

*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)**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

Официальные оппоненты: **Козленко Денис Петрович**, доктор физико-математических наук, начальник отдела нейтронных исследований конденсированных сред Лаборатории Нейтронной Физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований

**Луцицкая Юлия Александровна**, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния физического факультета ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН)

Защита состоится 8 декабря 2023 г. в 12.00 на заседании диссертационного совета 24.2.431.01 при Челябинском государственном университете по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Челябинского государственного университета

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Загребин М.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Оксиды со структурой перовскита типа  $ACu_3B_4O_{12}$  представляют заметный интерес в связи с обнаруженными инициированными давлением фазовыми переходами [1], высокими значениями диэлектрической постоянной [2] и магнитосопротивления [3].

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.

С практической точки зрения наиболее перспективны для применения в системах современной электроники такие эффекты, как колоссальное магнитосопротивление в перовскитах типа  $ACu_3Mn_4O_{12}$  (где  $A - Y, Ln$ ) (высокочувствительные датчики магнитного поля и температуры [4]) и гигантская диэлектрическая проницаемость в  $SaCu_3Ti_4O_{12}$  (системы твердотельной памяти, миниатюрные конденсаторы высокой емкости).

Объектами наших исследований являются соединения со структурой двойного перовскита типа  $ACu_3B_4O_{12}$ . Ионы  $A$  в общей формуле – лантаноиды ( $Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$ ), ион  $B$  – ванадий, степень окисления которого варьируется от +2 до +5.

Исследованные ранее оксиды, в которых  $A - Ca, Na, Y, La, Eu, Ho$ , характеризуются структурными вакансиями в катионной подрешетке, металлоподобным типом проводимости, парамагнитным типом температурной зависимости магнитной восприимчивости [5].

Исследования влияния высоких давлений на структуру и свойства близких по составу сложных оксидов представляется актуальной задачей и позволяют выявить связь между физическими характеристиками материалов и их кристаллохимическими особенностями.

**Цель работы** – установление особенностей влияния состава и давлений до 50 ГПа на электропроводность, диэлектрические характеристики и магнитосопротивление перовскитоподобных оксидов  $LnCu_3V_4O_{12}$  ( $Ln - Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$ ) 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  $LnCu_3V_4O_{12}$  ( $Ln - Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$ );

- установление общих закономерностей в изменении электрофизических характеристик изученных материалов, связанных с кристаллохимическими особенностями структуры и ионного замещения.

### **Научная новизна работы**

- впервые с использованием термобарического синтеза получены соединения  $LnCu_3V_4O_{12}$  ( $Ln - Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$ ), 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  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  и  $Er_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  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.

### **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния (отрасль науки – физико-математические), направления исследований: п.1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических ... соединений ...», в том числе композитов ..., в зависимости от их химического, ... состава, температуры и давления; п.3 Теоретическое и экспериментальное изучение свойств конденсированных веществ в экстремальном состоянии (сильное сжатие, ..., сильные магнитные поля, ..., низкие ... температуры), фазовых переходов в них ...

### **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.

### **На защиту выносятся следующие результаты работы:**

- 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.

### **Достоверность научных 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).

### **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  $[ACu_3](V_4)O_{12}$ , (A- Gd, Tb, Dy, Er): баротермический синтез и свойства» 2010-2012 г.

### **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 международных базах данных Web of Science и Scopus. Остальные 11 публикаций – это тезисы докладов всероссийских и международных конференций, а также прочие публикации.

### **Структура диссертации**

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, определены цели исследования, сформулированы основные результаты работы и их научная новизна.

**В первой главе** представлен обзор научных исследований, посвященных теме диссертации. Глава состоит из двух разделов.

**В разделе 1.1** описаны структуры семейства двойных перовскитов (пространственная группа  $\text{Im}\bar{3}$ , число формульных единиц  $Z = 2$ ) с общей формулой  $AC_3B_4O_{12}$ , представлены варианты химических элементов, которые могут заполнять катионную подрешетку. Так в узле  $A$  могут располагаться щелочные или щелочноземельные металлы, или лантаноиды, в октаэдрическом кислородном окружении  $BO_6$  – ионы переходных металлов, внутри квадратных сеток  $CO_4$  – ионы марганца, кобальта или меди.

**В разделе 1.2** рассмотрены физические свойства оксидов, в которых в узле  $C$  находятся ионы меди. Наиболее интересными свойствами являются: гигантские значения диэлектрической постоянной для  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  [2], высокие значения положительного и отрицательного магнитосопротивления для  $RCu_3Mn_4O_{12}$  [3], наличие фазовых переходов первого и второго рода в  $CaCu_3Fe_4O_{12}$  и  $LaCu_3Fe_4O_{12}$  [1, 6]. Представлены данные исследований оксидов  $ACu_3V_4O_{12}$  ( $A = Ca, Na, Bi, Sr, La, Nd, Sm, Eu, Ho$ ), которые характеризуются металлическим типом проводимости, парамагнитными свойствами и фазовыми переходами [5].

**Во второй главе**, состоящей из двух разделов, приведено описание экспериментального оборудования, а также результаты синтеза и исследования структуры перовскитоподобных соединений  $LnCu_3V_4O_{12}$  ( $Ln - Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$ ).

**В разделе 2.1** приведено описание синтеза и исследования структуры образцов. Материалы для исследования получали методом термобарического синтеза в камере высокого давления типа «тороид» с использованием пресса ДО-137А [7]. С целью оптимизации процесса синтеза новых оксидов и получения однофазной керамики были проведены многочисленные эксперименты, в процессе которых меняли параметры синтеза (значения температуры, давления, времени выдержки при высоких давлениях и температурах) и состав шихты. Установлено, что оптимальными для получения однофазных продуктов  $LnCu_3V_4O_{12}$  ( $Ln - Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$ ) являются следующие условия и параметры синтеза: давления (7 – 9 ГПа) и температуры (1000 – 1100 °С).

Рентгеноструктурные исследования позволили установить, что соединения  $Ln_xCu_3V_4O_{12}$ , полученные для  $x = 0.7 - 0.8$ , кристаллизуются в кубической сингонии (пр. гр.  $\text{Im}\bar{3}$ ,  $Z = 2$ ), с вакансиями в катионной подрешетке.

На основе данных рентгеноструктурного анализа вычислены основные длины (катион-анион) и углы (катион-анион-катион) связей. Электронно-микроскопические исследования показали, что образцы состоят из зерен с хорошо выраженными кристаллитами кубической формы.

В разделе 2.2 описано оборудование для измерения физических свойств полученных соединений в области температур 10 – 300 К и при давлениях до 50 ГПа при постоянном и переменном приложенном напряжении в области частот 200 Гц – 200 кГц.

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

В переменных электрических полях измерения проводили с использованием измерителя-анализатора импеданса *RLC-200-1/2004* в диапазоне частот 200 Гц – 200 кГц.

Барические зависимости электрических свойств исследовали в постоянном электрическом поле. Давления от 15 до 50 ГПа создавали в камере высокого давления типа «закругленный конус-плоскость» с проводящими наковальнями из синтетических алмазов «карбонадо».

Для измерения магнитосопротивления в поперечном магнитном поле до 1 Тл при фиксированных давлениях камеру помещали в панцирный электромагнит [8].

В третьей главе, состоящей из двух разделов, приведены результаты исследования электрических свойств соединений  $LnCu_3V_4O_{12}$  ( $Ln - Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$ ) в областях температур 10 – 300 К в постоянном и переменном электрических полях в областях частот 200 Гц – 200 кГц при атмосферном давлении.

В разделе 3.1 описаны температурные зависимости электросопротивления образцов  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Er_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Tm_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Dy_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$  в постоянном электрическом поле (рис. 1).

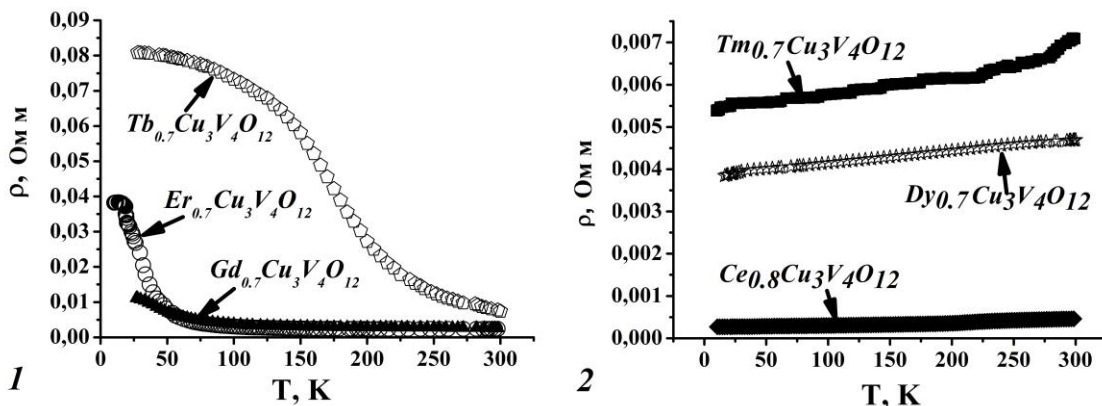


Рис. 1 – Температурные зависимости удельного электросопротивления  $LnCu_3V_4O_{12}$  ( $Ln - Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$ ) в постоянном электрическом поле.

С уменьшением температуры от 300 до 10 К для оксидов с  $Ln = Gd, Tb, Er$  наблюдается рост электросопротивления (в 2, 8 и 13 раз, соответственно), тогда как для  $Ln = Ce, Dy, Tm$ , наоборот его падение (незначительное, в 1.1 – 2 раза).

На рис. 2, в качестве примера, представлена зависимость логарифма удельной электропроводности от обратной температуры оксида  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ , зависимость нелинейная, энергии активаций проводимости  $E_a$  в области температур 260 – 300 К составляют  $E_{a1} \sim 0.012$  эВ, в интервале 42 – 255 К  $E_{a2} \sim 0.08$  эВ и  $E_{a3} \sim 0.001$  эВ на участке 25 – 40 К.

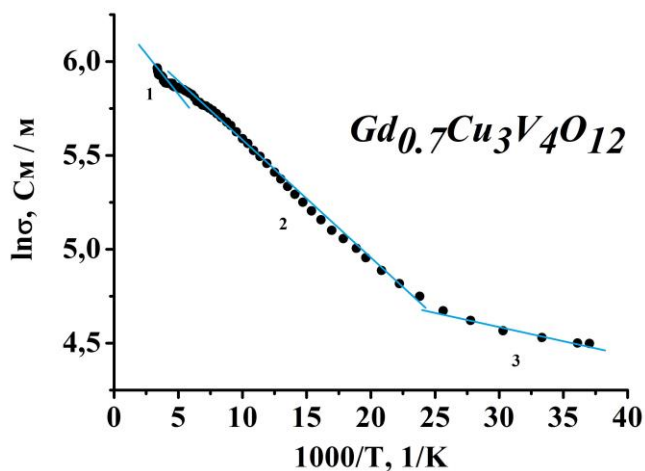


Рис. 2 – Температурная зависимость логарифма удельной электропроводности  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  в постоянном электрическом поле.

Подобные температурные зависимости проводимости получены и для образцов  $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  и  $Er_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ , вблизи температуры 300 К значения  $E_a \sim 0.07$  и  $0.015$  эВ, соответственно. Такие значения энергии активации, сопоставимые с энергией термического возбуждения носителей заряда ( $\sim 0.03$  эВ при 300К) могут свидетельствовать в пользу того, что изученные оксиды являются полуметаллами.

Это заключение согласуется с теоретическими расчетами [9], проведенными, в частности, для соединения  $ErCu_3V_4O_{12}$ , предсказавшими в качестве основного состояние металла, а с учетом межэлектронных корреляций — полуметалла.

**В разделе 3.2** рассмотрены результаты исследования электрических характеристик изучаемых оксидов методами импедансной спектроскопии в диапазоне частот 20 Гц – 200 кГц. Эти исследования проведены, в частности, для подтверждения ожидаемых в соединениях  $LnCu_3V_4O_{12}$  ( $Ln = Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$ ) (по аналогии с  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ) высоких значений диэлектрической постоянной.

На рис. 3 представлены 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. Такой вид зависимостей повторяется для всех исследованных соединений и сохраняется во всем исследованном интервале температур.

Видно, что действительная часть электросопротивления, практически, не меняется с ростом частоты, в то время как мнимая увеличивается в сотни раз. Вид годографа, представленного на рис. 3 может быть описан эквивалентной схемой, включающей в себя последовательно соединенные активное сопротивление и индуктивность. То есть существенного вклада в импеданс изученных материалов емкостные характеристики не вносят, ожидаемого роста диэлектрической проницаемости не выявлено.

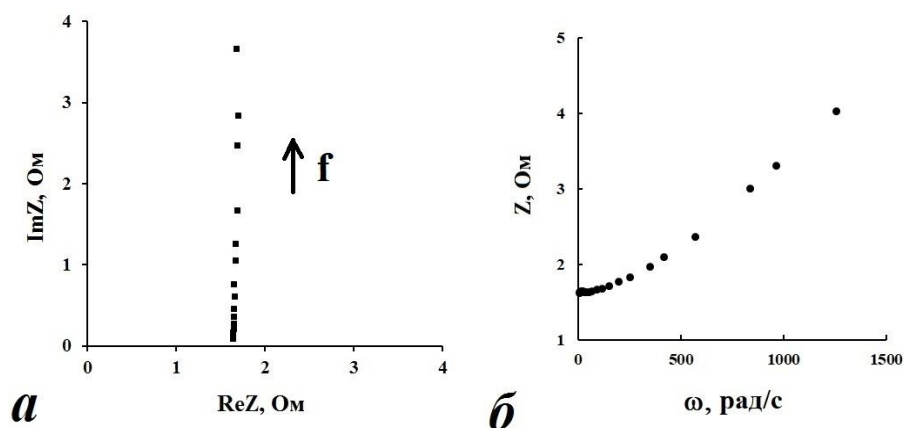


Рис. 3 – Годограф импеданса (а) и зависимость импеданса от угловой частоты (b) оксида  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  при атмосферном давлении и температуре 300 К.

Температурные зависимости действительной части комплексного сопротивления качественно и количественно повторяют вид температурных зависимостей на постоянном токе.

**В четвертой главе** представлены результаты исследований электросопротивления при давлениях до 50 ГПа.

**В разделе 4.1** описаны барические зависимости электросопротивления при комнатной температуре. Для всех соединений  $LnCu_3V_4O_{12}$  ( $Ln - Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$ ) с ростом давления электросопротивление ведет себя похожим образом. На рис.4 на примере оксида  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  показана типичная барическая зависимость сопротивления исследованных двойных перовскитов  $LnCu_3V_4O_{12}$ .

При увеличении давления барическая зависимость электросопротивления имеет две области, где сначала электросопротивление резко уменьшается, а затем меняется слабо. Можно выделить интервал давлений  $P_T$  (18 – 21 ГПа для  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ), в котором зависимость переходит от одного типа к другому.

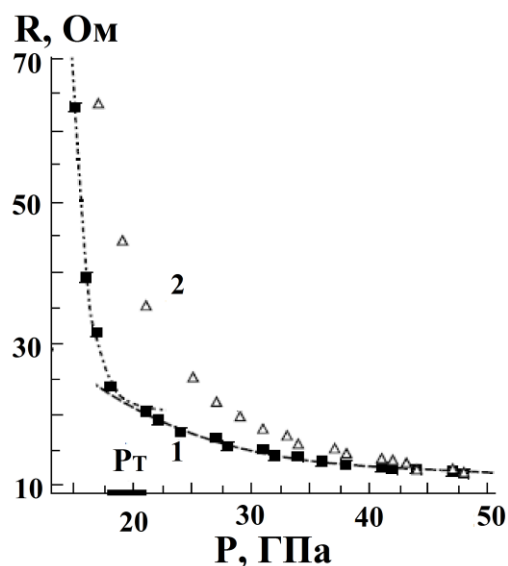


Рис. 4 – Барические зависимости электросопротивления  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  (1 – увеличение давления, 2 – уменьшение давления).

Для оксидов  $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Dy_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Er_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Tm_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$  области давлений  $P_T$  составляют 22 – 24, 24 – 26, 27 – 29, 29 – 31 и 28 – 30 ГПа, соответственно. При снижении давления значения электросопротивления, как правило, возвращаются к исходным с некоторым гистерезисом по давлению.

В разделе 4.2 рассмотрены результаты исследования релаксационных процессов. При предшествующих исследованиях обнаружено, что после увеличения давления до некоторого значения, электрическое сопротивление образца меняется с течением времени, при этом время релаксации характеризует процессы, протекающие в изучаемой системе.

Зависимость электросопротивления от времени носит нелинейный характер (для примера приведены зависимости для  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ , (рис. 5 а) и описывается уравнением:

$$y = a_1 * \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) + a_2 * \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right) + y_0,$$

где  $a_1$ ,  $a_2$  и  $y_0$  – константы, а  $t_1$  и  $t_2$  – времена релаксации электросопротивления.

Из аппроксимаций полученных кривых (коэффициент корреляции порядка 0.95 – 0.99), определены времена релаксации  $t_1$  и  $t_2$ , которые описывают протекание процессов в двух областях временной зависимости электросопротивления.

Время  $t_1$  показывает наличие быстрых процессов, характеризующих отклик системы на приложенное давление, время  $t_2$  отвечает за медленные процессы, когда система стабилизируется [10].

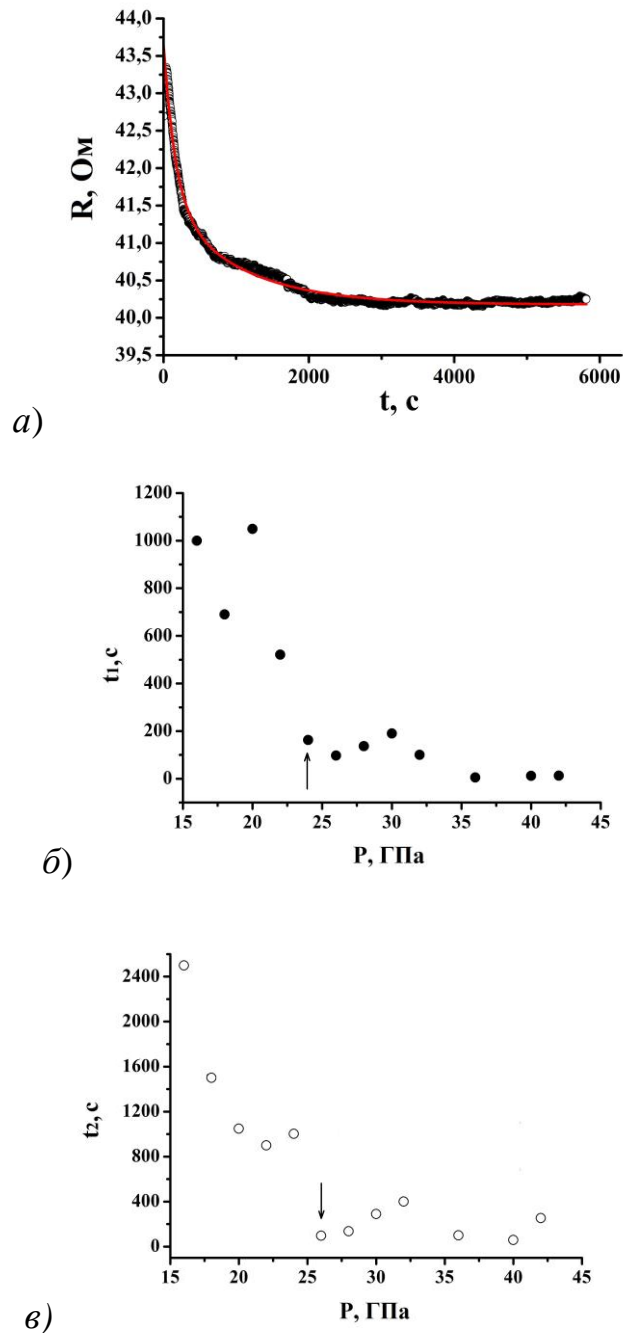


Рис. 5 – Зависимость электросопротивления от времени (а) при давлении 18 ГПа и барические зависимости времен релаксации  $t_1$  (б) и  $t_2$  (в) оксида  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ .

На рисунках 5б и 5в изображены барические зависимости времен релаксации  $t_1$  и  $t_2$  для  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ .

Видно, что значения сначала резко убывают, а затем меняются слабее свыше  $P = 24$  и  $26$  ГПа, соответственно. Такое поведение зависимостей  $t_1(P)$  и  $t_2(P)$  похоже на поведение зависимостей  $R(P)$ , описанных в разделе 4.1.

Для остальных соединений  $LnCu_3V_4O_{12}$  ( $Ln - Ce, Tb, Dy, Er, Tm$ ) зависимости электросопротивления от времени аналогичны зависимостям  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ , а в областях близких к  $P_T$  также наблюдаются особенности на барических зависимостях времен релаксации  $t_1$  и  $t_2$ .

Результаты измерения температурных зависимостей электросопротивления при фиксированных давлениях для оксидов  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Er_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  и  $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  в интервале (77 – 300 К) показаны в разделе 4.3.

На рис. 6 видно, что при давлении 15 ГПа значения электросопротивления уменьшаются с ростом температуры, значение  $E_a$  возросло до 0.04 эВ в интервале 260 – 290 К, в сравнении со значением при атмосферном давлении ( $E_a \sim 0.012$  эВ), при 30 ГПа, наоборот, виден рост электросопротивления при повышении температуры.

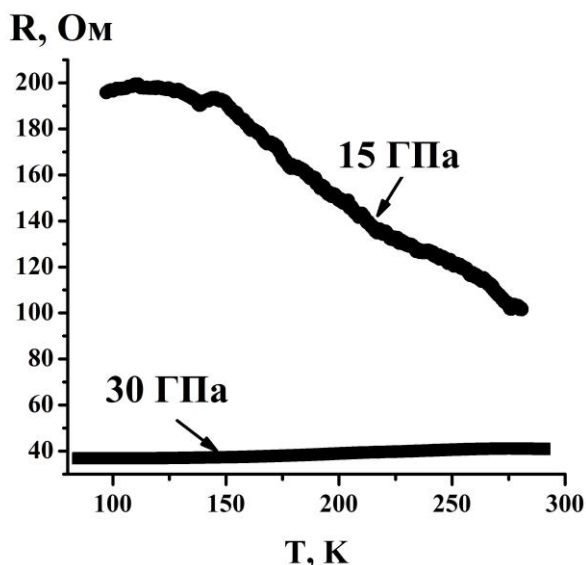


Рис. 6 – Температурные зависимости электросопротивления при фиксированных значениях давления  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ .

Таким образом, наблюдается смена характера проводимости при переходе от области более низких значений давления через область  $P_T$  к более высоким значениям. При разгрузке до 15 ГПа зависимость электросопротивления от температуры возвращается к первоначальному виду.

Похожая ситуация складывается у оксида  $Er_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ , для которого также поведение электросопротивления обратимо меняется при увеличении давления, свыше значений  $P_T$ . Для соединения с тербием не наблюдается изменения вида температурной зависимости электросопротивления при всех измеренных давлениях.

Результаты измерения барических зависимостей электросопротивления соединений  $LnCu_3V_4O_{12}$  ( $Ln - Ce, Gd, Tb, Dy, Er$ ) в магнитных полях до 1 Тл

представлены в разделе 4.4. Для изучения комплексного воздействия высоких давлений и магнитных полей были рассчитаны значения магнитосопротивления MR при фиксированных давлениях P.

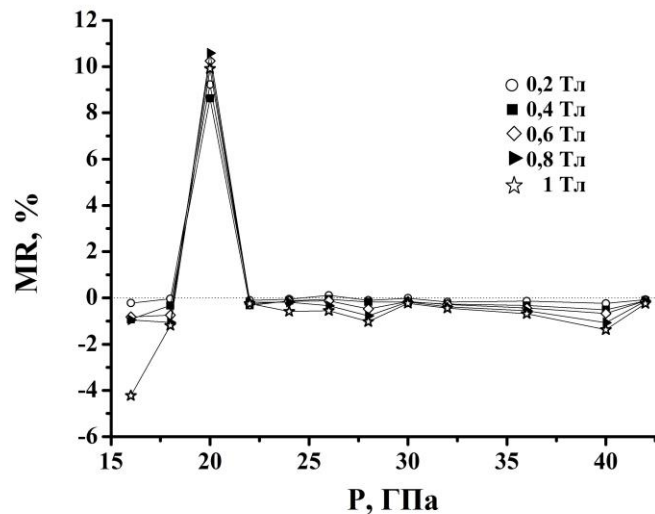


Рис. 7 – Барические зависимости магнитосопротивления  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ -оксида в полях 0.2 – 1 Т.

На рисунке 7 показаны барические зависимости магнитосопротивления для оксида  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  в полях с индукцией 0.2 – 1 Т. Вне области давлений (18-22) ГПа магнитосопротивление MR отрицательно и невелико по модулю в интервале полей 0.4 – 1 Т. В поле 0.2 Тл значения MR колеблются в положительную и отрицательную области и близки к нулю. В интервале давлений (18-22) ГПа наблюдается резкий скачок MR в положительную область значений, достигающих ~10%, при давлении 20 ГПа, которое входит в интервал  $P_T \sim 18 - 21$  ГПа, где наблюдаются особенности на барической зависимости электросопротивления в отсутствии магнитного поля (см. рис. 4).

Для образцов с церием и диспрозием значения магнитосопротивления отрицательны в барической области 16 – 44 ГПа, их величина возрастает с увеличением магнитной индукции при каждом фиксированном давлении, наблюдаются скачки значений на зависимости MR(P) в области давлений ниже  $P_T$ .

Для соединений с тербием и эрбием при давлениях ниже  $P_T$  также имеют место скачки значений магнитосопротивления, причем в положительную область MR. Свыше областей  $P_T$  магнитосопротивление отрицательно для всех соединений и его значения достигают своего минимума ( $\leq 1\%$ ).

Так как исследованные соединения  $LnCu_3V_4O_{12}$  ( $Ln - Ce, Gd, Tb, Dy, Er$ ) являются парамагнетиками при комнатной температуре, особенности поведения магнитосопротивления при изменении давления связаны, скорее всего, с влиянием структурных изменений на носители заряда.

В главе 5 проведен анализ и сравнение результатов исследований структуры, электрических свойств: барических и временных зависимостей

электросопротивления, зависимостей времен релаксации от давления, температурных зависимостей электросопротивления при фиксированных давлениях.

Анализ барических зависимостей электрических свойств соединений  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Dy_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Er_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Tm_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$  при комнатных температурах позволяет предположить, что при повышении давления до 50 ГПа структура соединений искажается, не испытывая кардинальной перестройки.

В пользу этого говорит то, что электрические параметры возвращаются к значениям, характерным для материала до приложения давления, при этом наблюдается гистерезис.

На рис. 8 представлены области давлений  $P_T$  в зависимости от ионного радиуса элемента  $Ln$  (значения ионных радиусов взяты по Шеннону [11]).

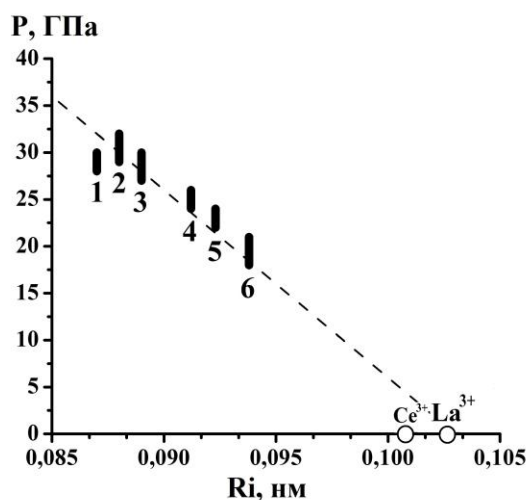


Рис. 8 – Зависимость областей давлений, в которых наблюдаются изменения в поведении электросопротивления соединений  $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$  (1),  $Tm_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  (2),  $Er_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  (3),  $Dy_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  (4),  $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  (5),  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  (6) от ионного радиуса катиона  $Ln$ .

Для исследуемых соединений можно наблюдать проявление эффекта химического сжатия (с ростом порядкового номера элемента уменьшается ионный радиус), характерного для лантаноидов, которое состоит в том, что интервал давлений  $P_T$ , свыше которого заметно изменяется поведение электрических характеристик соединений  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Dy_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Er_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Tm_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ ,  $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$  смещается в сторону больших давлений (рис. 8), т.к. давление относительно сильнее уменьшает радиус более крупного атома.

Отклонение для материала с  $Ce$  связаны, предположительно, с тем, что наряду с преобладающим состоянием  $Ce^{4+}$  ( $R_i=0.087$  нм) возможно наличие ионов

$Ce^{3+}$  ( $R_i=0.101$  нм). Экстраполяция данных в область нулевого давления демонстрирует совпадение с известными данными для иона лантана ( $R_i=0.1032$  нм) [11].

В работе [9] говорится о том, что в соединениях  $ACu_3V_4O_{12}$  роль атомов щелочно-земельных и редкоземельных металлов  $A$ , сводится к изменению параметров решетки при изовалентном замещении, и основные особенности электронных состояний и магнитных взаимодействий для группы родственных изоструктурных перовскитоподобных фаз  $ACu_3V_4O_{12}$ , где  $A$  — щелочно-земельные и редкоземельные металлы, определяются прежде всего состояниями подрешеток ванадия и меди и их взаимодействиями с подрешеткой кислорода, смена атома  $A$  приводит к изменению параметров решетки  $ACu_3V_4O_{12}$ .

Внешнее давление приводит к уменьшению расстояний между атомами, октаэдры  $VO_6$  начинают деформироваться, при этом состав и эффективные радиусы ионов остаются неизменными, также возможно увеличение угла связи  $\varphi(V-O-V)$  и рост ширины зоны носителей заряда [12], электросопротивление исследованных оксидов заметно уменьшается с увеличением давления (см. кривые  $R(P)$  на рис. 4). Таким образом, изменения в поведении электросопротивления под действием внешнего давления и наблюдаемое проявление эффекта химического может свидетельствовать о том, что основной вклад в проводимость вносят электронные состояния подрешеток ванадия и меди и их взаимодействия с подрешеткой кислорода.

**В заключении** приведены основные выводы о результатах исследования электрических свойств оксидов  $LnCu_3V_4O_{12}$  ( $Ln - Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Tm$ ) 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  $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  и  $Er_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$  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  $LnCu_3V_4O_{12}$  ( $Ln - Ce, Gd, Tb, Dy$  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.

### **МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:**

**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.С. Устинова**, А.В. Королев // 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, **I.S. Ustinova**, A. V. Korolev // 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. Тебенков, **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  $CaCoCu_2V_4O_{12}$  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  $ACu_3V_4O_{12}$ . / 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  $ACu_3V_4O_{12}$ . / 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  $Gd_xCu_3V_4O_{12}$ . / Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, А.П. Тютюнник, Н.В. Мельникова, **И.С. Устинова** [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  $Gd_xCu_3V_4O_{12}$ . / N.I. Kadyrova, Yu.G. Zaynulin, A.P. Tyutyunnik, N.V. Mel'nikova, **I.S. Ustinova** [et al.] // Bulletin of Russian Academy of Sciences: Physics. – 2012. – Vol. 76, No.7. – P. 744–746. Scopus)
6. Термобарический синтез, структура и свойства  $Dy_xCu_3V_4O_{12}$ . / Н.И. Кадырова, Ю.Г. Зайнулин, А.П. Тютюнник, А.С. Семенова, Н.В. Мельникова, **И.С. Устинова** [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  $Dy_xCu_3V_4O_{12}$  / N.I. Kadyrova, Yu.G. Zaynulin, A.P. Tyutyunnik, A.S. Semenova, N.V. Melnikova, **I.S. Ustinova** // 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  $\text{CeCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{V}_4\text{O}_{12}$  ( $x = 0-3$ ) 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  $\text{CeCu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{V}_4\text{O}_{12}$  ( $x = 0-3$ ) 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  $\text{Ce}_{0,8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  / 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  $\text{Er}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ . / 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  $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Tm}$ ) 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  $\text{CaCu}_{3-x}\text{M}_x\text{V}_4\text{O}_{12}$  / **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  $\text{Er}_{0,75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ . / 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  $\text{Dy}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  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  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  / 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. – 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.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. 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  $\text{R}^{3+}$  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.
4. 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.
5. Kadyrova N.I. High-pressure defect lanthanide phases  $\text{Ln}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$  (Ln = La, Eu, 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.
6. 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. doi:10.1088/0022-3727/48/50/504006.

7. 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 // Russ. J. Inorg. Chem. – 2011. – Vol. 56, № 6. – P. 919–923.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.