

УДК 538.935:53.092+539.89

DOI: 10.31040/2222-8349-2023-0-1-24-27

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

Изучены электрические свойства оксидов $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ при давлениях до 50 ГПа. Образцы материалов, полученные методом термобарического синтеза, имели кубическую структуру двойного перовскита с вакансиями в катионной подрешетке.

В температурной области 10–300 К при атмосферном давлении соединение $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ характеризуется металлическим типом проводимости. С увеличением давления в интервале 16–46 ГПа наблюдается падение электросопротивления, при этом существуют две области давлений, в которых скорость изменения значений сопротивления различна. Получены барические зависимости магнитосопротивления в магнитных полях до 1 Тл. Значения магнитосопротивления отрицательны и достигают 2% при давлении 22 ГПа. Определена область давлений P_T , в которой имеет место значительное изменение свойств.

Проведено сравнение полученных результатов для $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ -оксида с данными исследований материалов $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (A – Gd, Tb, Er, Tm). Обнаружено смещение областей P_T в сторону больших давлений с ростом порядкового номера A. Предположено, что такое проявление эффекта химического сжатия может быть связано с изменением кристаллической и электронной структур.

Ключевые слова: перовскитоподобные оксиды, электросопротивление, высокие давления, магнитосопротивление.

Введение. Многокомпонентные оксиды $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (где A – щелочной, щелочно-земельный металлы или лантаноид) – представители группы соединений $\text{AC}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, структура которых является производной структуры перовскита ABO_3 , где элемент A находится в окружении октаэдров BO_6 , соединенных по вершинам O. При замене части элементов A или B ян-теллеровскими ионами C, кристаллическая решетка удваивается, уменьшается угол связи BOV , появляется новое семейство $\text{AC}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. Наиболее известны представители группы $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, в которых обнаружены гигантская диэлектрическая постоянная ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) и высокие значения магнитосопротивления ($\text{RCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$) [1].

Исследования соединений $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, где A – представитель группы лантаноидов, описаны в работах [2–5]. Высокие давления могут приводить не только к изменению структуры материалов $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, но и к значительному изменению их свойств, а также возникновению фазовых переходов [4, 5], поэтому исследование электрических свойств оксида $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ при высоких давлениях представляется актуальной задачей.

Цель работы – изучение влияния высоких давлений в интервале 16–46 ГПа на электрические свойства оксида $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$.

Экспериментальная часть. В настоящей работе изучение электрических свойств прохо-

УСТИНОВА Ирина Сергеевна, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, e-mail: Irina.Ustinova@urfu.ru

МЕЛЬНИКОВА Нина Владимировна – к.ф.-м.н., Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, e-mail: nvm.melnikova@gmail.com

КАДЫРОВА Надежда Ивановна – к.х.н., Институт химии твердого тела УрО РАН, e-mail: kadyrova@ihim.uran.ru

ТЕБЕНЬКОВ Александр Владимирович – к.ф.-м.н., Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, e-mail: av.tebenkov@urfu.ru

БАБУШКИН Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, e-mail: alexey.babushkin@urfu.ru

дило для образцов $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, синтезированных в условиях давления 7 ГПа, температуры 1100°C, в течение 10 минут, которые имеют кубическую структуру двойного перовскита (пространственная группа $\text{Im}\bar{3}$, число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 2$). Подробно методика синтеза представлена в работе [2].

Электрические свойства измерялись в областях температур 10–300 К, давлений 16–46 ГПа, в магнитных полях до 1 Тл на постоянном токе. Температурные зависимости электросопротивления при атмосферном давлении измерены в криотермостате замкнутого цикла, который оснащен криогенным рефрижератором Sumitomo DE-204SL [3]. Для генерации давлений применяли камеру высокого давления, изготовленную из синтетических алмазов, которые, благодаря металлическим включениям, проводят электрический ток. Чтобы получить барические зависимости магнитосопротивления, наковальни помещались в поперечное магнитное поле, создаваемое панцирным магнитом [4].

Результаты и обсуждения. В температурной области 10–300 К при атмосферном давлении оксид $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ характеризуется металлическим характером проводимости, при этом падение электросопротивления незначительно (рис. 1). Схожее поведение электросопротивления наблюдается для материала $\text{Dy}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ [3]. Слабое изменение значений электросопротивления возможно связано с микроструктурой материала (размерами зерен и границ зерен, наличием неоднородностей).

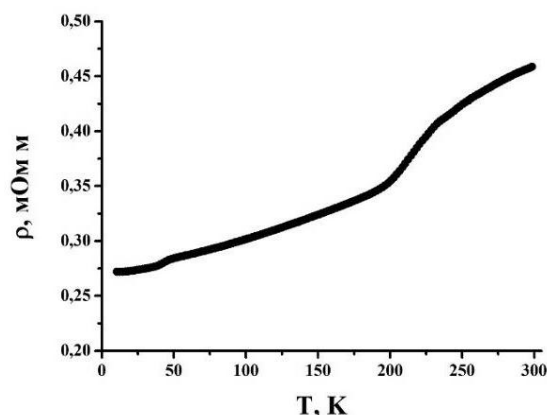


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ при атмосферном давлении

Анализ барических зависимостей электросопротивления оксида $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ проведен в

промежутке 16–46 ГПа. На участке 16–28 ГПа при увеличении давления (рис. 2, кривая 1) электросопротивление убывает быстрее, свыше 31 ГПа скорость падения уменьшается. При этом данная зависимость может быть аппроксимирована двумя экспоненциальными функциями. На логарифмической шкале значения сопротивления лежат на двух прямых линиях в двух областях давлений, переход от одной области к другой осуществляется через область $P_T \sim (28\text{--}31)$ ГПа. При уменьшении давления значения электросопротивления не возвращаются к исходным при 16 ГПа, это связано с изменением толщины образца при нагрузке. Аналогичное поведение электросопротивления наблюдается и в соединениях $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Tb}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Tm}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ [4, 5].

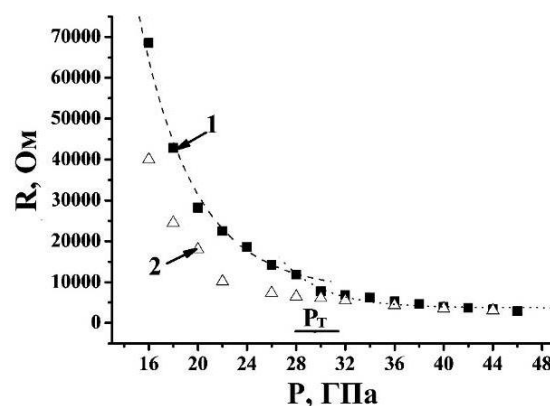


Рис. 2. Барические зависимости электросопротивления $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (1 – увеличение давления, 2 – уменьшение давления)

На рис. 3 представлены барические зависимости магнитосопротивления (MR) для $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ -оксида в поперечном магнитном поле в интервале (0.2–1) Тл при давлениях от 16 до 44 ГПа. Значения MR отрицательны и увеличиваются с возрастанием индукции магнитного поля. В магнитном поле $B = 0.2$ Тл магнитосопротивление меняется слабо с ростом давления. В полях (0.4–1) Тл при давлении $P = 22$ ГПа наблюдается скачок значений MR, которые достигают ~2 %, после чего значения уменьшаются. Свыше 32 ГПа для фиксированных значений индукции магнитосопротивление практически не меняется, что имеет сходство с поведением электросопротивления в отсутствие магнитного поля в этой барической области.

Проведен сравнительный анализ результатов исследования для оксида $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ с ранее полученными данными для соединений

$ACu_3V_4O_{12}$ (A – Gd, Tb, Er, Tm) при давлениях до 50 ГПа [4, 5]. Обнаружено проявление эффекта химического сжатия (с ростом порядкового номера элемента группы лантаноидов, уменьшается его ионный радиус) при увеличении давления. На рис. 4 изображены области давлений P_T , в которых происходят значительные изменения электрических свойств для материалов $ACu_3V_4O_{12}$ (A – Ce, Gd, Tb, Er, Tm) в зависимости от ионного радиуса элемента A (значения ионных радиусов брали по Шеннону [6]). Видно, что интервал давлений P_T сдвигается в сторону больших давлений при уменьшении ионного радиуса, так как для уменьшения радиуса более крупного иона требуются меньшие давления. Смещение положения P_T для соединения с церием связано, скорее всего, с наличием в элементарной ячейке как ионов Se^{4+} , так и Se^{3+} , с преобладанием четырехвалентных ионов, радиус которых меньше [2].

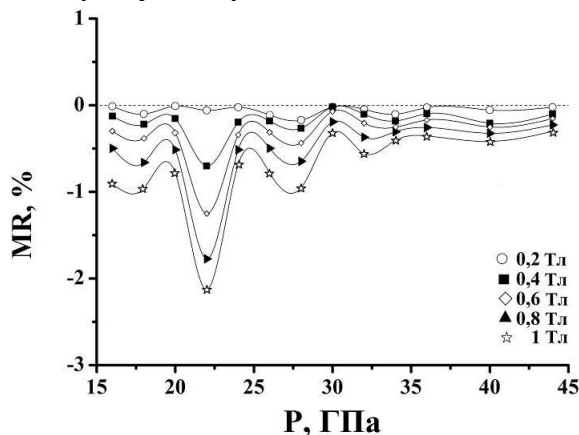


Рис. 3. Барические зависимости магнитосопротивления $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$ в магнитных полях (0.2–1) Тл

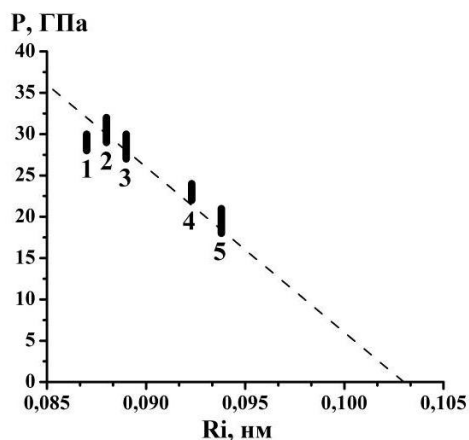


Рис. 4. Зависимость областей давлений, в которых наблюдаются изменения в поведении электросопротивления соединений $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$ (1), $Tm_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$ (2), $Er_{0.75}Cu_3V_4O_{12}$ (3), $Tb_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ (4), $Gd_{0.7}Cu_3V_4O_{12}$ (5) от ионного радиуса катиона A

Для материалов $ACu_3V_4O_{12}$ с ростом давления становится возможным увеличение угла связи V – O – V (от 142–144° до 180°), с которым связывают увеличение ширины зоны проводимости, и, как следствие, уменьшение электросопротивления [5]. Таким образом, при увеличении давления происходит деформация октаэдров VO_6 и изменение длин связи катион-анион, а это может свидетельствовать о том, что на проводимость влияет электронная структура подрешеток ванадия и меди, а также их взаимодействия с подрешеткой кислорода.

Литература

1. Vasil'ev A.N., Volkova O.S. New functional materials $AC_3B_4O_{12}$ // *Low Temp. Phys.* 2007. V. 33. № 11. P. 895–914.
2. Kadyrova N.I. et al. High-pressure defect phase $Ce_xCu_3V_4O_{12}$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. № 10. P. 1542–1545.
3. Kadyrova N.I. et al. Thermobaric synthesis, structure, and properties of $Dy_xCu_3V_4O_{12}$ // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2013. V. 77. № 3. P. 239–241.
4. Melnikova N.V. et al. Effect of high pressures on the electrical properties of the perovskite-like phases of $ACu_3V_4O_{12}$ // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2012. V. 76. № 3. P. 321–324.
5. Melnikova N.V. et al. Synthesis and characterization of the new high pressure phases $ACu_3V_4O_{12}$ (A =Gd, Tb, Er) // *High Press. Res.* 2013. V. 33. № 2. P. 418–424.
6. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A.* 1976. V. A32. P. 751–767.

References

1. Vasil'ev A.N., Volkova O.S. New functional materials $AC_3B_4O_{12}$ // *Low Temp. Phys.*, 2007, vol. 33, no. 11, pp. 895–914.
2. Kadyrova N.I. et al. High-pressure defect phase $Ce_xCu_3V_4O_{12}$ // *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 53, no. 10, pp. 1542–1545.
3. Kadyrova N.I. et al. Thermobaric synthesis, structure, and properties of $Dy_xCu_3V_4O_{12}$ // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, 2013, vol. 77, no. 3, pp. 239–241.
4. Melnikova N.V. et al. Effect of high pressures on the electrical properties of the perovskite-like phases of $ACu_3V_4O_{12}$ // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, 2012, vol. 76, no. 3, pp. 321–324.
5. Melnikova N.V. et al. Synthesis and characterization of the new high pressure phases $ACu_3V_4O_{12}$ (A =Gd, Tb, Er) // *High Press. Res.*, 2013, vol. 33, no. 2, pp. 418–424.
6. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr. Sect. A.*, 1976, vol. A32, pp. 751–767.



**EFFECT OF HIGH PRESSURES ON THE ELECTRICAL PROPERTIES
OF THE OXIDE $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$**

© I.S. Ustinova¹, N.V. Melnikova¹, N.I. Kadyrova², A.V. Tebenkov¹, A.N. Babushkin¹

¹Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
48, ulitsa Kuybysheva, 620026, Ekaterinburg, Russian Federation

²Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
91, ulitsa Pervomaiskaya, 620990, Ekaterinburg, Russian Federation

The electrical properties of the oxide $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$ were studied at pressures up to 50 GPa. The samples have been synthesized by barothermal method. These compounds crystallize in the cubic symmetry with a perovskite-type structure.

At ambient pressure in the temperature range from 10 to 300 K $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$ – oxide has a metallic conductivity. Electrical resistance of the examined compounds measured at room temperature decreases when the pressure is raised from 16 to 50 GPa. There are two interval, where the resistance first falls rapidly with the pressure increase, and then the rate of the drop in resistance slows sharply. The baric dependencies of the magnetoresistance were obtained at the magnetic field up to 1 T. The values of the magnetoresistance are negative and amount 2% at pressure 22 GPa. The pressure range P_T was determined, where a significant change of properties takes place.

The results obtained for $Ce_{0.8}Cu_3V_4O_{12}$ -oxide and the data of compounds $ACu_3V_4O_{12}$ (A – Gd, Tb, Er, Tm) have been compared. A shift of the PT regions towards higher pressures with increasing serial number A was found. The manifestation of the effect of chemical contraction may be associated with a change in the crystal and electronic structure is assumed.

Keywords: perovskite-type oxides, electrical resistance, high pressures, magnetoresistance.