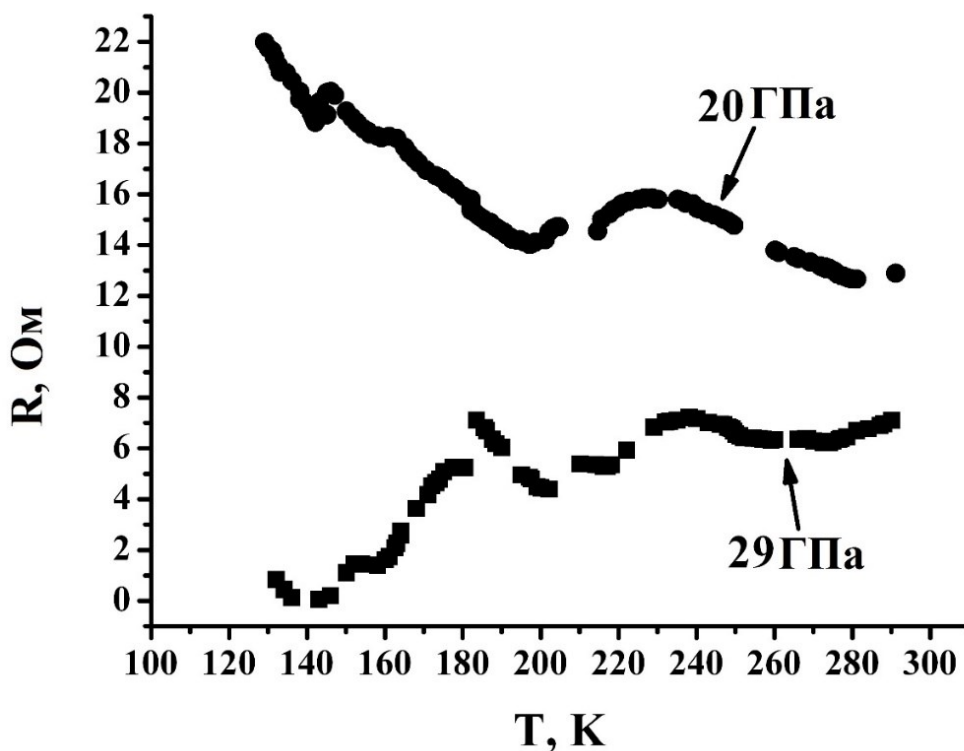


Рисунок 4.16 – Температурные зависимости электросопротивления при фиксированных значениях давления $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$.

Таким образом, в материалах $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ под действием давления наблюдается обратимая смена характера проводимости, в то время как для соединения $\text{Tb}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ изменений в поведении температурных зависимостей проводимости не обнаружено.

4.4 Барические зависимости магнитосопротивления в магнитных полях до 1 Тл

Магнитное поле может влиять на изменение физических свойств материалов не только благодаря воздействию на основные носители заряда, но и на имеющиеся в них дефекты [82]. С целью обнаружения данных эффектов на свойства оксидов $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{Ce, Gd, Tb, Dy, Er}$) проведены исследования электросопротивления в поперечных магнитных полях до 1 Тл при фиксированных давлениях. В результате, для каждого магнитного поля построены барические зависимости магнитосопротивления $\text{MR}(P)$.

На рисунке 4.17 представлены барические зависимости магнитосопротивления соединения $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, измеренные в полях 0.2 – 1 Т в интервале давлений 16 – 44 ГПа.

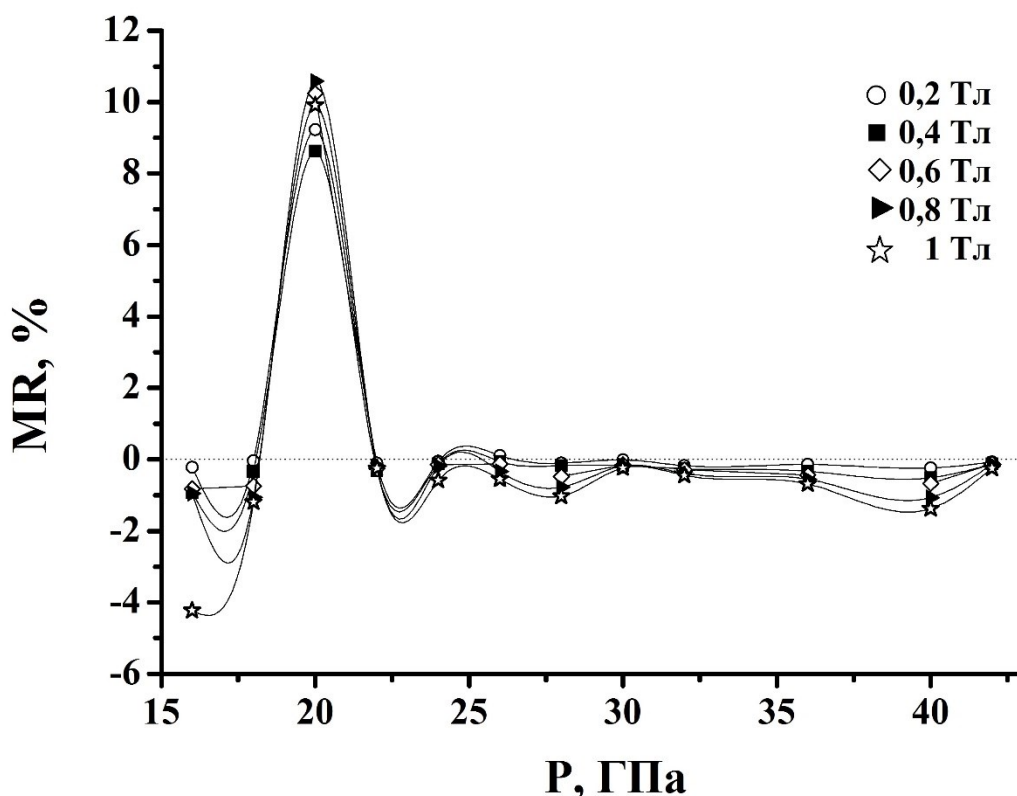


Рисунок 4.17 – Барические зависимости магнитосопротивления $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ в полях 0.2 – 1 Т.

В целом, значения MR находятся в отрицательной области и варьируются от десятых до 4%. Однако, наблюдается резкий скачок при давлении 20 ГПа, при котором MR положительно и составляет ~10%. Этот скачок находится в области P_T , определенной для барической зависимости электросопротивления в отсутствии магнитного поля.

На рисунке 4.18 представлена зависимость магнитосопротивления $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ от давления в магнитных полях с индукцией 0.2 – 1 Тл в барической области 16 -42 ГПа. До 26 ГПа значения магнитосопротивления находятся выше оси абсцисс и достигают 3.5% в поле 1 Тл (исключение – давление 18 ГПа в поле 0.2 Тл). Начиная от 30 ГПа значения MR переходят в отрицательную область и меняются слабо.

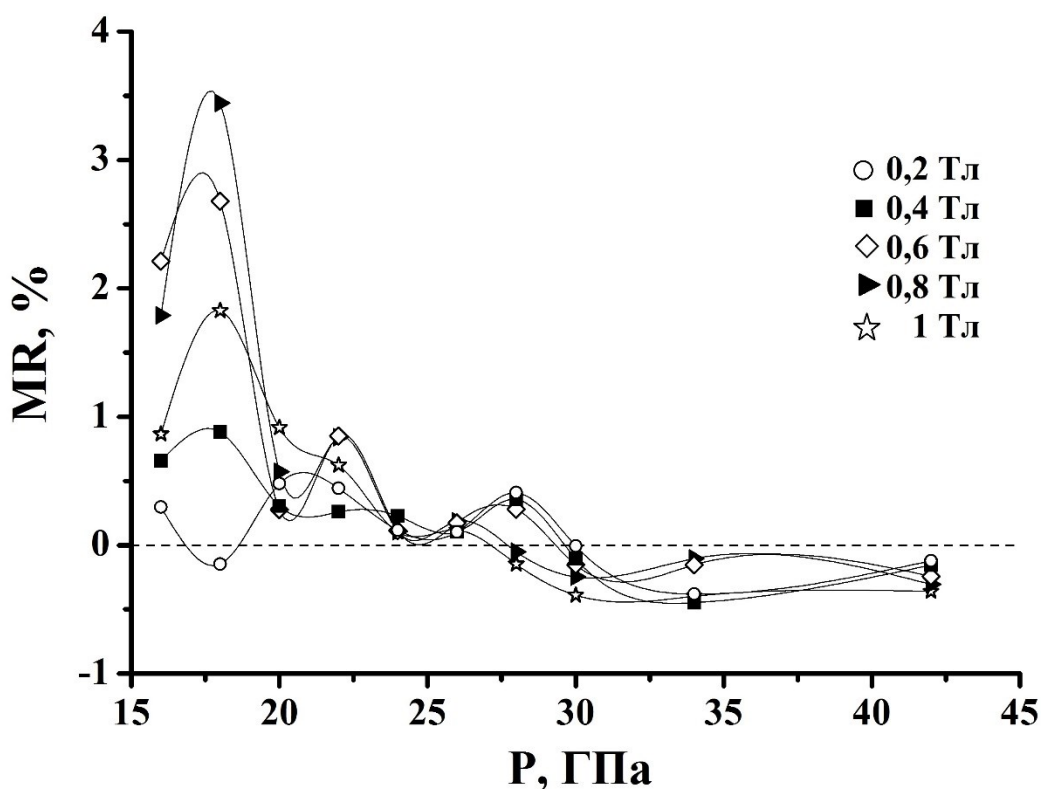


Рисунок 4.18 – Барические зависимости магнитосопротивления $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ в полях 0.2 – 1 Т.

В магнитных полях с индукцией от 0.2 до 1 Тл в интервале давлений 16 – 46 ГПа получены барические зависимости магнитосопротивления

соединения $Dy_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$ (рисунок 4.19). С ростом магнитного поля величина магнитосопротивления увеличивается. Значения MR – отрицательны, наблюдается скачок при 22 ГПа и достигает 3 % в поле 1 Тл. Свыше 32 ГПа значения уменьшаются до десятых процента.

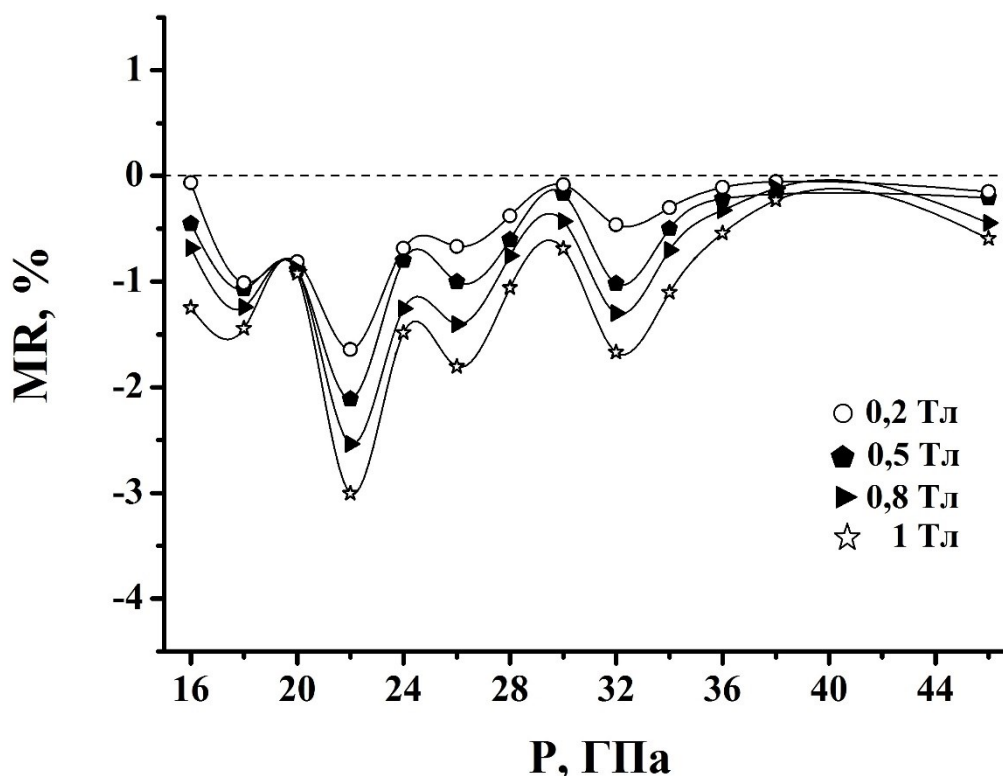


Рисунок 4.19 – Барические зависимости магнитосопротивления оксида $Dy_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$ в полях 0.2 – 1 Т.

Измерено магнитосопротивление соединения $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$ в области давлений 16 – 42 ГПа и в магнитных полях от 0.2 до 1 Тл (рисунок 4.20). При давлении 16 ГПа значения MR – положительны и достигают 5 %. При $P = 18$ ГПа значения отрицательны, в поле 1 Тл $MR \sim 40$ % (при последующих измерениях в данном поле значения остаются в отрицательной области).

При 20 ГПа в полях 0.2 – 0.8 Тл магнитосопротивление снова положительно, свыше 22 ГПа снова отрицательно и значения варьируются в области десятых долей процента. Таким образом, свыше 24 ГПа

магнитосопротивление стабилизируется и слабо меняется с увеличением давления.

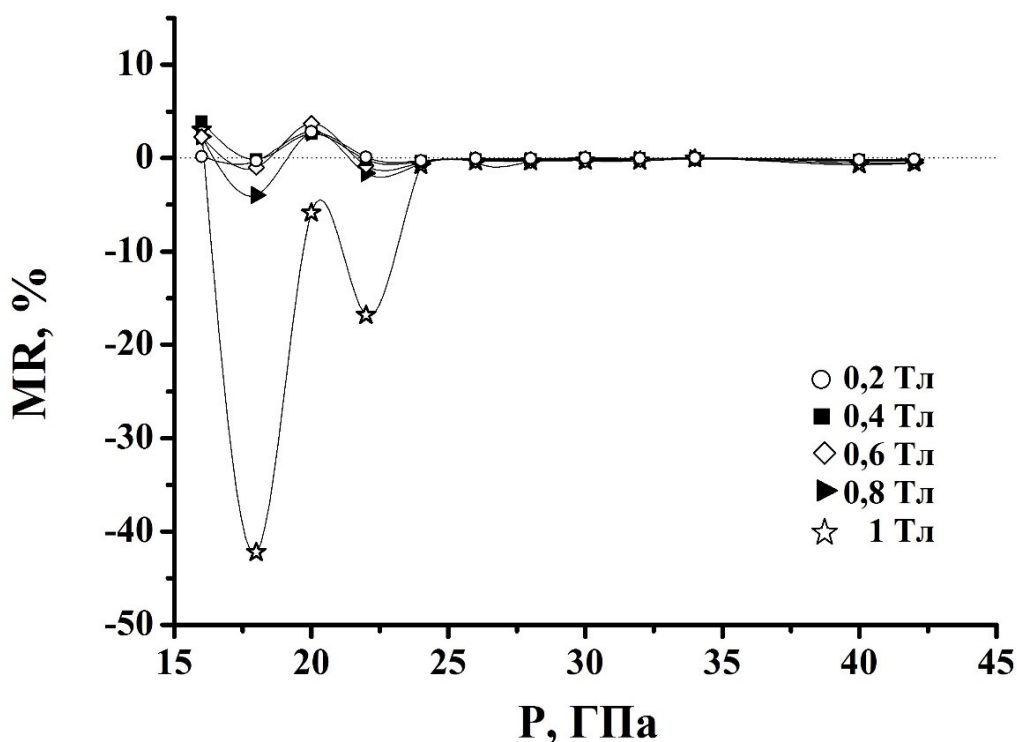


Рисунок 4.20 – Барические зависимости магнитосопротивления $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$ в полях 0.2 – 1 Т.

На рисунке 4.21 представлены барические зависимости магнитосопротивления $MR(P)$ для $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$ – оксида в поперечном магнитном поле в области (0.2 – 1) Тл при давлениях от 16 до 44 ГПа, значения MR отрицательны во всех случаях.

При увеличении индукции магнитного поля наблюдается рост значений MR , которые достигают 2 % при $B = 1$ Тл. В магнитном поле $B = 0.2$ Тл магнитосопротивление меняется слабо с ростом давления, для полей (0.4 – 1) Тл виден пик на зависимости $MR(P)$ при 22 ГПа, свыше 30 ГПа MR достигает минимальных значений и меняется слабо (это согласуется с поведением электросопротивления в барической области 28 – 31 ГПа в отсутствии магнитного поля).

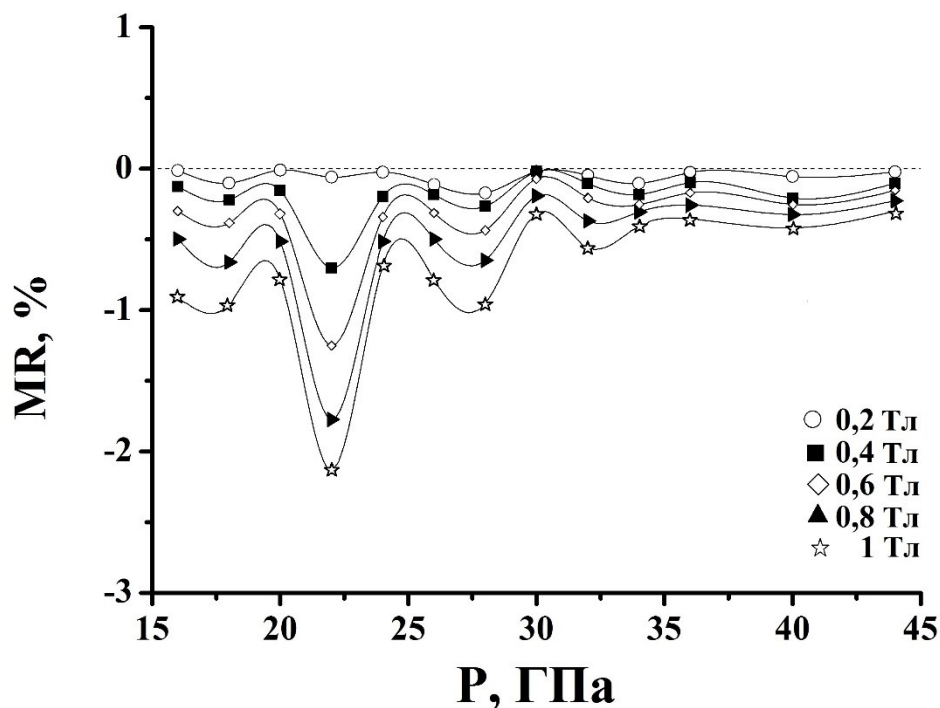


Рисунок 4.21 – Барические зависимости магнитосопротивления $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ в полях 0.2 – 1 Т.

Таким образом, для исследуемых в поперечном магнитном поле оксидов $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$) наблюдались особенности в поведении барических зависимостей магнитосопротивления в области перехода P_T .

Заключение по главе 4

Представлены результаты изучения барических и временных зависимостей электросопротивления оксидов $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$) при давлениях до 50 ГПа на постоянном токе, а также температурные зависимости электросопротивления в области 77 – 300 К для образцов $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Tb}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. Исследовано электросопротивление в магнитных полях до 1 Тл.

С увеличением давления для всех объектов исследования наблюдается уменьшение значений электросопротивления, кривую $R(P)$ можно разбить на два участка с разными значениями барических коэффициентов

сопротивления. Переход от одной области к другой происходит через область давлений P_T .

Временные зависимости электросопротивления при фиксированных давлениях в большинстве случаев могут быть аппроксимированы двумя экспонентами, с помощью которых находились значения времен релаксации электросопротивления и строились графики их зависимости от приложенного давления. Однако, для некоторых материалов не для всех давлений удалось получить аппроксимации кривых $R(t)$, например, для $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$, данные точки не учитывались на кривых $t(P)$.

Для зависимостей $t_1(P)$ и $t_2(P)$ наблюдается уменьшение значений времен релаксации с увеличением давления, исключение составили графики $t_2(P)$ для образцов $Dy_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$ и $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$, где наблюдается колебания значения времени в определенной области.

Обнаружена обратимая индуцированная давлением смена проводимости в соединениях $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$, $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ и $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$.

Для оксидов $LnCu_3V_4O_{12}$ ($Ln - Ce, Gd, Tb, Dy, Er$) обнаружено отрицательное магнитосопротивление. Для материалов с церием и диспрозием на всей барической области, а для соединений с гадолинием, тербием и эрбием – выше давления перехода P_T . Такое поведение магнитосопротивления может быть связано с изменением дефектности данных оксидов в поперечном магнитном поле.

Глава 5. Влияние замещения катиона Ln на структуру и электрические свойства соединений $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm)

Для группы соединений $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm) в области давлений 16 – 48 ГПа проведен анализ влияния замещения катиона Ln на структуру и электрические свойства (барические и временные зависимости электросопротивления, зависимости времен релаксации от давления, температурные зависимости электросопротивления при фиксированных давлениях).

По данным работ [57,60,61,83] и таблицы 2.2, представленной в главе 2, построены зависимости параметров решетки соединений $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln – La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) от зарядового числа редкоземельного элемента Ln. Как видно из рисунка 5.1, с увеличением порядкового номера катиона Ln значения параметра решетки уменьшаются, таким образом проявляется эффект лантаноидного сжатия (с ростом Z уменьшается ионный радиус лантаноида).

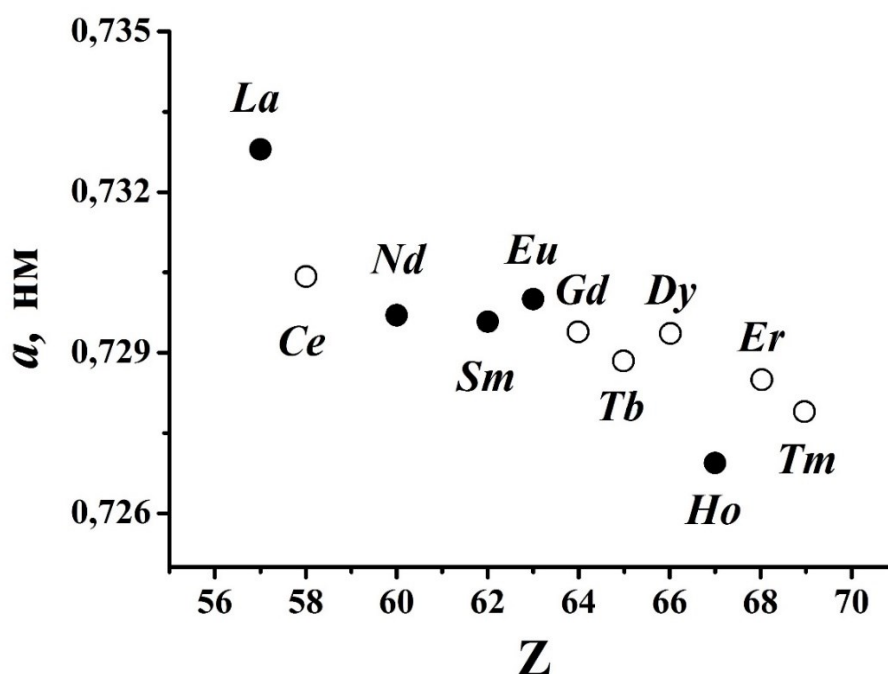


Рисунок 5.1 Зависимость параметра решетки a от зарядового числа Z катиона Ln (закрашенные круги – значения, представленные в работах [57,60,61,83], не закрашенные круги – данные таблицы 2).

На рисунке 5.2 представлены зависимости значений длин связи V-O (а) и углов связи VOV (б) от ионного радиуса элемента Ln. Видно, что с увеличением ионного радиуса увеличивается расстояние V-O, а угол связи, наоборот, уменьшается. Похожее поведение структуры описано авторами работы [6] для оксидов $RCu_3Mn_4O_{12}$, в которых обнаружилась корреляция изменения магнитных свойств и замещения катиона R (снижение температуры Кюри с увеличением ионного радиуса редкоземельного элемента).

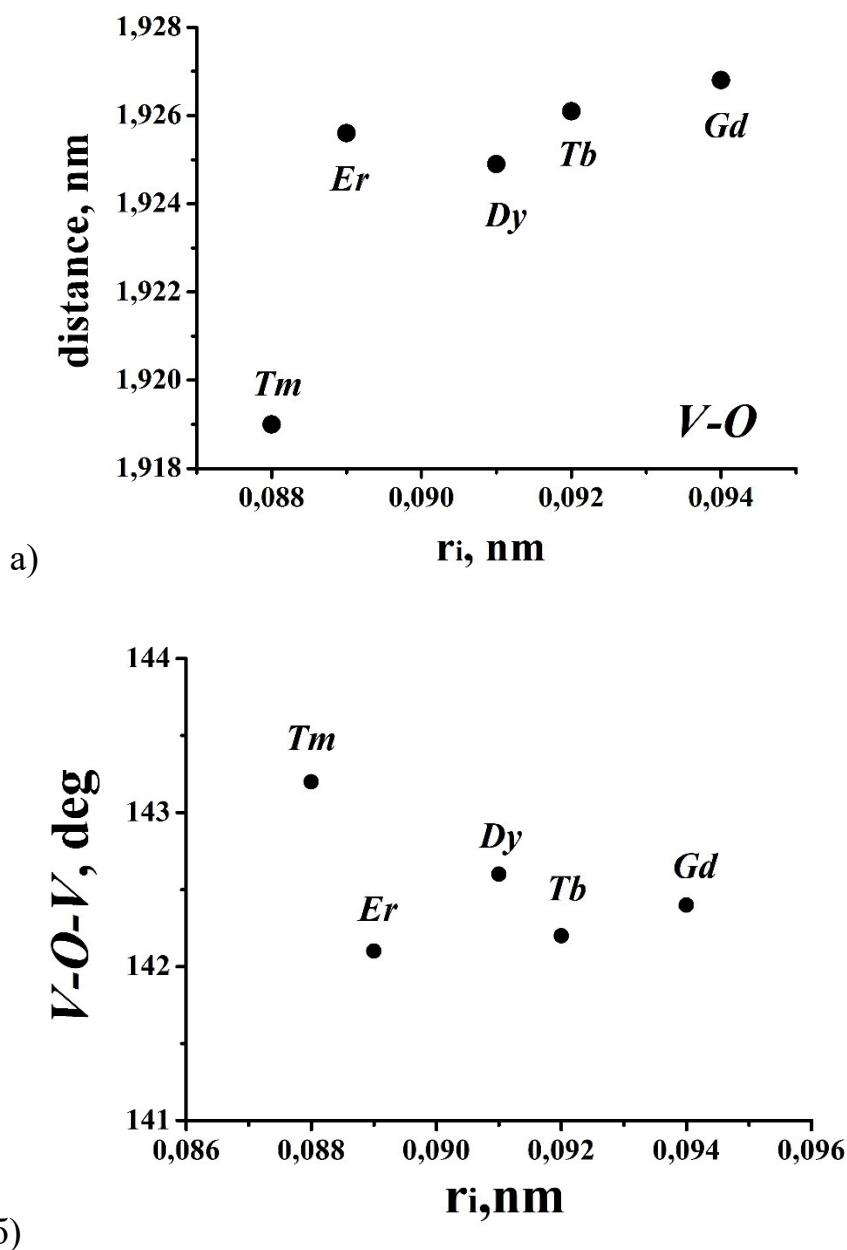


Рисунок 5.2 – Зависимости значений длин связи V-O (а) и углов связи VOV (б) от ионного радиуса элемента Ln.

Сравнение барических зависимостей электросопротивления при замещении элемента Ln показал, что в ряду Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Ce с ростом порядкового номера элемента уменьшается ионный радиус, а интервал давлений заметного изменения в поведении барических зависимостей электросопротивления образцов $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$, $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$, $Dy_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$, $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$, $Tm_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$, $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$ смещается в сторону больших давлений (рисунок 5.3), т.к. давление относительно сильнее уменьшает радиус более крупного атома (ионные радиусы взяты из работы Шеннона) [57,60,61,83,84]. Отклонение для материала с Ce связаны скорее всего с тем, что наряду с преобладающим состоянием Ce^{4+} ($R_i=0.087$ нм) возможно наличие ионов Ce^{3+} ($R_i=0.101$ нм).

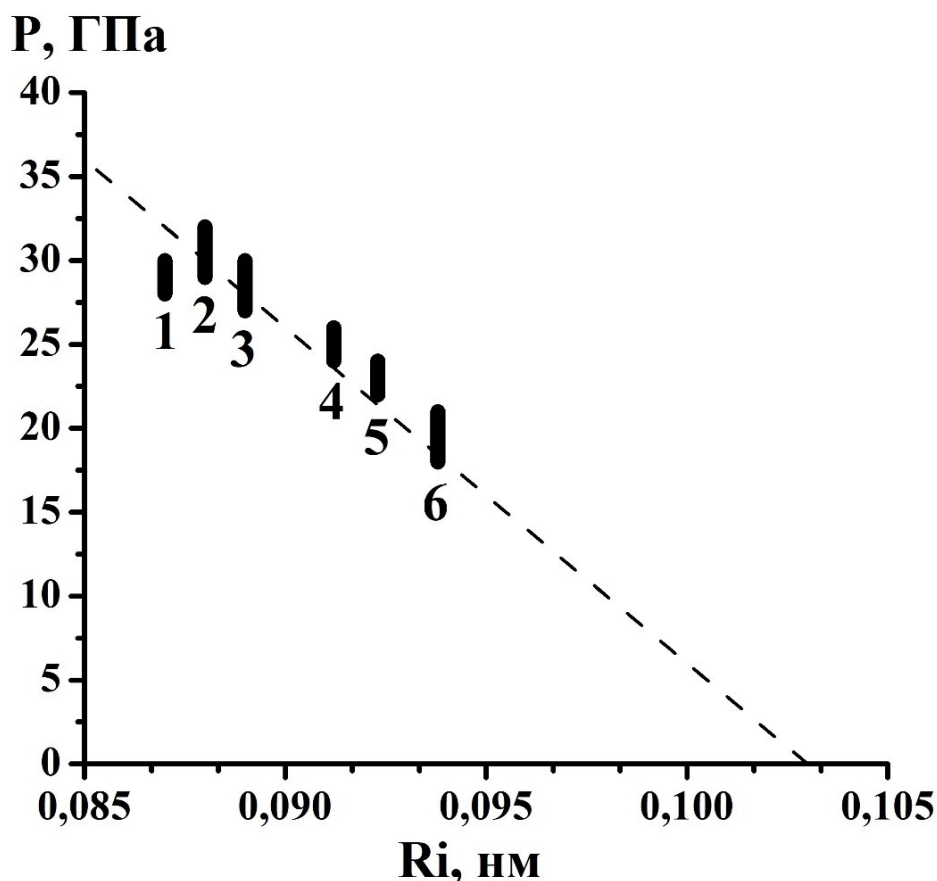


Рисунок 5.3 - Области давлений, в которых наблюдаются изменения в поведении электросопротивления соединений $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$ (1), $Tm_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$ (2), $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$ (3), $Dy_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$ (4), $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ (5), $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ (6) в зависимости от радиуса редкоземельного иона.

Проявляющийся при высоких давлениях эффект химического сжатия свидетельствует о том, что решетку при высоких давлениях могут удерживать атомы редкоземельного элемента. При увеличении давления деформируются октаэдры VO_6 , что приводит к изменениям в поведении электросопротивления (переход от одного типа зависимости сопротивления от давления к другому, описываемыми, например, экспоненциальными функциями с разными показателями).

В работе [74] говорится о том, что в соединениях $ACu_3V_4O_{12}$ роль атомов щелочно-земельных и редкоземельных металлов А, сводится к изменению параметров решетки при изовалентном замещении, и основные особенности электронных состояний и магнитных взаимодействий для группы родственных изоструктурных пероскотоподобных фаз $ACu_3V_4O_{12}$, где А — щелочно-земельные и редкоземельные металлы, определяются прежде всего состояниями подрешеток V и Cu и их взаимодействиями с подрешеткой O. Роль атомов А сводится к изменению параметров решетки $ACu_3V_4O_{12}$, и, таким образом, эти атомы могут влиять лишь на особенности распределения прифермиевских состояний и величины магнитных моментов атомов в этих фазах.

Внешнее давление приводит к уменьшению расстояний между атомами, октаэдры VO_6 начинают деформироваться, при этом состав и эффективные радиусы ионов остаются неизменными. Для соединений $ACu_3V_4O_{12}$ со структурой перовскита при воздействии внешнего давления характерны увеличение угла связи В–О–В и рост ширины зоны носителей заряда, величина которой пропорциональна $\cos 2\varphi$ [85].

В ряду оксидов $LnCu_3V_4O_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm) угол связи V–O–V может расти (в исследуемых соединениях при атмосферном давлении $\varphi \sim 142^\circ - 143^\circ$), приближаясь к 180° , увеличивается ширина зоны проводимости, уменьшается электросопротивление. Так как с увеличением давления барические области быстрого падения электросопротивления

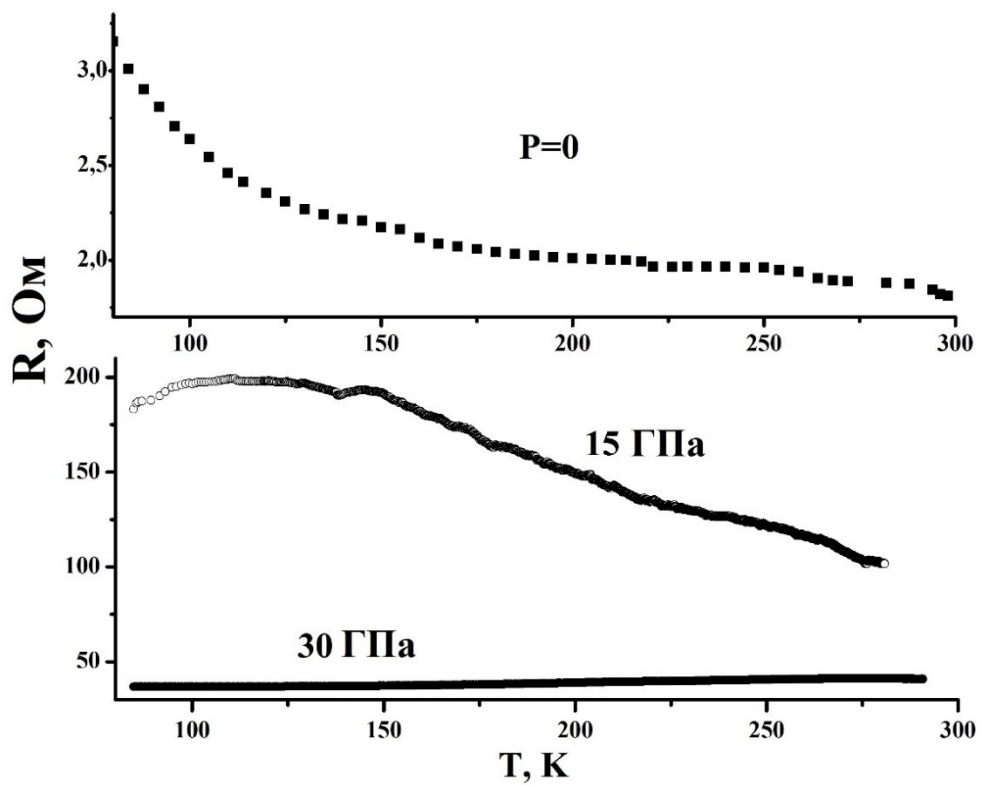
смещаются в сторону больших давлений с уменьшением ионного радиуса элемента Ln (рисунок 5.3), эффекты, связанные с особенностями изменения электронной структуры, в зависимости от сорта атомов Ln, занимающих соответствующие позиции в структуре перовскита, также могут быть причиной уширения зоны носителей заряда и притока электронов в зону проводимости.

Таким образом, при увеличении внешнего давления деформирование октаэдров VO_6 и появление дополнительных электронных носителей приводят к изменениям в поведении электросопротивления: быстрое падение сопротивления с ростом давления может быть связано, в основном, с увеличением угла V–O–V-связи и эффектами, вызванными особенностями электронной структуры. При этом переход от одного типа зависимости сопротивления от давления к другому, каждый из которых можно описать, например, экспоненциальными функциями с разными показателями, может быть обусловлен обратимыми изменениями кристаллической структуры.

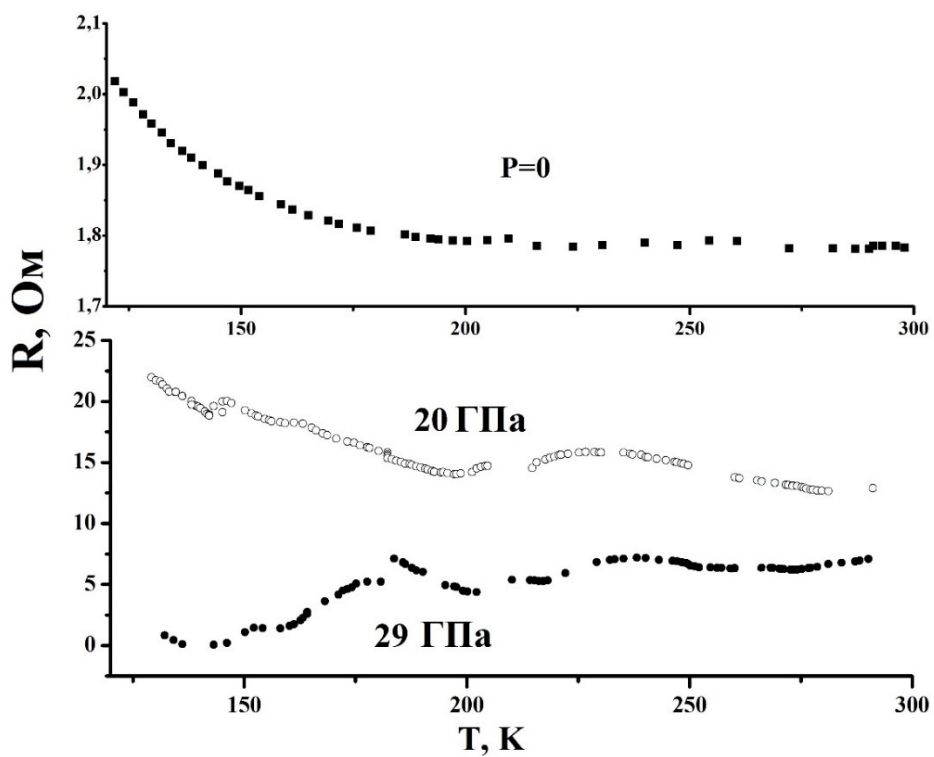
Для материала $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$ проведены рентгенографические исследования структуры при фиксированном давлении 27.8 ГПа. Обнаружено, что сохраняется кубическая структура кристаллической решетки, при этом увеличиваются объем решетки, примерно на 7 %, и значения углов связи. Данные измерения проводили в университете города Байрот, Германия.

На рисунке 5.4 представлены изображения температурных зависимостей электрического сопротивления при различных значениях приложенного давления для образцов $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ (а) и $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$. При атмосферном давлении данные соединения проявляют активность активационного типа.

При увеличении давления свыше области P_T зависимости приобретают металлоподобный характер, наблюдается рост электросопротивления с увеличением температуры. При снятии нагрузки и переходе через область P_T , зависимость $R(T)$ возвращается к активационному типу. Для материала $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ не наблюдалось смены типа проводимости с увеличением приложенного давления.



a)



б)

Рисунок 5.4 – Температурные зависимости электросопротивления при фиксированных давлениях и при нулевом атмосферном давлении оксидов $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ (а) и $Er_{0.73}Cu_3V_4O_{12}$ (б).

На рисунке 5.5 нанесены области давлений, в которых наблюдаются изменения в поведении электрических свойств соединений $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (1), $\text{Tm}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (2), $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (3), $\text{Dy}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (4), $\text{Tb}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (5), $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (6) в зависимости от радиуса редкоземельного иона для: электросопротивления (а), времени релаксации t_1 (б), времени релаксации t_2 (в). При сравнении рисунков 5.5 (а), 5.5 (б) и 5.5 (в) видно, что графики имеют похожий вид, но для времен релаксации t_1 и t_2 области P_T шире и смещены относительно областей для электросопротивления. Для материалов $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Dy}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ не наблюдалось какой-либо зависимости времени релаксации t_2 от давления.

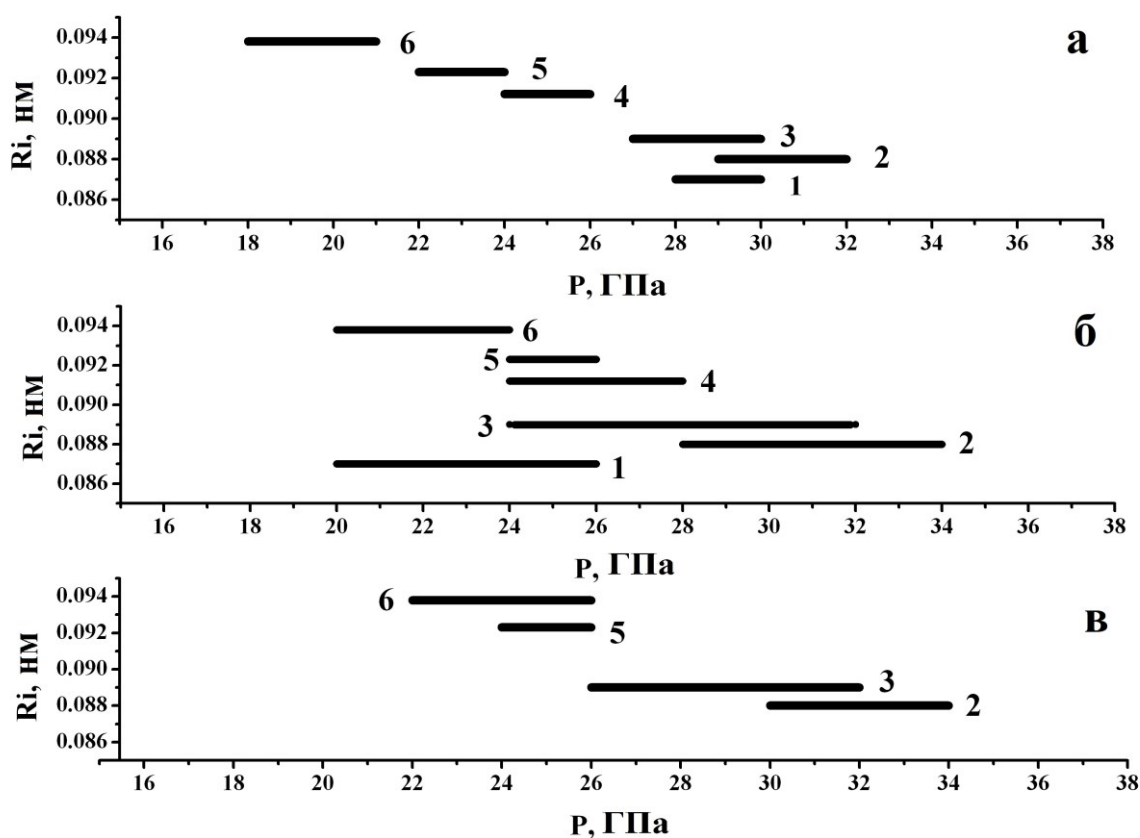


Рисунок 5.5 - Области давлений в которых наблюдаются изменения в поведении электрических свойств (а – электросопротивления, б – времени релаксации t_1 , в – времени релаксации t_2) соединений $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (1), $\text{Tm}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (2), $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (3), $\text{Dy}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (4), $\text{Tb}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (5), $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (6) в зависимости от радиуса редкоземельного иона.

Заклучение по главе 5

Проведено сравнение результатов исследований структуры и электрических свойств оксидов $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (Ln – Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm) в зависимости от катиона в позиции Ln.

Обнаружено, что с ростом порядкового номера элемента Ln наблюдается уменьшение параметра решетки и расстояние V–O. В ряду Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Ce с увеличением ионного радиуса элемента наблюдается смещение барических областей P_T , в которых происходит значительное изменение электрических свойств, в сторону более низких давлений. Таким образом, может проявляться эффект химического сжатия.

С ростом давления увеличивается угол связи V–O–V, а расстояния между атомами уменьшаются, что приводит к увеличению зоны проводимости и, как следствие, падению электросопротивления.

Анализ полученных и литературных данных позволил предположить, что атомы редкоземельных элементов Ln удерживают каркас решетки при высоких давлениях, в то время как на электрические свойства влияют состояния подрешеток ванадия и меди, а также их взаимодействие с подрешеткой кислорода.

Основные результаты и выводы

В заключении приведены основные выводы о результатах исследования электрических свойств оксидов $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm}$) в областях температур 10 – 300 К и давлений до 50 ГПа в постоянных и переменных электрических полях:

1) во всех изученных оксидах барические зависимости электросопротивления имеют две области, характеризующиеся разными барическими коэффициентами сопротивления. Это может быть связано с общими особенностями поведения кристаллической решетки, скорее всего - деформацией октаэдров VO_6 ;

2) установлено, что с возрастанием порядкового номера (и уменьшением ионного радиуса) лантаноида давление перехода в новое состояние увеличивается (эффект химического сжатия), что свидетельствует о том, что основной вклад в проводимость вносят электронные состояния подрешеток ванадия и меди и их взаимодействия с подрешеткой кислорода;

3) в оксидах $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Er}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ в интервале температур 77 – 300 К обнаружен индуцированный давлением обратимый переход от области, в которой электросопротивление возрастает с уменьшением температуры к области с металлоподобным характером проводимости.

4) для всех соединений в изученной области давлений наблюдается взаимосвязь в поведении барических зависимостей времен релаксации, электро- и магнитосопротивления и других электрических характеристик, которая наиболее ярко выражена в областях, превышающих давления перехода.

5) при давлениях выше 30 ГПа в полях с индукцией до 1 Тл для оксидов $\text{LnCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} - \text{Ce, Gd, Tb, Dy}$ и Er) магнитосопротивление отрицательно и невелико по модулю, что может говорить о преобразовании электронной структуры и изменении дефектности соединений под действием высоких давлений, например, с появлением и последующим движением дислокаций.

Список литературы

1. Ovsyannikov S. V. et al. Structural and Magnetic Transitions in $\text{CaCo}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ Perovskite at Extreme Conditions / S.V. Ovsyannikov, E. Bykova, A. Pakhomova, D.P. Kozlenko [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 56, № 11. – P. 6251–6263.
2. Shimakawa Y. A-site magnetism in A-site-ordered perovskite-structure oxides. / Y. Shimakawa, T. Saito // *Phys. Status Solidi Basic Res.* – 2012. – Vol. 249, № 3. – P. 423–434.
3. Васильев А.Н. Новые функциональные материалы $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. / А.Н. Васильев, О.С. Волкова (Обзор) // *ФНТ.* – 2007. – Т.33, №11. – С.1181–1205.
4. Kawrani S. From Synthesis to Applications: Copper Calcium Titanate (CCTO) and its Magnetic and Photocatalytic Properties / S. Kawrani, M. Boulos, D. Cornu and M. Bechelany // *ChemistryOpen.* – 2019. – Vol.8. – P. 922–950.
5. Singh L. Progress in the growth of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and related functional dielectric perovskites. / L. Singh, U.S. Rai, K.D. Mandal, N.B. Singh // *Prog. Cryst. Growth Charact.* – 2014. – Vol. 60, № 2. – P. 15–62.
6. Sánchez-Benítez J. Enhancement of the curie temperature along the perovskite series $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ driven by chemical pressure of R^{3+} Cations (R = Rare Earths) / J. Sánchez-Benítez, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, A. de Andres, M.T. Fernández-Díaz // *Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 49, № 12. – P. 5679–5685.
7. Control of Bond-Strain-Induced Electronic Phase Transitions in Iron Perovskites. / I. Yamada, H. Etani, K. Tsuchida, S. Marukawa [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52, № 23. – P. 13751–13761.
8. Two-Step Suppression of Charge Disproportionation in $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ under High Pressure / T. Kawakami, Y. Sekiya, A. Mimura, K. Kobayashi [et al.] // *J. Phys. Soc. Japan.* – 2016. – Vol. 85, № 3. – P.1–6.

9. Карпасюк В.К. Особенности построения датчиков магнитного поля на основе эффекта колоссального магнитосопротивления / В.К. Карпасюк, А.М. Смирнов, А.Г. Баделин // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2015. – Т.32, № 4. – С.291–297.
10. Безносиков Б.В., Иерархия перовскитоподобных кристаллов (Обзор) / Б.В. Безносиков, К.С. Александров // ФТТ. – 1997. – Т. 39, № 5. – С. 785–808.
11. Glazer A.M. Simple ways of determining perovskite structures. / A.M. Glazer // Acta Crystallogr. Sect. A. – 1975. – Vol. 31, № 6. – P. 756–762.
12. Liang K.-C. Structural and optical studies of high dielectric constant $(\text{Na}_{0.5}\text{A}_{0.5})\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (A = La and Bi). / K-C Liang, H L Liu, H D Yang, W N Mei, D C Ling // J. Phys. Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20, № 27. – P. 275238.
13. Subramanian M.A. $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy. / M.A. Subramanian, A.W. Sleight // Solid State Sci. – 2002. – Vol. 4. – P. 347–351.
14. Synthesis, structure, and physical properties of a -site ordered perovskites $\text{ACu}_3\text{Co}_4\text{O}_{12}$ (A = Ca and Y). / I. Yamada, S. Ishiwata, I. Terasaki, M. Azuma // Chem. Mater. – 2010. – Vol. 22, № 18. – P. 5328–5332.
15. Kadyrova N.I. High-pressure/high-temperature synthesis, crystal structure, and electrical properties of $\text{CaCu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{V}_4\text{O}_{12}$ / N.I. Kadyrova, Yu.G. Zainulin, A.P. Tyutyunnik, N.V. Mel'nikova, **I.S. Ustinova** // Inorg. Mater. – 2011. – Vol. 47, № 12. – P. 1396–1401.
16. Shimakawa Y. Crystal and magnetic structures of $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ and $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$: distinct charge transitions of unusual high valence Fe / Y. Shimakawa // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 48, № 50. – P. 504006.
17. Wang K.F. Multiferroicity: The coupling between magnetic and polarization orders / K.F. Wang, J.M. Liu, Z.F. Ren // Adv. Phys. – 2009. – Vol. 58, №

- 4.– P. 321–448.
18. Shiraki H. Metallic Behavior in A -Site-Ordered Perovskites $ACu_3V_4O_{12}$ with $A = Na^+, Ca^{2+},$ and Y^{3+} / H. Shiraki, T. Saito, M. Azuma, Y. Shimakawa // J. Phys. Soc. Japan. – 2008. – Vol. 77, № 6. – P. 064705.
 19. Shimakawa Y. A-site-ordered perovskites with intriguing physical properties. / Y. Shimakawa // Inorg. Chem. – 2008. – Vol. 47, № 19. – P. 8562–8570.
 20. Subramanian M.A. High Dielectric Constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ Phases. / M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight // J. Solid State Chem. – 2000. – Vol. 151, № 2. – P. 323–325.
 21. $AgCu_3V_4O_{12}$: A novel perovskite containing mixed-valence silver ions. / Y. Akizuki, I. Yamada, K. Fujita, H. Akamatsu [et al.] // Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 52, № 24. – P.13824–13826.
 22. A-site-ordered perovskite $MnCu_3V_4O_{12}$ with a 12-coordinated manganese(II). / Y. Akizuki, I. Yamada, K. Fujita, N. Nishiyama [et al.] // Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 52, № 19. – P.11538–11543.
 23. Rattling in the Quadruple Perovskite $CuCu_3V_4O_{12}$. / Y. Akizuki, I. Yamada, K. Fujita, K. Taga [et al.] // Angew. Chemie - Int. Ed. – 2015. – Vol. 54, №37. – P.10870–10874.
 24. Saito T. Material design and high-pressure synthesis of novel A -site-ordered perovskites $AMn_3Al_4O_{12}$ ($A = Y, Yb,$ and Dy) with Square-Planar-Coordinated Mn^{3+} / T. Saito, T. Tohyama, P.M. Woodward, Y. Shimakawa // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2011. – Vol.84, № 7. – P.802–806.
 25. High-pressure preparation and characterization of new metastable oxides: the case of $NdCu_3Mn_3MO_{12}$ ($M = Fe, Cr$) / J. Sánchez-Benítez, P. Kayser, M. J. Martínez-Lope, C. de la Calle [et al.] // J. Phys. Conf. Ser. – 2011. – Vol.325, № 1. – P.012002.

26. Chen W.T. et al. A half-metallic A- and B-site-ordered quadruple perovskite oxide $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ with large magnetization and a high transition temperature / W. Chen, M. Mizumaki, H. Seki, M.S. Senn [et al.] // *Nat. Commun.* – 2014. – Vol. 5. – P. 3909.
27. Ferromagnetic cuprates $\text{CaCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$ with A-site ordered perovskite structure / H. Shiraki, T. Saito, T. Yamada, M. Tsujimoto [et al.]// *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2007. – Vol.76, № 14. – P.4–7.
28. Enhanced magnetoresistance in $\text{CaCu}_3(\text{Mn}_{4-x}\text{Re}_x)\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1, 0.2$) complex perovskites prepared at moderate pressures / R. Ben Hassine, J. Sánchez-Benítez, J.A. Alonso, W. Cherif [et al.] // *J. Alloys Compd.* Elsevier Ltd, – 2017. – Vol. 696. – P.73–78.
29. Temperature-induced A-B intersite charge transfer in an A-site-ordered $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ perovskite / Y. W. Long, N. Hayashi, T. Saito, M. Azuma [et al.] // *Nature.* – 2009. – Vol. 458, № 7234. – P.60–63.
30. Shimakawa Y. Order-disorder transition involving the A-site cations in $\text{Ln}^{3+}\text{Mn}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ perovskites / Y. Shimakawa, S. Zhang, T. Saito, M.W. Lufaso, P.M. Woodward // *Inorg. Chem.* – 2014. – Vol.53, № 1. – P. 594–599.
31. Evidence for power-low frequencydependence of intrinsic dielectric response in the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / A. Tselev, C. M. Brooks, S.M. Anlage, H. Zheng [et al.] // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2004. – Vol.70, № 14. – P.1–8.
32. Structural and electronic transformations in quadruple iron perovskite $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ / I. Yamada, K. Shiro, N. Hayashi, S. Kawaguchi [et al.] // *J. Asian Ceram. Soc. Taibah University.* – 2017. – Vol.5, № 2. – P.169–175.
33. Intermetallic charge transfer in A-site-ordered double perovskite $\text{BiCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ / Y. Long, T. Saito, T. Tohyama, K. Oka [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2009. – Vol. 48, № 17. – P. 8489–8492.

34. Long Y. Intermetallic charge transfer between A-site Cu and B-site Fe in A-site-ordered double perovskites / Y. Long, Y. Shimakawa // *New J. Phys.* – 2010. – Vol. 12. – P. 06302
35. Direct observation of the ferrimagnetic coupling of A-site Cu and B-site Fe spins in charge-disproportionated $\text{CaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ / M. Mizumaki, W. T. Chen, T. Saito, I. Yamada [et al.] // *Phys. Rev. B* – 2011. – Vol.84, № 9. – P. 094418.
36. Suppression of intersite charge transfer in charge-disproportionated perovskite $\text{YCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ / H. Etani, I. Yamada, K. Ohgushi, N. Hayashi [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – P.6100–6106.
37. Pressure-induced intersite charge transfer in $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ / T. Kawakami, A. Mimura, M. Ishii, Y. Watanabe [et al.] // *J. Phys. Soc. Japan.* – 2019. – Vol.88, № 6. – P. 1–5.
38. Enhanced magnetoresistance in the complex perovskite $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ / J. A. Alonso, J. Sánchez-Benítez, A. De Andre's, M. J. Martínez-Lope [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 83, № 13. – P. 2623–2625.
39. Лобановский Л. Магниторезистивный эффект в перовскитоподобных оксидах $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (R-редкоземельный ион, Th) / Л.С. Лобановский, И.О. Троянчук, С.В. Труханов, С.Н. Пастушонок, В.И. Павлов // *Журнал технической физики.* – 2003. – Vol. 73, № 9. – P. 78–83.
40. Sánchez-Benítez J. et al. Preparation under high pressures and neutron diffraction study of new ferromagnetic $\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (R = Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb) perovskites / J. Sánchez-Benítez, J. A. Alonso, H. Falcón, M.J. Martínez-Lope [et al.] // *J. Phys. Condens. Matter.* IOP Publishing. – 2005. – Vol. 17, № 40. – P. S3063–S3068.
41. Preparation, Crystal Structure and Magnetotransport Properties of the New $\text{CdCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ Perovskite: A Comparison with Density Functional Theory Calculations / J. Sánchez-Benítez, P. Kayser, A. Morales-García, M.J. Martínez-Lope [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – P. 9652–

- 9658.
42. Zeng Z. Large Low-Field Magnetoresistance in Perovskite-type $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ without Double Exchange. / Z. Zeng, M. Greenblatt, M. A. Subramanian, M. Croft // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, – 1999. – Vol.82. – P.3164–3167.
 43. A first-principles study of the different magnetoresistance mechanisms in $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ and $\text{LaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ / X. Liu, H. Xiang, P. Cai, X. Hao [et al.] // *J. Mater. Chem.* The Royal Society of Chemistry, – 2006. – Vol. 16. – P. 4243–4248.
 44. Li J. Structure and electrical response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. ceramics: Effect of heat treatments at the high vacuum / J. Lia, T. Xua, S. Lia, H. Jina, W. Li // *J. Alloys Compd.* – 2010. – Vol. 506, № 1. – P.L1–L4.
 45. Кадырова Н.И. Влияние высоких давлений и температур на структуру и свойства $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. / Н.И. Кадырова, Н.В. Мельникова, **И.С. Устинова**, Ю.Г. Зайнулин // *Неорганические материалы.* – 2016. – Т. 52, №.10. – P. 1122–1125.
 46. Reducing loss tangent by controlling microstructure and electrical responses in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. ceramics prepared by a simple combustion method. / P. Thongbai, S. Pinitsoontorn, V. Amornkitbamrung, T. Yamwong [et al.] // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2013. – Vol. 10. – P. E77–E87.
 47. Yang J. The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. ceramic. / J. Yang, M. Shen, L. Fang // *Mater. Lett.* – 2005. – Vol. 59, № 29 – 30. P.3990–3993.
 48. Homes C.C. Optical Response of Perovskite-Related Oxide. / C.C. Homes, T. Vogt, M. Shapiro, S. Wakimoto, A.P. Ramirez // *Science.* – 2001. – Vol. 293. – P. 673–677.
 49. Si W. Epitaxial thin films of the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ grown by pulsed-laser deposition. / W. Si, E.M. Cruz, P.D.

- Johnson, P. W. Barnes // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81, № 11. – P.2056–2058.
50. Fang L. Effects of postanneal conditions on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates. / L. Fang, M. Shen, W. Cao // *J. Appl. Phys.* – 2004. – Vol. 95, № 11. – P. 6483.
51. Real space imaging of the microscopic origins of the ultrahigh dielectric constant in polycrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. / S.V. Kalinin, J. Shin, G.M. Veith, A.P. Baddorf [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol.86. – P. 102902-1–102902-4.
52. Кадырова Н.И. Влияние термобарической обработки на структуру и свойства $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, Н.В. Мельникова, **И.С. Устинова**, И.Г. Григоров. // 16-й Международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Туапсе, 7-12 сентября 2013 г.): сборник трудов. – Ростов-на-Дону, – 2013, – Т. 1. С. 151–154.
53. Кадырова Н.И. Влияние термобарической обработки на структуру и свойства $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. / Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, Н.В. Мельникова, **И.С. Устинова**, И.Г. Григоров. // *Известия РАН. Сер. Физическая.* – 2014. – Т. 78, № 8. – С. 946–949.
54. High-pressure x-ray diffraction study of the giant dielectric constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Evidence of stiff grain surface. / Y. Ma, J. Liu, C. Gao, W.N. Mei [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 88, № 19. – P. 2012–2015.
55. Synthesis and Properties of the New Compounds $\text{NaCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ И $\text{CaCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ Obtained under Uniform Compression / N.I. Kadyrova, G.S. Zakharova, Yu. G. Zainulin, V. L. Volkov [et al.] // *Dokl. Chem.* – 2003. – Vol. 392, № 6. – P. 251–253.
56. Kadyrova N.I. High-pressure defect phase $\text{Bi}_{0.67}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. / N.I. Kadyrova, Yu. G. Zainulin, V.L. Volkov, G.S. Zakharova // *Russ. J. Inorg. Chem.* –

2005. – Vol. 50, № 5. – P.655–658.
57. Kadyrova N.I. High-pressure defect lanthanide phases $\text{Ln}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$) / N.I. Kadyrova, G. S. Zakharova, A. V. Korolev, Yu. G. Zainulin, and V. L. Volkov // Dokl. Chem. – 2006. – Vol. 409, № 1. – P. 120–123.
 58. Volkov V.L. Valence state of atoms in the perovskite-like phase $\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0.67\text{--}1.0$) and its properties / V.L. Volkov, N.I. Kadyrova, G.S. Zakharova, M.V. Kuznetsov [et al.] // Inorg. Mater. – 2007. – Vol. 43, №6. – P.660–665.
 59. Kadyrova N.I. High-pressure defect phase $\text{Ce}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. / N.I. Kadyrova, Yu.G. Zainulin, V.L. Volkov, G.S. Zakharova, A.V. Korolev // Russ. J. Inorg. Chem. – 2008. – Vol. 53, № 10. – P.1542–1545.
 60. Kadyrova N.I. High-pressure defect phase $\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. / N.I. Kadyrova, Yu.G. Zainulin, V.L. Volkov, G.S. Zakharova, A.V. Korolev // Russ. J. Inorg. Chem. – 2009. – Vol. 54, № 12. – P.1872–1875.
 61. Kadyrova N.I. High-pressure nonstoichiometric phase $\text{Sm}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ / N.I. Kadyrova, Yu.G. Zainulin, A.P. Tyutyunnik, G.S. Zakharova, and A.V. Korolev [et al.] // Russ. J. Inorg. Chem. – 2011. – Vol. 56, № 6. – P. 919–923.
 62. Ion state of atoms and the properties of perovskite-like compound $\text{CaCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ / V.L. Volkov, N.I. Kadyrova, G. S. Zakharova, M.V. Kuznetsov [et al.] // Russ. J. Inorg. Chem. – 2007. – Vol. 52, № 3. – P. 329–333.
 63. Valence fluctuations and correlated metallic states in A -site ordered perovskite oxides $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($A=\text{Na}, \text{Ca}, \text{and Y}$) / Y. Morita, T. Sudayama, K. Takubo, H. Shiraki [et al.] // Phys. Rev. B – 2010. – Vol. 81, № 16. – P. 7–11.
 64. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. Москва: Издательство “Химия,” – 1976.
 65. Термобарический синтез, структура и свойства $\text{Dy}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. / Н.И.

- Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, А.П. Тютюнник, А.С. Семенова [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2013. – Т. 77, № 3. – С. 271–273.
66. Структура, электрические и магнитные свойства перовскитоподобного оксида $Gd_xCu_3V_4O_{12}$. / Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, А.П. Тютюнник, Н.В. Мельникова [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2012. – Т. 76, № 7. – С. 832–834. – 0,186.
67. Thermobaric Synthesis, Structure, and Properties of $Dy_xCu_3V_4O_{12}$ / N.I. Kadyrova, Yu.G. Zaynulin, A.P. Tyutyunnik, A.S. Semenova [et al.] // Bulletin of Russian Academy of Sciences: Physics. – 2013. – Vol. 77, No.3. – P. 239–241.
68. Нестехиометрическая фаза высокого давления $Tm_xCu_3V_4O_{12}$. / Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, А.П. Тютюнник, Н.В. Мельникова [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2011. – Т. 75, № 8. – С. 1125–1127.
69. McMahon H. Closed-cycle helium refrigeration. / H. McMahon, W. Gifford // Solid State Electron. – 1960. – Vol. 1. – P. 273–278.
70. Bridgman P.W. Explorations toward the Limit of Utilizable Pressures. / P.W. Bridgman // J. Appl. Phys. – 1941. – Vol. 12, № 6. – P. 461.
71. Верещагин Л.Ф. Давление 2,5 мегабары в наковальнях, изготовленных из алмаза типа карбонадо / Е. Н. Яковлев, Г. Н. Степанов, К. Х. Бибаев [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – Vol. 16, № 4. – P. 240–242.
72. Хейфец О.Л. Влияние высоких давлений, низких температур и магнитных полей на свойства $AgFeAsSe_3$ и $AgFeSbSe_3$ / Л. Л. Нугаева, А. В. Тебеньков, А. С. Волегов, et al. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2013. – Vol. 77, № 3. – P. 351–353.
73. Электрические свойства перовскитоподобной фазы $CaCoCu_2V_4O_{12}$ при давлениях до 50 ГПа. / Н.В. Мельникова, Н.И. Кадырова, А.В. Тебеньков, **И.С. Устинова** [и др.] // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2011. – Т. 75, № 8. – С. 1183-1185.

74. Петрик М.В. Влияние электронных корреляций на электронную структуру и магнитные свойства перовскитоподобной фазы высокого давления $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ / М.В. Петрик, Н.И. Медведева, Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, А.Л. Ивановский // ФТТ. – 2010. –Т. 52, № 8. – С. 1590–1594.
75. Barsoukov, E. Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications. Second edition / John Wiley & Sons, Inc. – New Jersey. – 2004. – P.606.
76. Поклонский Н.А. Основы импедансной спектроскопии: курс лекций. / Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. Минск: БГУ, – 2005.
77. Мельникова Н.В. Влияние высоких давлений на электрические свойства перовскитоподобных фаз $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. / Н.В. Мельникова, Н.И. Кадырова, **И.С. Устинова**, Ю.Г. Зайнулин, А.Н. Бабушкин. // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2012. – Т. 76, № 3. – С. 369–372.
78. Термоэлектрические свойства ферромагнитного полупроводника на основе дираковского полуметалла Cd_3As_2 при высоком давлении / Н.В. Мельникова, А.В. Тебеньков, Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин [и др.] // Физика твердого тела. – 2018. – Vol. 60, № 3. – P. 490–494.
79. Тебеньков А.В. Фазовые переходы и время релаксации проводимости в кремнии / Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин // Известия уфимского научного центра РАН. – 2021. – Vol. 1. – P. 54–56.
80. Ohno M. Relaxation kinetics of the long-range order parameter in a non-uniform system studied by the phase field method using the free energy obtained by the cluster variation method / M. Ohno, T. Mohri // Philos. Mag. – 2003. – Vol. 83, № 3. – P. 315–328.
81. Synthesis and characterization of the new high pressure phases $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (A=Gd, Tb, Er) / N.V. Melnikova, N.I. Kadyrova, **I.S. Ustinova**, Ya.Yu. Volkova [et al.] // High Pressure Research. – 2013. – Vol. 33, No.2. – P. 418–424.

82. Головин Ю.И. Магнитопластичность твердых тел / Ю.И. Головин // Физика твердого тела. – 2004. – Vol. 46, № 5. – P. 769–803.
83. Кадырова Н.И. Дефектная фаза высокого давления $\text{La}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ / Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, В.Л. Волков, Г.С. Захарова, А.В. Королев // ЖНХ. – 2007. – Т. 52, № 6. – С. 1–4.
84. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. / R.D. Shannon // Acta Crystallogr. Sect. A. – 1976. – Vol. A32. – P. 751–767.
85. Golosova N.O. The influence of high pressure on the crystal and magnetic structures of the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ cobaltite / N.O. Golosova, D.P. Kozlenko, V.I. Voronin, V.P. Glazkov, and B.N. Savenko // Phys Solid. – 2006. – Vol. 48, № 1. – P. 96–101.