Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Российский университет дружбы народов»
(РУДН)

На правах рукописи

ДАУ Ши Хьеу

ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ЗАРЯДОВОГО ТРАНСПОРТА И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НИЗКОРАЗМЕРНОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА $LiCu_2O_2$, СВЯЗАННЫХ С ЕГО ДОПИРОВАНИЕМ

Специальность 01.04.07 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

МОСКВА - 2015 год

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы

Кристаллы смешанно-валентного купрата лития $LiCu_2O_2=Li^{1+}Cu^{1+}Cu^{2+}O^{2-}{}_2$, обладающие кристаллохимическим родством с ВТСП купратами, вызывают практический интерес у теоретиков и экспериментаторов как модельные объекты для изучения особенностей магнитных и электронных транспортных свойств в низко-размерных квантовых антиферромагнитных (АФМ) системах с сильным взаимодействием спиновых, зарядовых и фононных степеней свободы. Кроме того, эти кристаллы обладают яркими мультиферроидными свойствами и проявляют эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние при сравнительно низких критических напряжениях. Поэтому разработка технологий выращивания монокристаллов подобных веществ, изучение особенностей их структуры, зарядового транспорта и магнитных свойств при контролируемом внешнем воздействии относятся к актуальным задачам физики конденсированного состояния. О повышенном интересе исследователей к изучению кристаллов $LiCu_2O_2$ (LCO) свидетельствует значительный рост в последнее время числа публикаций, посвященных этим кристаллам. Основные усилия были направлены при этом на изучение магнитных свойств кристаллов, в то время как изучению их электрических свойств уделялось незаслуженно мало внимания. Данные о транспортных свойствах кристаллов LCO представлены в литературе весьма слабо, практически не было изучено влияние легирования кристаллов и их структурной модификации на электрические и магнитные свойства. В частности, особый интерес представляет исследование влияния на выше упомянутые свойства кристаллов вариаций в них содержания экстра кислорода O_δ, которое, как следует из особенностей кристаллохимической структуры LCO, родственной структуре ВТСП типа 123, может изменяться в значительных пределах. При этом важно разработать методы внедрения в кристаллы O_δ и установить, существуют ли пороговые концентрации O_δ, сохраняющие устойчивость решетки, при которых можно достичь фазового перехода в металлическое состояние и явления сверхпроводимости.

Поэтому тема настоящей диссертации, посвященная исследованию модификации особенностей зарядового транспорта и магнитных свойств кристаллов низкоразмерного АФМ моттовского диэлектрика $LiCu_2O_2$ в результате воздействия различных физико-химических факторов, в том числе и легирования, является актуальной.

Целью работы являлось определение механизмов зарядового транспорта и возникновения особых магнитных свойств квазиодномерного фрустрированного низкоразмерного АФМ $LiCu_2O_{2+\delta}$, связанных с его допированием.

Основными задачами исследований, проводимых для достижения цели, являлись:

а) рост монокристаллов $LiCu_2O_2$ и новых твердых растворов на его основе;

б) проведение микроскопического, лазерного масс-спектрометрического и рентгеноструктурного анализов полученных кристаллов;

в) исследования электрических и магнитных свойствах кристаллов (вольт-амперных характеристик - ВАХ, температурных, частотных и полевых зависимостей проводимости и диэлектрических параметров кристаллов, температурных зависимостей намагниченности);

г) изучение влияния термообработки кристаллов в разных газовых атмосферах на их электрические и магнитные свойства;

д) анализ и обобщение полученных экспериментальных результатов об особенностях структурных и физических свойствах кристаллов, связанных с их допированием.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований служили монокристаллы $LiCu_2O_2$ и твердые растворы на их основе. Такой выбор обусловлен тем, что эти кристаллы обладают целым рядом интересных с научной и практической точек зрения магнитных, электрических, сегнетомагнитных и других свойств и их недостаточной изученностью. Слабая изученность этих кристаллов и кристаллов, допированных разными металлами, связана, главным образом, с нерешенными проблемами выращивания их монокристаллов. Поэтому имеется необходимость в проведении работ, направленных на получение достаточно крупных и качественных кристаллов рассматриваемых твердых растворов, на более детальные исследования структуры и свойств полученных кристаллов.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту. В работе полечен ряд новых научных результатов, основные из которых выносятся на защиту:

1. Новые данные о фазовой диаграмме системы Li_2CuO_2–CuO_x; разработанные технологии раствор-расплавной и зонной кристаллизации мультиферроидной фазы $LiCu_2O_2$ и твердых растворов $Li(Cu,Zn)_2O_2$, $(Li,Ag)Cu_2O_2$; выращивание монокристаллов указанных фаз размерами до 4x10x10 мм; получение недвойникованных кристаллов $LiCu_2O_2$.

2. Данные об образовании твердых растворов $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$, $(Li_{1-x}Ag_x)Cu_2O_2$ в областях составов x = 0 – 0,12 и x = 0 – 0,04, о влиянии внедрения атомов Zn и Ag в кристаллическую решетку фазы $LiCu_2O_2$ на ее структурные характеристики, определение предела растворимости в системах твердых растворов $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$, $(Li_{1-x}Ag_x)Cu_2O_2$.

3. Данные о температурной зависимости проводимости на постоянном токе σ_{DC}, температурной и частотной зависимостях комплексной проводимости $\sigma(\omega) = \sigma_{AC}$ кристаллов $LiCu_2O_2$ и твердых растворов $Li(Cu,Zn)_2O_2$, $(Li,Ag)Cu_2O_2$ в области 4,2 – 300 К и 0,1 – 100 кГц.

3а. Заключение о том, что у кристаллов $LiCu_2O_2$ и твердых растворах $Li(Cu,Zn)_2O_2$, $(Li,Ag)Cu_2O_2$ статическая проводимость σ_{DC} при T ~ 300 К переходит от активационного режима прыжков по ближайшим соседям - ППБС ($\sigma_{DC} = \sigma_o \exp(E_a/k_B T)$) в прыжковый режим проводимости по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям с переменной длиной прыжка (ПППДП), в котором проводимость изменяется по закону Мотта σ_{DC} = A.exp($(T_o/T)^{1/4}$. При температурах ниже температуры АФМ перехода ~25 K DC проводимость опять подчиняется закону Аррениуса, что связано с активацией носителей заряда через магнитную жесткую щель.

3б. Данные об анизотропии магнитных и электрических свойств кристаллов $LiCu_2O_2$ по главным кристаллографическим осям ***a, b*** и ***c***: $\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 2 : 1 : 10^4$.

3в. Данные о нелинейных электрических свойствах кристаллов твердых растворов $Li(Cu_{1-x},Zn_x)_2O_2$, $(Li_{1-x}Ag_x)Cu_2O_2$, проявляющих в некоторых областях составов (x(Zn) ≤ 0,05, x(Ag) < 0,02) эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние с S-образными вольт-амперными характеристиками.

4. Данные о влиянии термообработки кристаллов LCO в воздушной и гелиевой атмосферах на их структурные, транспортные и магнитные свойства, вызванные изменениями содержания и перераспределения сверх стехиометрического кислорода O_δ в структуре кристаллов.

Отжиг LCO в воздушной атмосфере, не изменяя содержания O_δ, вызывает перераспределения его в решетке, что приводит к сжатию решетки особенно вдоль оси ***c***, изменению типа доменной структуры, уменьшению кристаллической анизотропии проводимости и увеличению ее значения на несколько порядков, изменению характера температурной зависимости и возникновению состояния слабого ферромагнетизма при $T \leq 150$ K. Отжиг кристаллов в потоке гелия при тех же условиях уменьшает содержание O_δ в них, увеличивает структурный беспорядок, понижает проводимость и изменяет характеристики наблюдаемых в кристаллах релаксационных процессов.

Практическая значимость работы. Экспериментальные данные, полученные при разработке методик выращивания монокристаллов, при исследовании структуры, транспортных и магнитных свойств выращенных монокристаллов $LiCu_2O_2$ и твердых растворов на их основе $Li(Cu,Zn)_2O_2$, $(Li,Ag)Cu_2O_2$ представляют интерес: для разработки новых материалов электронной техники, для раскрытия механизмов возникновения в них особых электрических и магнитных свойств, построения теоретических моделей магнетизма и прыжкового транспорта в низкоразмерных электронно-коррелированных системах, развития научных основ синтеза материалов с заданными свойствами, и как справочный материал. В частности, полученные данные о проявлении в кристаллах $LiCu_2O_2$ и твердых растворов на их основе эффекта порогового по электрического полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние, представляют интерес для разработки на основе этих кристаллов активных элементов переключающих устройств, управляемых индуктивных элементов, а также в схемах различных релаксационных генераторов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях, в том числе: 4-й Межд. конф. «Фундаментальные проблемы ВТСП (ФПС11), Звенигород, 2011 гг.; XLVIII Всероссийской конференции по проблемам физики частиц, физики плазмы и конденсированных сред, оптоэлектроники, РУДН, г. Москва, май-2012 г; IL Всероссийской конференции по проблемам физики частиц, физики плазмы и конденсированных сред, оптоэлектроники, РУДН, г. Москва, май 2013 г; L Всероссийской конференции по проблемам динамики, физики частиц, физики плазмы и оптоэлектроники, РУДН, г. Москва, май 2014 г.; 63-й научно-технической конференции ФГБОУ ВПО «Московского государственного технического университета радиотехники, электроники и автоматики. 12 - 26 мая 2014 года, Москва, МГТУ МИРЭА.

Личный вклад автора. Определение направлений и задач исследований, проведение основных экспериментов по электрофизическим и магнитным исследованиям, по анализу и обобщению полученных результатов выполнены лично автором диссертации под руководством научного руководителя д.ф.-м.н

Э.А. Тищенко. Разработка технологий выращивания монокристаллов, выращивание кристаллов, их рентгенографический и термогравиметрический анализы выполнены лично автором под руководством научного консультанта д.т.н. А.А. Буша (МГТУ МИРЭА).

Публикация. Основные результаты диссертации опубликованы в 9 печатных работах, включающих 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и 5 прочих публикаций. Список основных публикаций приведен ниже.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, раздела, в котором изложены основные результаты и выводы, а также списка цитированной литературы в количестве 99 наименований. Общий объем диссертации составляет 119 страниц, включающих 59 рисунок и 5 таблиц.

Во введение обосновывается актуальность темы и объектов исследований, сформулированы основные цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе автора, его публикациях по теме работы, ее апробации.

В первой главе дан обзор литературы по теме исследований, в котором рассмотрены особенности структуры и свойств низкоразмерных купратов, особое внимание при этом уделяется купратам со связанными общими ребрами CuO_4-блоками с так называемыми лестничными структурами (ladder compound), приводятся сведения о методах и результатах синтеза, структуре и свойствах относящихся к ним купрата лития $LiCu_2O_2$ и твердых растворов на его основе.

Во второй главе дано описание основных экспериментальных методик и оборудования, используемых при исследованиях в диссертационной работе.

В третьей главе приводятся результаты синтеза, РФА, РСМА и ТГА монокристаллов $LiCu_2O_2$ и твердых растворов на их основе, изучения электрофизических и магнитных свойств полученных кристаллов и влияния на них допирования кристаллов.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертационной работы

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Тищенко Э.А. Особенности DC и низкочастотной AC проводимости в монокристаллах $LiCu_2O_{2+\delta}$ / Э.А.Тищенко, Х.Ш. Дау, О.Е.Парфенов [и др.] // Вестник РУДН. Серия «Математика. Информатика. Физика». 2013. – №2. – С.174–178.

2. Хьеу Ши Дау. Влияние растворимости атомов серебра на структуру, электрические и магнитные свойства мультиферроика $LiCu_2O_2$ / Хьеу Ши Дау, К.Е. Каменцев, В.П. Сиротинкин, К.А. Яковлев, Э.А. Тищенко, А.А. Буш // Неорганические материалы. 2015. Т.51. – №6. – С.660–668 (Hieu Sy Dau. Effect of silver solubility on the structural, electrical, and magnetic properties of multiferroic $LiCu_2O_2$ / Hieu Sy Dau, K.E. Kamentsev, V.P. Sirotinkin, K.A. Yakovlev, E.A. Tishchenko, A.A. Bush // Inorganic Materials, 2015. V. 51. – №6. – P. 598–606).

3. Сиротинкин В.П. Рентгенодифракционное исследование кристаллов $LiCu_2O_2$ с добавками атомов серебра / В.П. Сиротинкин, А.А. Буш, К.Е. Каменцев, Хьеу Ши Дау, К.А. Яковлев, Э.А. Тищенко // Кристаллография . 2015. – № 5. – С. 716–720 (Sirotinkin V. P. X-Ray Diffraction Analysis of $LiCu_2O_2$ crystals with additives of silver atoms / V.P. Sirotinkin, A.A. Bush, K.E. Kamentsev, H.S. Dau, K.A. Yakovlev, and E.A. Tishchenko // Crystallography Reports. 2015. – Vol. 60. – №. 5. – P. 662–666).

4. Дау Х.Ш. Анизотропия и низкочастотная динамика зарядового транспорта в монодоменных кристаллах $LiCu_2O_2$ в области низких температур и звуковых частот / Х.Ш. Дау, Э.А. Тищенко, А.А. Буш, К.Е. Каменцев // Вестник РУДН. Серия «Математика. Информатика. Физика». 2015. – №2. – С. 78–82.

Прочие публикации

5. Тищенко Э.А. Анизотропия и низкочастотная динамика зарядового транспорта в монодоменных кристаллах $LiCu_2O_2$ в области низких температур и

звуковых частот / Э.А. Тищенко, Дау Ши Хьеу, А.А. Буш, К.Е. Каменцев // Сб. расширенных тезисов 4-ю Международную конференцию «Фундаментальные проблемы сверхпроводимости» - «ФПС’11», Звенигород, 3-7 октября 2011г. Секция N. Новые сверхпроводники и родственные материалы. – С. 229–230.

6. Тищенко Э.А. Особенности DC и низкочастотной AC проводимости в монокристаллах $LiCu_2O_{2+\delta}$ / Э.А. Тищенко, Хьеу Ши Дау, О.Е. Парфенов, А.А. Буш, К.Е. Каменцев // Сб. трудов XLVIII Всероссийской конференции по проблемам физики частиц, физики плазмы и конденсированных сред, оптоэлектроники, Россия, г. Москва, май 2012 г, Секция «Оптоэлектроника и интегральная оптика» – С. 262–265.

7. Тищенко Э.А. Влияние локальной модификации кристаллической структуры $LiCu_2O_{2+\delta}$ на его зарядовый транспорт и магнитные свойства / Э.А. Тищенко, Х.Ш. Дау, А.В. Садаков, А.А. Буш, К.Е. Каменцев // Сб. трудов IL Всероссийской конференции по проблемам физики частиц, физики плазмы и конденсированных сред, оптоэлектроники, Россия, г. Москва, май 2013 г. Секция «Оптоэлектроника и интегральная оптика». – С. 188–191.

8. Дау Х.Ш. Влияние деформации кристаллической решетки на dc электрические свойства кристалла $LiCu_2O_{2+\delta}$ / Х.Ш. Дау, Э.А. Тищенко, А.А. Буш, К.Е. Каменцев // Сб. трудов L Всероссийской конференции по проблемам физики частиц, физики плазмы и конденсированных сред, оптоэлектроники, Россия, г. Москва, Май-2014г. Секция «Оптоэлектроника и интегральная оптика» – С. 261–264.

9. Яковлев К.А. Выращивание, структурные, электрофизические и магнитные свойства мультиферроидных кристаллов твердых растворов $Li(Cu_{1-x}Ag_x)_2O_2$ / К.А. Яковлев, К.Е. Каменцев, Х.Ш. Дау, Э.А. Тищенко, В.П. Сиротинкин, А.А. Буш // 63-я Научно-техническая конференция ФГБОУ ВПО «Московского государственного технического университета радиотехники, электроники и автоматики. 12 - 26 мая 2014 года. Москва. МГТУ МИРЭА..

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Особенности транспортных и магнитных свойств в электронно-коррелированных системах

1.1.1 Системы с сильной корреляцией электронного взаимодействия

Физика материалов с сильными электронными корреляциями (СЭК), как результат кулоновского отталкивания электронов с антипараллельными спинами на атомной орбитали, основывается на учете конкурирующих взаимодействий зарядовых, спиновых, орбитальных и решеточных степеней свободы [1–3]. Эти взаимодействия характеризуются тенденцией к образованию в таких системах магнитного, зарядового или орбитального упорядочения. Это приводит к возникновению целого ряда удивительных физических свойств в таких системах. Например, в оксидах и халькогенидах переходных и редкоземельных металлов, обладающих СЭК, развиваются неустойчивости к возникновению: фазовых переходов и экзотических фаз, включая псевдощелевое состояние в купратах и манганитах [4, 5], высокотемпературной сверхпроводимости [6–8], колоссального магнитосопротивления, наблюдаемого в манганитах лантана и халькогенидах европия [9–13], аномальной термоэдс в кобальтитах [14] и многое другое.

К числу систем, обладающих СЭК, принадлежат и низкоразмерные (квазиодномерные и двумерные) электронные системы, которые в течение многих десятилетий привлекали внимание как экспериментаторов, так и теоретиков. В таких системах из-за сильных квантовых флуктуаций возникают сильные взаимодействия между электронными, спиновыми и фононными степенями свободы, которые порождают большое разнообразие основных состояний с уникальными электрическими и магнитными свойствами.

Например, целый ряд квазиодномерных органических и неорганических проводников со слабой связью (т. н. «фрелиховских сверхпроводников») могут переходить в состояния волн зарядовой (ВЗП) или спиновой (ВСП) плотности. При этом в результате взаимодействия зарядовых и спиновых степеней свободы электронной системы с решеткой понижается её кинетическая энергия с образованием щели на уровне Ферми и возникновением одномерных волн зарядовой или спиновой плотности и аналогичной дисторсии решетки с волновыми векторами, равными удвоенному импульсу Ферми невозмущенной системы. Исследованию таких состояний в квазиодномерных материалах посвящены обзоры [15, 16]. Оставаясь в рамках обсуждаемой темы, следует отметить резкое изменение после перехода в эти состояния статических и динамических свойств зарядового транспорта в этих материалах, вклад в который, помимо одночастичных возбуждений, дают коллективные возбуждения в виде волн зарядовой плотности. ВЗП в отсутствии электрических полей запинингованы либо примесями, либо решеткой и испытывают тепловые фазовые колебания подобно затухающим гармоническим осцилляторам на собственных частотах в диапазонах мм или см волн. Например, полный спектр возбуждений ВЗП для соединения $K_{0.3}MoO_3$ представлен в работе [17]. Отклик ВЗП на постоянное напряжение проявляется в существовании зависимого от температуры порогового напряжения, выше которого начинается режим их «скольжения». Это сопровождается возникновением нелинейных вольт-амперных характеристик (ВАХ), полевой зависимостью статической проводимости и генерацией низкочастотных узкополосных шумов [15]. У некоторых материалов при достаточно высоких полях на нелинейных S–образных ВАХ появляется второе критическое поле, при котором возникает неустойчивость и эффект переключения [18, 19]. Отклик ВЗП на синусоидальное напряжение характеризуется частотной и температурной зависимостью комплексной проводимости (диэлектрической проницаемости), существованием релаксационных потерь дебаевского типа с широко распределенными временами релаксации, зависящими от температуры [20]. Кроме того, следует отметить также влияние величины одновременно приложенного статического напряжения на характер отклика ВЗП на переменный сигнал. Так, при полях выше критических при совпадении частот приложенного внешнего сигнала и возникающего узкополосного генерируемого шума возникают нелинейные интерференционные эффекты в полевых зависимостях реальной и мнимой частях диэлектрической проницаемости в виде разного рода особенностей [15, 19, 20].

Другую интересную систему составляют соединения квазиодномерных оксидов 3d-переходных металлов и в том числе купратов меди. Последние являются одномерными моделями структурно родственных им высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) купратов, построенных из слабо взаимодействующих между собой цепей квадратов CuO_4, связанных между собой углами или сторонами в виде ленточных или лестничных структур. Среди наиболее исследованных можно отметить купраты $SrCuO_2$, Sr_2CuO_3, $SrCu_2O_3$ и $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ [21–24]. Эти квазиодномерные электронные системы с сильными электронными корреляциями являются изначально антиферромагнитными моттовскими диэлектриками. Интерес к этим системам вызван исследованием физических процессов в результате их допирования, т. е. при внедрении дырок в антиферомагнитную сильно взаимодействующую электронную среду, в результате которого возникают коллективные возбуждения в виде спинонов и холонов как отдельных квазичастиц с разделенными спиновыми и зарядовыми степенями свободы [25]. Доминирование потенциальной энергии над кинетической при легком допировании электронной системы способствует развитию в этих системах неустойчивостей в виде автолокализации носителей заряда [26, 27], а при дальнейшем увеличении допинга образованию различных форм зарядового и магнитного порядка [24]. В этом смысле квазиодномерные купраты являются подходящими модельными объектами для исследования в ВТСП родительских соединениях процессов допирования, сопровождающихся образованием в них неоднородностей электронной и спиновой плотности на наномасштабах в виде разных форм зарядового и спинового порядка (страйпы и т. д.) [28]. Вклад одночастичных и коллективных возбуждений в зарядовый транспорт этих соединений проявляется в особенностях полевых, частотных и температурных зависимостей статической и динамической проводимостей. Согласно исследованиям, в купратах стронция отклик на постоянный и переменный ток показывает резистивные и диэлектрические свойства, аналогичные свойствам квазиодномерных материалов в состоянии ВЗП: пороговую нелинейность статической проводимости, S–образные ВАХ с эффектом переключения, высокую диэлектрическую константу, полевую и частотную зависимости комплексной проводимости, дебаевские релаксации и т. д. [22, 24, 29].

1.1.2 Полярон

Поляроном называется квазичастица, которая вводится в физике конденсированных сред для описания сильного взаимодействия (сильной связи) между электронами и атомами в твердом теле посредством зарядовых и спиновых степеней свободы [30, 31]. Электрон, находящийся в деформируемой среде, благодаря либо дальнодействующему, либо короткодействующему взаимодействию с окружающими его атомами в ионных или ковалентных кристаллах, соответственно, создает локальную поляризацию и деформацию кристаллической решетки, что в зависимости от силы взаимодействия с решеткой и от размерности системы может его автолокализовать. Этот электрон с окружающей его областью поляризованной и деформированной решетки, так называемым фононным облаком, под действием внешних воздействий может перемещаться как целая частица – полярон. Это значительно снижает подвижность электронов и увеличивает его эффективную массу [30].

Впервые концепция полярона была предложена Л. Д. Ландау в 1933 году для описания электрона, движущегося в диэлектрическом кристалле. Размер полярона определяется соотношением между размером возмущенной области кристалла (радиус полярона $\boldsymbol{r_p}$) и постоянной решетки $\boldsymbol{a}$. О поляроне большого радиуса говорят в тех случаях, когда $\boldsymbol{r_p} >> \boldsymbol{a}$. Если верно обратное соотношение, $\boldsymbol{r_p} < \boldsymbol{a}$, то мы имеем полярон малого радиуса, иногда понятие полярона промежуточного радиуса используется для случая $\boldsymbol{r_p} \sim \boldsymbol{a}$.

Условия образования решеточных поляронов малого и большого радиусов в деформируемой среде при наличии примесного потенциала с учетом характера взаимодействия, силы эдектрон-фононной связи и размерности системы подробно проанализированы в работе [32]. В оксидах и халькогенидах переходных и редкоземельных металлов, обладающих СЭК, установлено [9–13], что зарядовый транспорт осуществляется прыжками малых поляронов.

Поскольку локализованный зарядовый носитель (n или p типа) обладает спином (S=1/2), то при наличии в решетке атомов с магнитными моментами взаимодействие между ними и носителем будет поляризовать вокруг него их спины и образовывать связанный магнитный полярон малого радиуса [33].

Автолокализованный носитель расположен в потенциальной яме, глубина которой зависит от расположения окружающих атомов и поэтому модулируется их тепловым движением. Переход носителя между двумя локализованными состояниями различной энергии может произойти только тогда, когда картина атомных смещений около этих двух пространственных позиций изменится так, чтобы эти электронные состояния совпали (выродились) для совершения квантового туннелирования. Такие переходы сохраняют энергию, так как избыток колебательной энергии атомов при переходе компенсирует изменение электронной энергии. Эти переходы называются прыжками при участии фононов (PA – phonon assisted). С точки зрения динамики носителей и динамики локальных продольных фононов PA прыжки можно разделить на адиабатические и не адиабатические. Прыжки являются адиабатическими, если время вырождения состояний существенно больше времени туннелирования между ними. В противоположном случае – неадиабатический.

При высоких температурах – порядка половины дебаевской температуры и выше – полярон движется от узла к узлу перескоками (прыжками), поглощая фононы с энергией *kT*, то есть в этом случае проводимость носит активационный характер. При низких температурах роль тепловых колебаний берут на себя нулевые колебания решетки**,** и движение полярона по кристаллу является безактивационным [34 – 42].

Эффективная масса полярона малого радиуса может быть достаточно большой. Поскольку эффективная масса обратно пропорциональна ширине зоны, то образование поляронов сопровождается сужением энергетической зоны (эффект поляронного сужения) [30]. Если концентрация поляронов увеличивается, то, начиная с некоторой критической концентрации (N — полное число узлов), два полярона будут стремиться поляризовать одни и те же ионы, что в принципе может привести к рождению поляронных пар – биполяронов [31].

1.1.3 Прыжковая проводимость

Это механизм электропроводности в твердых телах, связанный с «перескоками» квазичастиц (электронов, дырок или поляронов), локализованных в пространстве, из одного состояния в другое. Прыжковая проводимость (п.п.) наблюдается в неупорядоченных системах, у которых локализованные состояния квазичастиц случайным образом распределены в пространстве и по энергиям $\boldsymbol{\varepsilon}$. Причем распределение по энергиям состояний квазичастиц вокруг уровня Ферми $\boldsymbol{\mu}$ характеризуется функцией распределения состояний (DOS). При прыжке квазичастицы из одного состояния в другое дефицит или избыток энергии покрывается за счёт поглощения или излучения фононов, т.е. путем обмена энергией с тепловыми колебаниями атомов. С этим связана характерная температурная зависимость электрического сопротивления R. При умеренно низких температурах, когда доминируют «прыжки» между соседними состояниями, имеет место активационная зависимость Аррениуса $lnR \sim T^{-1}$. С понижением температуры наиболее вероятными становятся более длинные прыжки с меньшим дефицитом по энергии. Это приводит к прыжкам с переменной длиной или моттовской зависимости $lnR \sim T^n$, где $n < 1$ [43–45].

Квазичастица прыгает с занятого состояния на свободное. Поэтому необходимым условием прыжковой проводимости является наличие свободных позиций [43 – 45].В таком случае вероятность прыжка с учетом обратного процесса будет пропорциональна $p_1(1\text{-}p_2)+p_2(1\text{-}p_1)$, где p_1 и p_2 – вероятности заселенностей этих состояний.

Теоретические модели и механизмы п.п в разупорядоченных средах исследовались и были построены многими авторами в течение последней половины прошлого века (см. для примера обзоры [46] и [47]). В основном виде п.п можно разделить на два типа: а) прыжковая проводимость между ближайшими соседями (ППБС) и б) прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка (ПППДП). Первый режим характеризуется постоянной энергией прыжка (активации) E_a и имеет место при температурах выше дебаевской температуры с участием многих оптических коротковолновых фононов и поэтому возможен между состояниями с большой разностью энергий. С понижением температуры ниже дебаевской в связи с вымораживанием энергичных оптических фононов в п.п. начинают играть превалирующую роль низко энергичные длинноволновые акустические фононы и характер микроскопического разброса локализованных состояний. Поэтому с участием акустических фононов наибольшую вероятность имеют одно фононные прыжки носителей на более удалённые свободные узлы, но с более близкими энергиями. Это приводит к так называемой ПППДП. Н. Мотт был первым, кто показал, что в этих условиях прыжки могут происходить в оптимальной энергетической полосе $(\varepsilon_{max} - \mu, \varepsilon_{max} + \mu)$ [44].

Прыжковая проводимость на постоянном токе.

Н. Мотт [44] рассмотрел для случая слабой связи два возможных механизма проводимости электронов на постоянном токе, когда энергия

Ферми лежит в интервале энергий, в котором состояния локализованы из-за микроскопического структурного беспорядка.

i) Это возбуждение электронов из примесного состояния в зону подвижности, тогда:

$$\pm = \pm_{мин} \exp\left(-\frac{£}{k_B T}\right), \tag{1.1}$$

Этот вид проводимость обычно осуществляется при высоких температурах или малой разности энергий перехода £ .

ii) Термически активированная прыжковая проводимость носителей, находящихся в состояниях вблизи уровня Ферми (рис. 1.1). Вероятность перескока *p* электрона из одного в другое локализованное состояние содержит множители:

а) фактор Больцмана *exp* $(-\varepsilon/k_B T)$, где ε – разность энергии двух состояний, k_B – постоянная Больцмана.

б) множитель $v_{фон}$, зависящий от спектра продольных фононов,

в) множитель, зависящий от перекрытия волновых функций (если перекрытие мало – состояния удалены друг от друга – то этот множитель равен $exp(-2\alpha R)$, где $1/\alpha$ - радиус волновой функции, соответствующий радиусу локализованного состояния, если перекрытие значительное, то он будет порядка 1).

Выражение для проводимости определяется как:

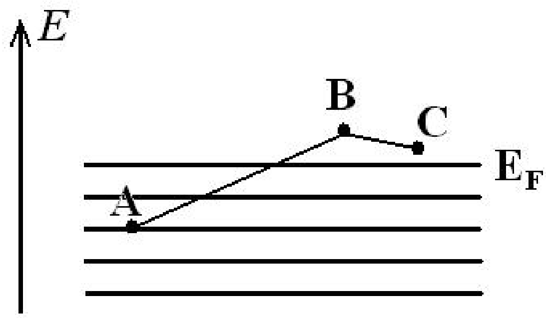


Рисунок 1.1. Механизм прыжковой проводимости. Показаны два прыжка, из А (занятый узел) в В и из В в С [44].

$$\pm \approx \left(\frac{e^2}{k_B T} \right) pR^2 N\left(E_F\right) k_B T \approx e^2 pR^2 N\left(E_F\right), \qquad (1.2)$$

где вероятность перескока в единицу времени есть

$$p = \neg_{фон} \exp\left(-2\sim R - \frac{\pounds}{k_B T} \right), \qquad (1.3)$$

R –длина прыжка, $N(E_F)$ –плотность состояний на уровне Ферми.

Величина ε обратно пропорциональна плотности состояний $N(E)$. При сильной локализации носитель заряда прыгает не далее чем к ближайшему соседу, поэтому:

$$\pounds \approx \frac{1}{R^3 N(E)} \qquad (1.4)$$

При низких температурах ε не будет постоянной, так как электроны прыгают на более удаленные состояния с более близкими энергиями. Внутри сферы радиуса R около локальной позиции число состояний с энергией между ε и $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ будет [44]:

$$\left(\frac{4\text{®}}{3} \right) R^3 N\left(\pounds\right) d\pounds\ , \qquad (1.5)$$

тогда средняя разность $\Delta\varepsilon$ при больших R будет

$$\Delta\pounds = \frac{3}{4\text{®}\, R^3 N\left(E_F\right)}, \qquad (1.6)$$

а выражение для частоты перескока

$$\neg_{фон} \exp\left\{ -2\sim R - \left[\left(\frac{4\text{®}}{3} \right) R^3 N\left(E_F\right) k_B T \right]^{-1} \right\}. \qquad (1.7)$$

Максимальное значение вероятности перескока получается путем оптимизации показателя (1.7) по длине прыжка R_{opt} при

$$2\sim = \left[\frac{9}{4} \text{®}\, R^4 N\left(E_F\right) k_B T \right]^{-1} \qquad (1.8)$$

Исключая оптимальную длину прыжка R_{opt} в (1.7) с помощью (1.8), мы получаем частоту перескоков

$$\neg_{фон} \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right), \; B \approx 2{,}1\left[\frac{\sim^{3}}{k_B N\left(E_F\right)}\right]^{1/4}, \qquad (1.9)$$

отсюда на основе выражений (1.2) и (1.3) следует, что при низких температурах для проводимости имеет место формула

$$\pm = \pm_o \left(\frac{T_o}{T}\right)^{1/4}, \qquad (1.10)$$

где температура Мотта T_M имеет значение [36, 48]

$$T_M = 2{,}1^4.[\alpha^3/k_{\boldsymbol{B}}N(E_F)] \qquad (1.12)$$

В моттовской модели сделано одно важное предположение: плотность электронных состояний на единицу объема и энергии $N(E_F)$ вблизи уровня Ферми является постоянной. При таком предположении концентрация состояний, попадающих внутрь симметричной относительно уровня Ферми полоски, задаваемой неравенством $|\varepsilon - \mu| \le \Delta\varepsilon$, определяется выражением $n(\Delta\varepsilon) = 2N(E_F)\Delta\varepsilon$. Типичное расстояние между позициями в оптимальном случае можно найти из (1.8) и $n(\Delta\varepsilon)$ согласно связи

$$R_{opt} \approx [n(\Delta\varepsilon)]^{-1/3} = [(9/2)\pi\alpha^{-1}N(E_F)k_BT]^{-1/4}, \qquad (1.13)$$

а оптимальная ширина полоски $\Delta\varepsilon_{opt}$ для прыжков с переменной длиной находится из (1.13) и равна

$$\Delta\varepsilon_{opt} = [(9/2)\pi]^{3/4}((k_BT)^{3/4}[N(E_F)/\alpha^3]^{1/4} = k_B\, T^{3/4}T_o^{\,1/4}, \qquad (1.14)$$

Таким образом, согласно формулам (1.13) и (1.14) режим ПППДП будет переходить в режим ППБС ($\sigma = \sigma_o exp\{E_a/k_BT\}$) при такой температуре, когда монотонно возрастающая с температурой ширина оптимальной моттовской полоски (ОМП) состояний, дающих вклад в проводимость, начнет превышать верхнюю границу $\Delta\varepsilon_{max}$ (высокие T) или становится меньше нижней границы $\Delta\varepsilon_{min}$ (низкие T) в плотности состояний. Значение верхней границы плотности состояний можно оценить из выражения

$$\Delta\varepsilon_{max}/k_B = T_0^{\,1/4}.T_H^{\,3/4} \qquad (1.15)$$

где величину T_H можно определить из кривых температурной зависимости проводимости $\sigma(T)$, построенных в координатах ($\ln\sigma$, $T^{-1/4}$) или ($\ln\sigma$, T^{-1}), как температуру перехода из режима ПППДП в режим ППБС.

Б.И. Шкловский и А.Л. Эфрос [43] (SE) показали, что кулоновское взаимодействие между локализованными электронами открывает мягкую параболическую щель – кулоновскую щель – Δ. Если ширина оптимальной полоски $\Delta\varepsilon_{max}$ больше ширины кулоновской щели Δ, то для прыжковой проводимости справедлив закон Мотта. В обратном случае, когда $\Delta\varepsilon_{max} \le \Delta$, выражение для проводимости имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_{SE}}{T}\right)^{1/2}, \qquad (1.16)$$

в котором температура Эфроса-Шкловского T_{SE} есть

$$T_{SE} = \frac{\beta_{SE} e^2 \xi}{\kappa k_B}, \qquad (1.17)$$

где константа β_{SE} = 2,8, κ – диэлектрическая проницаемость решетки. Ширина кулоновской щели зависит от температуры по закону $\Delta/k_B = (TT_{SE})^{1/2}$. При понижении температуры $T < T_V$, когда выполняется условие $\Delta\varepsilon_{opt}(T) \le \Delta(T_V) = k_B(T_V T_{SE})^{1/2}$, может происходить смена режима Мотта на режим Эфроса-Шкловского. Температура T_V, при которой возникает этот переход, определяется из кривых температурной зависимости проводимости $\sigma(T)$, построенных в координатах ($\ln\sigma$, $T^{-1/2}$).

Таким образом, в общем случае прыжковая проводимость описывается универсальным выражением [37, 43, 44]

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{p}, \qquad (1.18)$$

в котором зависимый от температуры префактор имеет вид

$$\sigma_0 = AT^{-m}, \qquad (1.19)$$

где A и m – постоянные.

В модели Мотта, которая хорошо работает в приближении слабой связи во многих случаях аморфных полупроводников, имеют место в трехмерном случае значения ν = 1 и 1/4 для ППБС и ПППДП режимов, соответственно. Основываясь на подходе типа (1.5), (1.7) и (1.8), справедливого в трех измерениях, его можно обобщить для произвольной размерности и установить, что $\nu = 1/(d+1)$, где d – размерность системы.

Анализ значений температурного показателя m в префакторе (1.19) был проведен на основе метода протекания на случайной сетке сопротивлений Миллера-Абрахамса в работе [43] для ε_3 –проводимости и режима Мотта при $\Delta\varepsilon_{opt} > \Delta$, а в работе [37] для режима SE при $\Delta\varepsilon_{opt} \leq \Delta$. Установлена зависимость m от параметра $\Gamma = (\Delta\varepsilon_{opt}a/2\hbar s)^2$, который характеризует эффективность взаимодействия фононов с локализованными электронами. Здесь a – радиус локализации, $s = \omega/q$ – скорость, частота и волновое число звуковой волны, соответственно. По смыслу вывода $\Delta\varepsilon_{opt}a/2\hbar s \sim qa$ и при $qa > 1$ это взаимодействие ослабевает из-за осцилляций смещений под действием акустической волны в объеме, где волновая функция электрона не мала. В связи с этим важна пространственная асимптотика огибающей волновой функции, зависящая от масштаба структурных дефектов. В случае дальнодействующих потенциалов имеем огибающую $F(r) \sim \exp(-r/a)$ и при ν =1/2 – $m(\Gamma \ll 1) = 1/2$ или $m(\Gamma \gg 1) = 9/2$; а для $\nu = 1/4$ – $m(\Gamma \ll 1) = 1/4$ или $m(\Gamma \gg 1) = 25/4$. В тоже время для короткодействующих потенциалов имеем огибающую $F(r) \sim r^{-1} \exp(-r/a)$ и при ν =1/2 – $m(\Gamma \ll 1) = -3/2$ или $m(\Gamma \gg 1) = 5/2$; а для ν =1/4 – $m(\Gamma \ll 1) = - 3/4$ или $m(\Gamma \gg 1) = 21/4$ [37].

В случае сильной связи зарядовыми носителями становятся малые поляроны (SP). При наличии структурного беспорядка, помимо случайного распределения локализованных состояний в пространстве и по энергиям $\boldsymbol{\varepsilon}$, возникает еще один случайный параметр в виде поляронного смещения - барьера $\boldsymbol{W}$. Это приводит к модификации моттовской модели, которая была проведена в работе [48]. В этом случае вклад в п.п. будут давать состояния вокруг Ферми уровня из гиперполоски шириной $\boldsymbol{\varepsilon}$ и высотой $\boldsymbol{W}$. Тогда вероятность типичного прыжка между двумя позициями, принадлежащими этой гиперполоске, определяется выражением:

$$w(\varepsilon,W) \propto exp\{-2r/a - (\varepsilon + W/2)/T\}, \qquad (1.20)$$

где $a = \alpha^{-1}$ – радиус локализации электронной волновой функции, T измерена в единицах энергии и r есть среднее расстояние между позициями в гиперполоске:

$$r = N^{-1/d} = (G\varepsilon W)^{-1/d}, \qquad (1.21)$$

здесь N – концентрация позиций в гиперполоске, d = 2 или 3 есть размерность системы и G есть совместная плотность поляронных состояний (DOS) таких, что $G(\varepsilon_o,W_o).d\varepsilon.dW$ – вероятность в единице объема найти позицию с ε в интервале (ε_o, $\varepsilon_o + d\varepsilon$) и с W в (W_o, $W_o + dW$). Рассматривая плотность G постоянной и пренебрегая кулоновскими корреляциями, с помощью (1.21) и (1.20) можно найти, что вероятность $w(\varepsilon,W)$ как функция ε и W достигает максимума при оптимальных размерах гиперполоски:

$$\varepsilon_{opt} = W_{opt}/2 = T[T_o^{(d)}/T]^{2/(d+2)},\ r_{opt} = (a/2)[T_o^{(d)}/T]^{2/(d+2)}, \qquad (1.22)$$

$$T_o^{(d)} = [\beta_o^{(d)}/Ga^d]^{1/2},$$

(1.23)

здесь и ниже значения $\beta_o^{(d)}$ =21,1 или 31,2 для d = 2 или 3, соответственно, находятся из перколяционной теории и Монте-Карло вычислений. Таким образом, прыжковая проводимость для SP сохраняет температурную зависимость типа (1.18) и (1.19), но только с показателем $\nu = 2/(d+2)$ и имеет вид:

$$\sigma = \sigma_o exp\{-[T_o^{(d)}/T]^{2/(d+2)}\} \qquad (1.24)$$

Если в системе поляронное смещение изменяется в интервале (W_{min}, W_{max}), то с повышением температуры при $T > T_1^{(d)мо}$ может выполняться неравенство $W_{opt}(T) > W_{max} = W_{opt}(T_1^{(d)})$, где:

$$T_1^{(d)} = \{[t_o^{(d)}W_{max}/4]^{d+1}/T_M^{(d)}\}^{1/d},\ T_M^{(d)} = \beta_M^{(d)}/ga^d \qquad (1.25)$$

здесь численные факторы равны $t_o^{(d)}$ = 0,546 или 0,607 и $\beta_M^{(d)}$ = 13,8 или 17,0 для d = 2 или 3, соответственно, а g – обычная электронная DOS. В результате будет происходить переход из режима прыжковой проводимости SP с переменной длиной прыжка и переменным барьером (ПППДПБ) к режиму Мотта в следующем виде:

$$\sigma = \sigma_o\, exp\{-[T_M^{(d)}/T]^{1/(d+1)} - \tau_d W_{max}/T\}\ , \qquad (1.26)$$

где для перколяционного параметра имеем τ_d = 0,189 или 0,174 для d = 2 или 3. В показателе экспонененты выражения (1.26), справедливого в переходном режиме, активационный член меньше моттовского.

При низких температурах и электронная g, и комбинированная G плотности состояний не могут обрабатываться как постоянные из-за возникновения мягкой кулоновской щели вблизи уровня Ферми как результат длинномасштабных кулоновских корреляций между дырками и электронами. Максимальную ширину этой щели можно оценить как

$$\varepsilon_C = \Delta = [(e^2/k)^d g]^{1/(d-1)} = [(e^2/ka)^d/T_M^{(d)}]^{1/(d-1)}, \qquad (1.27)$$

Эта щель будет модифицировать режим ПППДПБ в режим ПППДП типа SE при понижении температуры ниже $T < T_2^{(d)}$, когда будет выполняться условие $\varepsilon_C > \varepsilon_{opt}(T_2^{(d)})$ с

$$T_2^{(d)} = \varepsilon_C[\varepsilon_C /T_o^{(d)}]^{2/d}, \qquad (1.28)$$

Можно видеть, что температурный интервал $[T_2^{(d)} < T < T_1^{(d)}]$, где выполняется режим ПППДПБ, может быть достаточно большим, если поляронный эффект является сильным.

При низких температурах, если система обладает W_{min}, закон (1.24) нарушается, если $W_{opt}(T_3^{(d)}) < W_{min}$, при $T_3^{(d)} = (W_{min}/W_{max})^{(d+1)/d} T_1^{(d)}$. Тогда режим (1.24) может наблюдаться в интервале $max[T_2^{(d)}, T_3^{(d)}] < T < T_1^{(d)}$, который будет существовать, если $(W_{max} - W_{min})/\varepsilon_C >> 1$. При низких темературах, когда $[2(T^d T_M^{(d)})]/W_{min} << 1$ и $T << T_3^{(d)}$, режим модифицируется к виду:

$$\sigma = \sigma_o\, exp\{- W_{min}/2T - [s_d T_M^{(d)}/T]^{1/(d+1)}\}, \qquad (1.29)$$

где s_d = 0,643 при d = 2 или 0,63 при d = 3. Если разность $W_{max} - W_{min}$ будет меньше ширины моттовской полоски ε_{opt}, режим ПППДПБ, описываемый уравнением (1.24) прекращает работать. Флюктуации W_{max} - W_{min} больше не важны и, если кулоновские корреляции не существенны $W_{max} > \varepsilon_C$, проводимость при высоких температурах описывается формулой (1.26), а при низких (1.29).

Итак, в общем случае механизм прыжковой проводимости характеризуется двумя независимыми параметрами v и m, как это видно из формул (1.18) и (1.19). Поэтому необходимо независимое и одновременное их определение. Для этого на основе экспериментальной зависимости $\sigma(T)$ может быть использован дифференциальный метод. Вводя локальную энергию активации $E_D = -d\ln\sigma/d(1/k_BT)$ и переписывая уравнения (1.18) и (1.19) в виде:

$$\ln[(E_D/k_BT) + m] = \ln v + v\ln T_{oj} + v\ln(1/T), \qquad (1.30)$$

можно видеть, что в определенном режиме прыжковой проводимости при заданном значении m левая часть уравнения (1.30) является линейной функцией от $ln(1/T)$, по наклону которой можно определить значение параметра v. Значение T_{oj} (T_M, T_{SE} или $T_o^{(d)}$) может быть определено также из этой зависимости.

Таким образом, определение параметров m, v и T_{oj} в общем случае, исходя из температурной зависимости проводимости согласно уравнениям (1.18) и (1.19), дает нам информацию не только о механизмах прыжков, но и о типах участвующих в них квазичастиц и характере локализации их одноэлектронных волновых функций.

Например, ППБС малого полярона, возникающий при $\Delta\varepsilon_{opt} > \Delta\varepsilon_{max}$, соответствует значениям $v = 1$ и $m = 1$ (адиабатический режим) или $m = 3/2$ (неадиабатический режим). Первый режим устанавливается когда частота прыжков превышает частоту осцилляций дна потенциальной ямы, в которой электрон локализован. При обратном условии имеет место неадиабатический режим [44].

Кроме того, обнаружено, что (например, в материалах LCMFO [37] и LSMFO [47, 50]) значение m зависит не только от режима прыжковой проводимости (v), но и от типа волновой функции локализованных электронов [37]. В манганитах перовскитах, в результате индукции дополнительного микроскопического структурного беспорядка в катионной подрешетке [37, 47], m = 25/4 для ПППДП Мотта и 9/2 для ПППДП Шкловского-Эффроса.

Итак, измерение низкотемпературной прыжковой проводимости в твердых телах является удобным инструментом для исследования их подщелевой энергетической структуры, которая характеризуется распределением плотности одноэлектронных состояний (DOS) вблизи уровня Ферми. Смена типов прыжковых механизмов при понижении температуры свидетельствует о зависимости распределения DOS от энергии. Установлено из рассмотренных выше теоретических моделей, что в конкретных условиях реализация определенного типа прыжковой проводимости зависит от соотношения свойств вещества и температуры. На рис. 1.2 представлена картина сменяющих друг друга с температурой механизмов проводимости. Эта картина построена в предположении, что справедлива слабая связь и уровень Ферми лежит в примесной зоне локализованных состояний слабо легированного полупроводника [45].

Для веществ с сильной связью, в которых могут возникать решеточные или связанные магнитные SP, в DOS около Ферми уровня может образоваться жесткая щель δ с $g(E_F)$ ~ 0, величина которой будет определяться работой, необходимой для уничтожения и рождения носителем заряда и спина поляризации окружающей среды при его прыжке из начального в конечное состояние. Эта энергия равна половине поляронного смещения $W_{\min}/2$. Однако, если в системе присутствует микроскопический беспорядок в кристаллической и магнитной подрешетках, рождающий некоторое распределение электронной потенциальной энергии шириной $2E_d$, то жесткая щель изменится и будет равна

$$\delta = W_{\min}/2 - E_d/2, \qquad (1.32)$$

Рисунок 1.2. Изменение механизма прыжковой проводимости по мере уменьшения температуры. При каждой температуре показаны особенности в плотности состояний в соответствующем масштабе [43].

Отсюда видно, что при сильном беспорядке поляронный эффект может размываться. Наблюдаться жесткая щель может при низких T, когда $\Delta(T) < \delta$.

Прыжковая проводимость на переменном токе. Измерение реальной и мнимой частей частотно-зависимого отклика образца является хорошо установленной техникой для изучения твердого тела. Она основана на измерении либо двух квадратурных компонент относительной диэлектрической проницаемости ε_1 и ε_2 или реальной проводимости образца σ_1 и ее мнимой компоненты σ_2. Формально, имеется дисперсионная связь $\sigma_1 = \omega\varepsilon_2\varepsilon_o$ и $\sigma_2 = \omega\varepsilon_1\varepsilon_o$, где ω есть угловая частота приложенного поля и две записи представляют одно и тоже измерение. Данная техника широко используется в физике аморфных полупроводников и материалов с сильной связью, так как проводимость на переменном токе (a.c.) часто определяется электронными состояниями глубоко внутри принципиальной энергетической щели, в области вокруг уровня Ферми. В теоретической литературе наиболее широко изучены релаксационные процессы в парных центрах, в которых возбуждающее поле инициирует переходы между парой состояний, управляемые внутренним временем релаксации *τ*. Причем результирующие потери будут определяться парами, имеющими *τ* вокруг ω^{1}, а случайное распределение окружения пар будет определять широкое распределение *τ*. Таким образом, знание потерь при известном механизме релаксации несет информацию о количестве и распределении центров [50, 51].

В отличии от проводимости на постоянном токе (d.c.), где требуется непрерывный перколяционный путь между электродами для протекания тока, a.c. проводимость определяется только электронными переходами между локальными парами состояний, случайно распределенными в пространстве и по энергии.

В экспериментальных данных для многих кристаллических и некристаллических материалов наблюдалась частотная зависимость проводимость $\sigma(\omega)$ на переменном токе, которая описывается выражением

$$\sigma(\omega) \sim C\omega^{s} \qquad (1.31)$$

где *s* порядка 0,8 [43, 44]. Обычно *C* слабо зависит от температуры.

Н. Мотт и Э. Дэвис [44] предположили, что это поведение можно объяснить, если вещество содержит диполи, у которых есть две или больше возможных ориентаций с энергиями W_1 и W_2 ($\Delta W = =W_1 - W_2$), причем значения ΔW и времени перехода между состояниями τ могут изменяться в широком интервале, включая нули. Если в единице объёма вещества есть *n* позиций, каждая из которых представляет собой диполь с дипольным моментом *D*, тогда диэлектрическая поляризация в переменном электрическом поле F с частотой *ω* равна

$$\frac{nDF\cos^{2}-}{k_B T\left(1+\mu^{2}2^{\,2}\right)}\left\{1+\exp\left(\frac{\Delta W}{k_B T}\right)\right\}^{-1} \qquad (1.32)$$

где F – напряженность электрического поля, θ – уголь наклона диполя к полю. Усреднив $\cos^2\theta$ по всем направлениям, то получим 1/3. Тогда выражение проводимости на частоте ω имеет формулу:

$$\pm\left(\mu\right)=\frac{nD^2\mu^{2}2}{3k_BT}\left(1+\mu^{2}2^{2}\right)^{-1}\left\{1+\exp\left(\frac{\Delta W}{k_BT}\right)\right\}^{-1} \tag{1.33}$$

Если вблизи $\Delta W = 0$ имеется $Nd(\Delta W)$ диполей с ΔW в интервале d(ΔW), то интегрирование по ΔW дает:

$$\int N\left\{1+\exp\left(\frac{\Delta W}{k_BT}\right)\right\}^{-1} d\left(\Delta W\right) \tag{1.34}$$

При условии N постоянна то интеграл равен NkTln2, тогда:

$$\pm\left(\mu\right)=\frac{\left(\ln 2\right)ND^2\mu^{2}2}{3\left(1+\mu^{2}2^{2}\right)} \tag{1.35}$$

Мотт [44] показал, что если включает прыжок электрона через барьера высотой U в процессе релаксацией, то выражения проводимости имеет вид:

$$\pm\left(\mu\right)=\frac{®}{6}\left(\ln 2\right)NBk_BT\mu D^2 \tag{1.36}$$

где B – констант.

В случае прыжка электронов между двумя локализованными состояниями, находящимися на расстоянии R друг от друга, представление для проводимости будет:

$$\pm\left(\mu\right)=A\frac{e^2}{\sim^3}\left\{N\left(E_F\right)\right\}^2 k_BT\mu\left\{\ln\left(\frac{\neg_{ph}}{\mu}\right)\right\}^4, \tag{1.37}$$

где $A = (\pi^2/24)\ln 2 \approx 0{,}3$.

С точки зрения Мотта и Дэвиса пропорциональность $\sigma(\omega) \sim \omega^s$ ($s \le 1$) может реализоваться, если только вокруг каждого занятого узла возникает сильная деформация.

В случае примесной проводимости в германии, ν_{ph} порядка 10^{12} с$^{-1}$, множитель $[\ln(\nu_{ph}/\omega)]^4$ примерно пропорционален $\omega^{-0{,}2}$ для частот порядка 10^4 Гц, так что $s \approx 0{,}8$ – значение часто наблюдено.

Значение s = 2 также впервый получено Моттом для активированной фотонами прыжковой проводимости ферми-стекла [44].

В окончательной формуле для проводимости Bottger и Bryksin [46], Эфрос [43] и др. авторы дали различные значения для численного фактора.

A.R. Long в своей работе [51] более детально изучил поведение проводимости аморфных полупроводников на переменном токе, при котором фактора C в формуле зависит от температуры из-за этого (1.19) переписана в виде:

$$\sigma(\omega) \sim T^n \omega^s \qquad (1.38)$$

где s и n обладают различными температурными зависимостями, которые зависят от типа носителей заряда (электроны или поляроны) и режим прыжков (прыжок через барьера или туннелирование)

Изучение температурной зависимости тангенса угла потерь tgδ на разных частотах дает богатую информацию о процессе релаксации носителей и высоте барьера при прыжке [35, 51 – 53].

Полагая, что для релаксаций дебаевского типа в их максимумах выполняется связь

$$\omega^2(T_{max}) \approx 1 \qquad (1.39)$$

Теоретическое описание физической модели релаксационного времени было очень сложным но во многих изучениях достаточно использован результат дебаевской модели релаксации [44, 52, 54], в которой время релаксации ($\tau = 1/2\pi f$), подчиняющемуся закону Аррениуса:

$$\tau = \tau_{oi}\exp(E_a/kT) \qquad (1.40)$$

значение $f_o = 1/2\pi\tau_o$ характеризует среднюю частоту флуктуационных процессов, генерирующих нелинейную электронную релаксацию. E_a – энергия активации для прыжков носителей заряда.

Значение максимумов $tg\delta$ пропорционален концентрацией носителей [52, 53] $(\mathrm{tg}\delta)_{max} \sim n_0$.

1.2 Данные о структуре и свойствах купрата лития $LiCu_2O_2$

1.2.1 Кристаллическая структура

Кристаллы соединения $LiCu_2O_2$, синтезированного в период максимального интереса к исследованию ВТСП купратов, по кристаллической структуре близки к ВТСП фазам соединений типа $YBa_2Cu_3O_y$ [55–58].

По данным рентгеноспектрального [59] и рентгеноструктурного анализов $LiCu_2O_2$ [56] содержит равное количество немагнитных Cu^{+} и магнитных со спином S=1/2 Cu^{2+} катионов меди, которые при комнатной температуре упорядоченно расположены в их структурных позициях. При этом кристаллы имеют ромбическую симметрию с пр. гр. Pnma (пр. гр. №62, Z = 4), размеры их элементарной ячейки составляют ***a*** = 5,7286(2), ***b*** =2,8588(1), ***c*** = 12,4143(3) Å [55]. Близость отношения ***a***/***b*** к двум является причиной того, что синтезированные методом раствор-расплавной кристаллизации (РР) монокристаллы, являются, как правило, двойникованными в ***ab*** – плоскости (рис. 1.3).

На рис. 1.4 изображена кристаллическая структура $LiCu_2O_2$, построенная согласно рентгеноструктурным данным, приведенным в работах [55, 56, 58, 59].

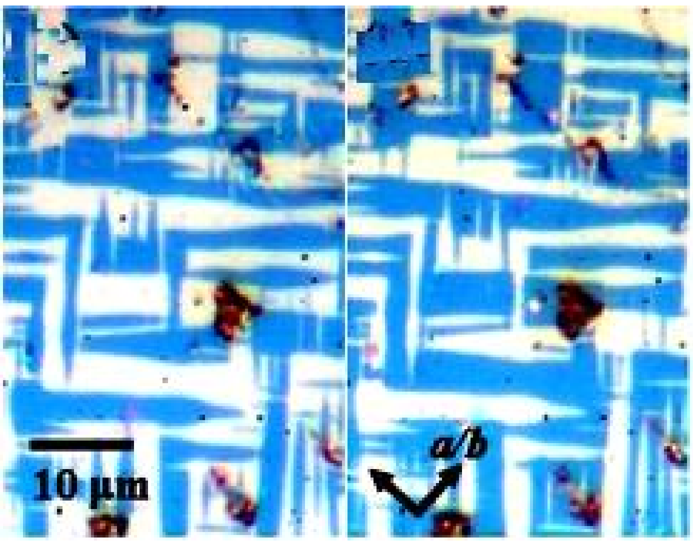


Рисунок 1.3. Доменная структура кристаллов $LiCu_2O_2$, наблюдаемая в оптическом поляризационном микроскопе [55].

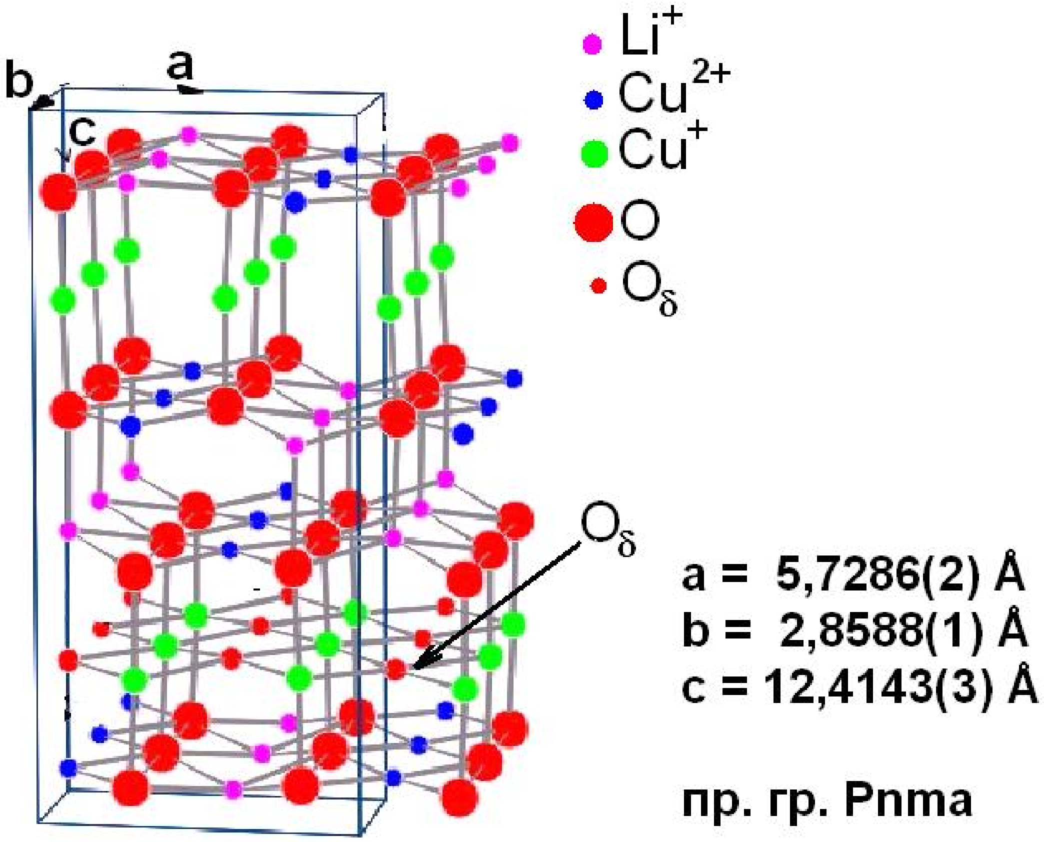


Рисунок 1.4. Кристаллическая структура $LiCu_2O_2$

Кристаллическая структура $LiCu_2O_2$ представляется как последовательное чередование вдоль оси ***c*** трех слоев: 1) $–Cu^{1+}(1)$-, 2) $-O(1)Cu^{2+}(2)O(2)Li$- и 3) $-LiO(2)Cu^{2+}(2)O(1)$. Катионы Cu^{1+} с ближайшими к ним атомами кислорода, образуют O^{2-}-Cu^{1+}-O^{2-} гантели, связывающие $LiCuO_2$-слои вдоль оси ***c***. Два соседних 2) и 3) слоя формируют пирамиды CuO_5 и LiO_5, соединенные в ***ab***-плоскостях общими ребрами квадратных оснований LiO_4 и CuO_4 таким образом, что вдоль оси ***a*** простираются цепочки, состоящие из чередующихся Cu-O- и Li-O-пирамид, а вдоль оси ***b*** – линейные цепочки только Cu-O- или только Li-O-пирамид. Четыре Cu-O-связи в базисной плоскости CuO_5-пирамид имеют близкие межатомные расстояния Cu-O (1,98 Å), пятая связь заметно длиннее (2,48 Å), что связывается с проявлением эффекта Яна- Теллера системы d^9 электронов Cu^{2+} [59]. В пирамидах LiO_5 длины всех Li-O связей мало различаются друг от друга (~2,08 Å). Слои 1) из Cu^{1+} образуют почти квадратную решетку, центры квадратов которой могут быть вакансиями для аккомодации экстра-кислорода O_δ^{2-} или других примесных атомов. Внедренные в эти позиции атомы O_δ^{2-} становятся апикальными вершинами для соответствующих катионов $C^{n+} = Cu^{2+}$ или Li^{1+} из ближайшей плоскости двойного слоя, дополняя пирамиды CO_5 до октаэдров CO_6 и изменяя их координацию до шестикратной.

Характерной структурной особенностью фазы $LiCu_2O_2$, определяющей ее магнитные свойства, являются простирающихся вдоль оси ***b*** пары обменно-связанных между собой медь–кислородных цепочек, формирующих зигзагообразную лестницеподобную структуру (ladder system). Соседние обменно-связанные пары цепочек находятся на значительном расстоянии друг от друга и разделены цепочками из катионов Li^+ и слоями немагнитной меди Cu^+ (рис. 1.4)

Отмеченные особенности кристаллической структуры $LiCu_2O_2$ позволяют заключить, что соединение $LiCu_2O_2$ привлекло внимание как квазиодномерный квантовый (S = ½) антиферромагнитный Моттовский диэлектрик с магнитной структурой типа зиг-заг цепочки или лестницы с богатой фазовой диаграммой и необычными магнитными свойствами [59-63].

В процессе синтеза монокристаллы могут испытывать слабое допирование зарядовыми носителями в основном р-типа из-за внедрения в решетку либо экстра-кислорода, либо благодаря эффекту самолегирования взаимному обмену из-за близости радиусов ионов Cu^{2+} и Li^+ своими кристаллическими позициями в линейных Cu-O-Cu цепях. Предполагается, что эти лигандные дырки локализованы либо на кислородных O2p, либо на гибридизированных медь–кислородных O2p-Cu3d орбиталях CuO_4 кластеров. О наличие локальных деформаций кристаллической решетки фазы с отклонениями от симметрии Pmna подтверждали рентгеноструктурными исследованиями [56, 57, 64].

1.2.2 Магнитные свойства $LiCu_2O_2$

Магнитная структура $LiCu_2O_2$ определяется обменно-связанной между собой парой линейных цепочек катионов Cu^{2+} в направлении оси ***b***. Эти цепочки относятся к двум соседним слоям -$LiCuO_2$-, катионы меди в них образуют двух цепочечную лестницеподобную систему спинов S=1/2 (two-leg ladder systems). Ближайшие обменно-связанные пары цепочек удалены друг от друга на значительные расстояния, между ними расположены ионы Li^+ и слои немагнитной моновалентной меди Cu^+ [65–67], ослабляющие слабое магнитное взаимодействие между этими цепочками.

Имеет место конкуренция обменных ФМ и АФМ взаимодействий между ближайшими соседними NN (J_1) и следующими за ближайшими соседними NNN (J_2) спинами в медь – кислородных цепочках, а также сильным АФМ взаимодействием между соседними цепочками (J_3) (J_1 = -7,0, J_2 = 3,75, J_3 = 3,4 мэВ [66, 67]). Поэтому $LiCu_2O_2$ относится к классу фрустрированных

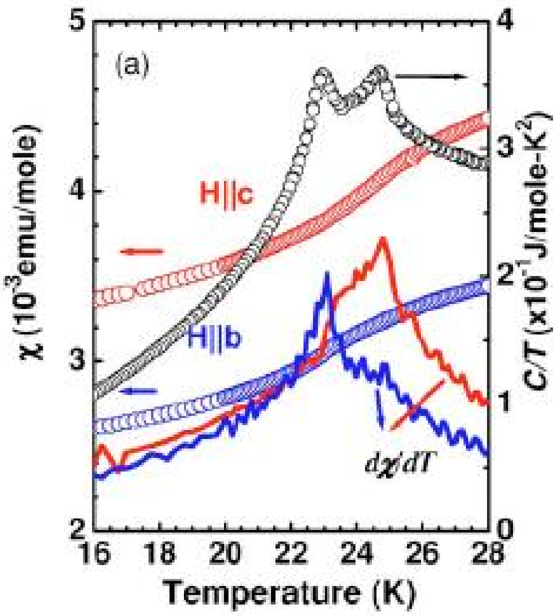
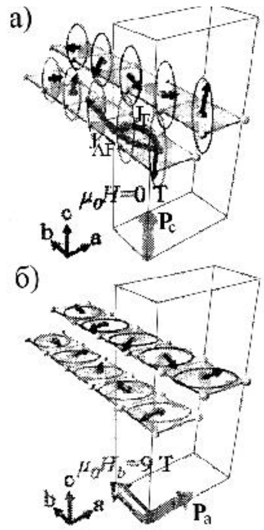


Рисунок 1.5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости $LiCu_2O_2$. Видны два последовательные магнитные фазовые переходы при T_{c1}=24,6 K и T_{c2}=23,2 K [68].



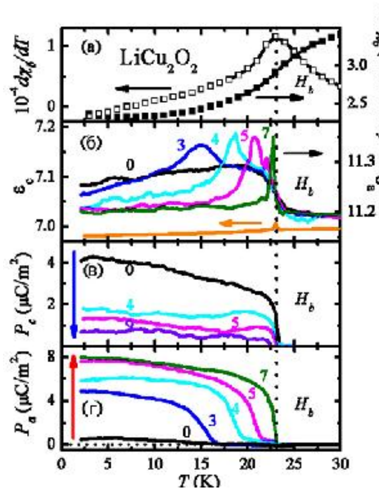


Рис. 1.6. Рис. 1.7. Рис. 1.8

Рисунок 1.6. Спиральное расположение спинов Cu^{2+} в лестничной Cu-O цепи и соответствующая электрическая поляризация в нулевом поле (а) и в поле *H*=9,0 Т, направленном вдоль ***b***-оси (б) [65, 69]).

Рисунок 1.7. $LiCu_2O_2$: Температурные зависимости: (а) магнитной восприимчивости вдоль оси ***b*** и ее производной по температуре при H_b=2 кЭ; (б) диэлектрической постоянной вдоль оси ***c*** и ***a*** при разных H_b; (в) и (г) поляризации вдоль оси ***c*** и вдоль оси ***a*** при разных значениях H_b (в Тесла) [65, 69].

Рисунок 1.8. Фазовая диаграмма $LiCu_2O_2$, показывающая наличие параэлектрического - парамагнитного состояния, СЭ состояния с поляризацией $\boldsymbol{P}_c$ и с поляризацией $\boldsymbol{P}_a$, индуцированной H_b.

квазиодномерных магнетиков.

Обменные взаимодействия в Cu-O цепочках вызывают два последовательных магнитных фазовых перехода в купрате лития при T_{c1} = 24,6 К и T_{c2} = 23,2 К (рис.1.5) с образованием несоразмерно модулированных спиновых структур: коллинеарной между T_{c1} и T_{c2} и неколлинеарной ниже T_{c2} [65–74].

В результатах работ [65, 68, 69, 72, 73, 75–78] было установлено, что кристаллы $LiCu_2O_2$ относятся к несобственным мультиферроикам. Возникновение неколлинеарной спиновой структуры индуцирует вдоль оси ***c*** кристаллов макроскопическую электрическую поляризацию $\boldsymbol{P}_s$. Ниже T_{c2} наблюдается ярко выраженный МЭ эффект - величина и направление вектора $\boldsymbol{P}_s$

зависят от внешнего магнитного поля (рис. 1.6 - 1.8). Таким образом, фрустрированный магнетик $LiCu_2O_2$ является ярким представителем мультиферроиков II рода (несобственных мультиферроиков).

Низкие температуры магнитных фазовых переходов в $LiCu_2O_2$ обусловлены слабыми суперобменными взаимодействиями (J~<10 мэВ), что связано с близостью угла связи Φ(Cu–O–Cu) =94^o к 90^o [56, 58].

1.2.3 Электрические свойства $LiCu_2O_2$

Электрические свойства соединения $LiCu_2O_2$ были изучены в работах [79, 80]. Установлено, что значения статического удельного сопротивления монокристаллов $LiCu_2O_2$ вдоль оси ***c*** ($\rho_{||}$) и в ортогональной к ней плоскости ($\rho_{\perp}$) составляли по порядку величины ~10^3 и ~10^2 Ω/cm соответственно (рис.1.9). Кроме того сопротивления экспоненциально увеличили при понижении температуры, это характеризует кристаллы $LiCu_2O_2$ как полупроводниковые.

Измеренные температурные зависимости статического и динамического удельного электрического сопротивления кристалла вдоль оси ***c*** представлены в координатах lgρ–1/T (рис. 1.9). Наклон кривой d(lgρ)/d(1/T) уменьшается с понижением температуры, что указывает на уменьшение дифференциальной энергии активации процесса переноса.

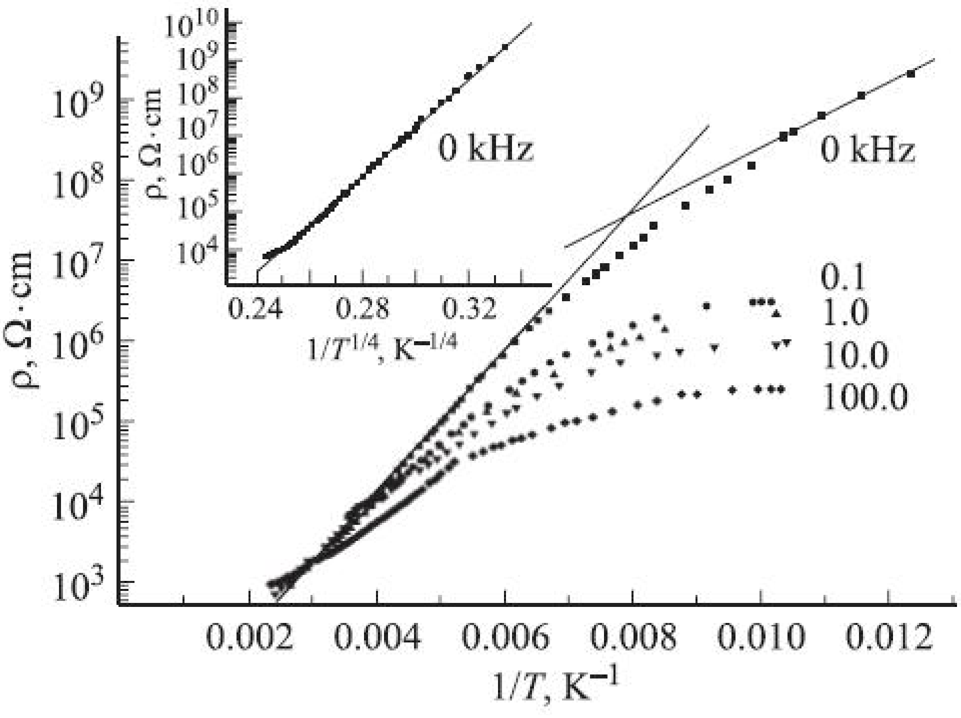


Рисунок 1.9 Температурные зависимости удельного электрического сопротивления ρ кристаллов $LiCu_2O_2$ вдоль оси ***c*** на постоянном токе и на переменном токе на частотах 0.1, 1.0, 10.0, 100.0 кГц в координатах lgρ–1/T (на вставке представлена температурная зависимость сопротивления в мотовских координатах lgρ–1/$T^{1/4}$)/

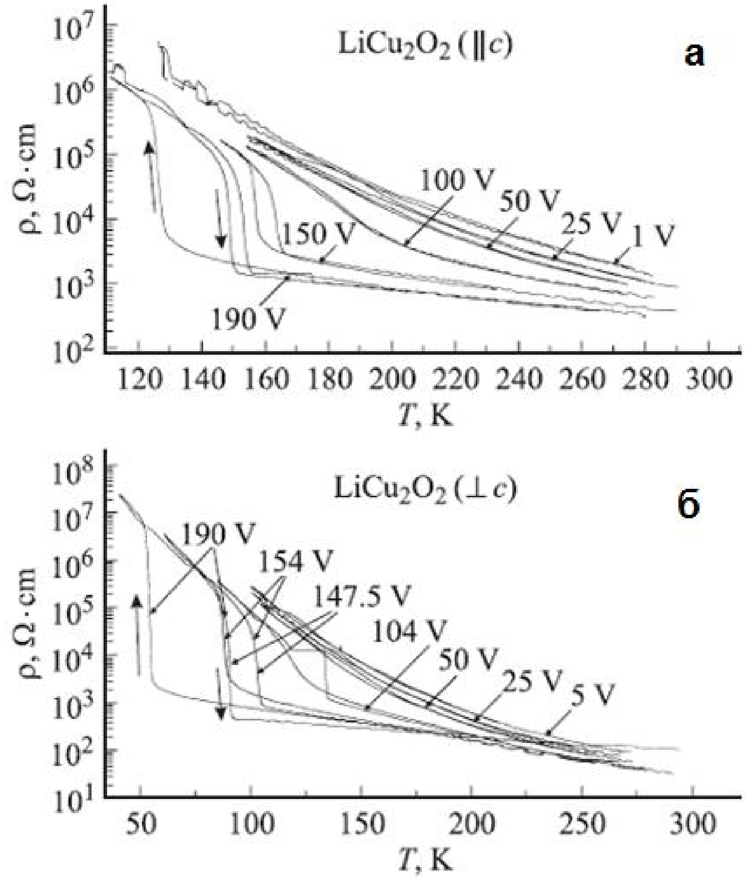


Рис. 1.10 Температурные зависимости удельного электрического сопротивления σ_{dc} кристаллов $LiCu_2O_2$, измеренные вдоль (а) и перпендикулярно (б) их оси на постоянном токе при различных смещающих электрических напряжениях U (указаны у кривых).

Сопротивления в области 80–250 K заметно уменьшают при увеличении частоты измерительного поля.

Такие температурные и частотные поведения сопротивления кристалла $LiCu_2O_2$ являются характерными признаками прыжковой проводимости по локализованным электронным состояниям [79].

Согласно моделям прыжковой проводимости динамическая проводимость является температурно-частотно зависимой величиной со степенным характером зависимости от частоты: $\sigma(\omega) \sim T^{n}\omega^{s}$ (1.38). Оценочные значения показателя степени s (1.38), полученные из этих кривых при 100 K, составляют $s \sim 0.2$ в области 0.1–1.0 кГц и $s \sim 0.6$ в области 10–100 кГц. С ростом температуры выше

260 K проявление частотной зависимости сопротивления становится все слабее, что можно объяснить ростом с температурой числа носителей заряда в зоне, в результате чего основным механизмом проводимости становится проводимость по зоне, не зависящая от частоты в низкочастотном диапазоне [79].

Низкотемпературных зависимостей сопротивления кристалла $LiCu_2O_2$ вдоль и перпендикулярно оси ***c*** измерены при разных напряжениях $U_о$ источника постоянного тока (рис. 1.10). Видны, что сопротивления кристаллов $LiCu_2O_2$ уменьшают при повышении напряжения постоянного поля. Скачки проводимостей, соответствующие с резкими понижениями сопротивления при дальнейшем росте поля, начинают возникать при напряжении $U_o \approx 50$. Отношение величин сопротивления кристалл до и после скачка достигает величины $\sim 10^3$. Температура возникновения скачков подвинут в область низких температур при повышении напряжения смещения. Кристалл возвращается в исходное высокоомное состояние при обратном уменьшении приложенного на кристалле поля и наблюдается температурный гистерезис скачков сопротивления при обратном нагреве образца: скачки происходят при более высоких температурах, чем при охлаждении.

Отмеченные общие закономерности более выражены для измерений проводимости на плоскости ***ab***. При приложении поля вдоль оси ***c*** аномальные скачки сопротивления наблюдаются при более высоких температурах по сравнению с измерением на плоскости ***ab*** (рис. 1.10б).

1.3 Перспективы применения мультиферроиков $LiCu_2O_2$ в электронной технике

Проведенные исследования кристаллов купрата лития показали, что они обладают целым рядом свойств, делающими их перспективными для применений:

1) Кристаллы $LiCu_2O_2$ являются мультиферроиками II типа, они проявляют яркие мультиферроидные свойства, связанные с явлением

переключения электрической поляризации магнитным полем. Эффект взаимного влияния поляризации и намагниченности в этих кристаллах представляет практический интерес для создания сенсоров магнитного поля, устройств записи/считывания информации, для микроэлектроники, в частности, спиновой электроники. Однако низкие температуры магнитного перехода в $LiCu_2O_2$ (T_c ~ 30 K) затрудняют реализацию этих перспектив.

2) Монокристаллы $LiCu_2O_2$ проявляют эффект порогового по электрическому полю переключения с высокоомного в низкоомное состояние с S–образными вольт-амперными характеристиками со сравнительно низкими значениями критических напряжений. Это делает эти кристаллы перспективными для применений в электронной технике для создания различных переключающих устройств, емкостных индуктивных элементов и др.

3) Кристаллы имеют особый научный интерес в связи с их кристаллохимическим подобием к ВТСП купратам типа 123.

4) Кристаллы являются модельным объектом для исследования особенностей свойств низкоразмерных антиферромагнетиков (АФМ) и низкоразмерных мультифероиков (МФ).

1.4 Выводы из литературного обзора, постановка цели и задач исследований

Как видно из представленных в обзоре данных, материалы с сильными электронными корреляциями обладают большим рядом интересных физических явлений: в них проявляются фазовые переходы различного типа, переходы в сверхпроводящее состояние, переходы диэлектрик–металл, особенности транспортных свойств и т.д.

К таким классам материалов относится соединение $LiCu_2O_2$. Эта фаза проявляет яркие мультиферроидные свойства, связанные с явлением низкоразмерного магнетизма. Магнитные структуры и свойства достаточно полно изучены в целом ряде работ, однако изучению особенностей зарядового транспорта в этих кристаллах уделено пока незаслуженно мало внимания. Имеющихся данных об электрических свойствах кристаллов пока не достаточно для построения полной картины электронных состояний в этом кристалле, раскрытия механизмов возникновении в них эффекта порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние. В литературе практически отсутствуют сведения о влиянии допирования кристаллов на зарядовый транспорт. Важность этого вопроса обусловлена тем, что именно допирование модифицирует кристаллическую структуру и создает в ней различные дефекты, оказывающие существенное влияние на магнитные и электрофизические свойства кристаллов.

В связи с изложенным *целью настоящей работы* являлось определение механизмов зарядового транспорта и возникновения особых магнитных свойств квазиодномерного фрустрированного низкоразмерного АФМ $LiCu_2O_2$, связанных с его допированием.

Основными задачами исследований, проводимых для достижения цели, являлись:

а) рост монокристаллов $LiCu_2O_2$ и новых твердых растворов на его основе;

б) проведение микроскопического, лазерного масс-спектрометрического и рентгеноструктурного анализов полученных кристаллов;

в) исследования электрических и магнитных свойствах кристаллов (вольт-амперных характеристик - ВАХ, температурных, частотных и полевых зависимостей проводимости и диэлектрических параметров кристаллов, температурных зависимостей намагниченности);

г) изучение влияния термообработки кристаллов в разных газовых атмосферах на их электрические и магнитные свойства;

д) анализ и обобщение полученных экспериментальных результатов об особенностях структурных и физических свойствах кристаллов, связанных с их допированием.

Глава 2. Методы получения образцов и их исследований

2.1 Выращивание монокристаллов

Монокристаллами называют кристаллические вещества, имеющие во всем своем объеме непрерывную, одинаково ориентированную кристаллическую решетку. От монокристаллов отличают поликристаллы, состоящие из различно ориентированных кристаллических зерен. Для монокристаллов характерна зависимость свойств от кристаллографического направления - анизотропия. Из-за отсутствия искажений на границах раздела между зернами, они проявляют объемные свойства вещества в неискаженном виде, что имеет принципиально важное значение как для научных исследований, так и для практических применений кристаллов в электронной технике.[81]

Рост кристаллов проводили с использованием двух методов: 1) раствор-расплавной кристаллизации и 2) бестигельной зонной плавкой с оптическим нагревом [81].

2.1.1 Раствор-расплавная кристаллизация

Выращивание кристаллов методом раствор-расплавной кристаллизации проводили по следующей типичной схеме.

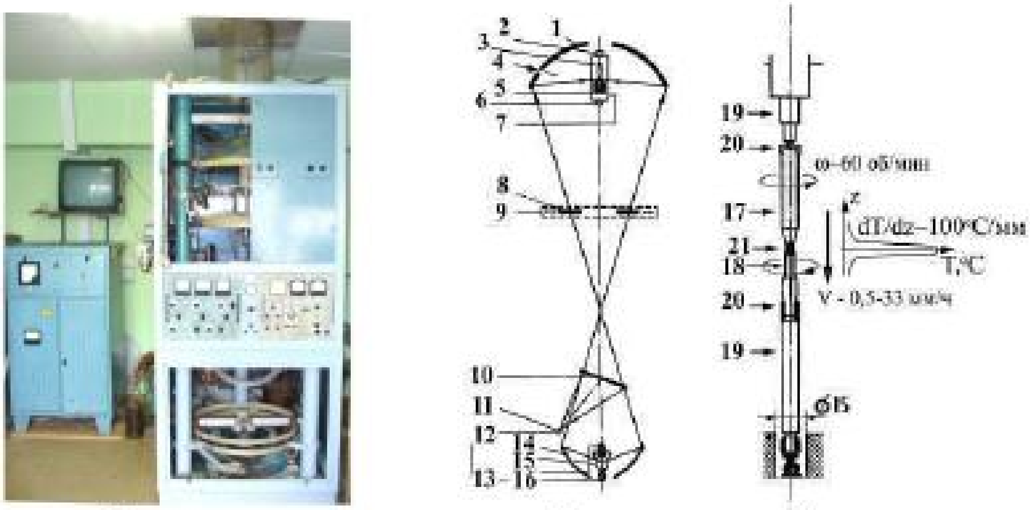
Приготовление шихты. В качестве исходных компонентов использовали оксиды, карбонаты и нитраты соответствующих металлов марок чистоты не ниже «ч» (CuO – марки «ос.ч.», Li_2CO_3 «чда», ZnO «ч», $AgNO_3$ «хч»). Гомогенизацию шихты проводили путем тщательного перемешивания исходных компонент, взятых в соответствующей химической формуле пропорции, в агатовой ступке в среде этилового спирта.

Рост кристаллов проводили по следующей типичной схеме. Шихту общей массой 20÷100 г плавили в тиглях емкостью 50-100 мл. Расплавы выдерживали в течение 1 - 6 ч при максимальной температуре, затем охлаждали со скоростью 2 - 50 град/ч до заданной температуры, после чего - до комнатной температуры вместе с отключенной печью или путем быстрого извлечения тигля из печи и помещения его на массивную металлическую пластину (закаливание). Поскольку во многих случаях кристаллизация расплава происходит со значительным переохлаждением, медленное охлаждение проводилось до температур, лежащих на ~200^{o}C ниже температуры солидуса данного состава. Плавление и кристаллизацию проводили в алундовых тиглях или тиглях из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. В большинстве опытов синтез и термообработку проводили в воздушной атмосфере.

2.1.2 Бестигельная зонная плавка

Зонную перекристаллизацию образцов осуществляли методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом (ОЗП) на установке УРН-2-3П конструкции А.М. Балбашова (МЭИ) (рис.2.1) [82]. В этой установке источником локального нагрева являлось сфокусированное двумя эллиптическими отражателями излучение мощной (5 кВт) дуговой ксеноновой шаровой лампы высокого давления (ДКСРШБ5000). В установке осуществляется поступательное перемещение поликристаллического стержня вниз с заданной линейной скоростью V через плавающую зону расплава, при этом происходит перекристаллизация образца.

Важные для анализа работы параметры установки имеют следующие значения: рабочий диапазон температур - 20÷3000 ^{o}C с низкой термической инерционностью; вертикальный градиент температуры в месте формирования плавающей зоны расплава - $\mathrm{d}T/\mathrm{d}x$ ~ 100 град/мм; диапазон возможных линейных скоростей перекристаллизации – V = 0,5÷33 мм/ч. Перемешивание плавающей зоны расплава осуществляется в установке путем вращения в противоположных направлениях перекристаллизованного образца и затравки с угловой скоростью ω = (10÷500) оборотов/мин. Максимально возможные размеры получаемых цилиндрических образцов, определяемые конструкцией установки, составляют - 12 мм в диаметре и до 10 см по длине.



а) б) в)

Рисунок 2.1. Внешний вид (а) и функциональная схема (б, в) установки для зонной плавки УРН-2-ЗП. 1, 14 – биэллипсоидальный концентратор света (зеркала), 15 – источник света, 3 – кристаллизационная камера, 11, 10 – датчик плотности светового потока, 13, 16 и 12 – источник питания, блоки поджига лампы и стабилизации светового потока, 8, 9 – заслонка, регулирующая световой поток, 4 – система телевизионного контроля за процессом, 2, 6 – приводы поступательного движения и вращения штоков, 17 - керамический стержень, 18 - перекристаллизованный слиток, 19 – штоки, 20 – цинги, 21 – плавающая зона расплава.

Высокий температурный градиент в зоне роста позволяет в определенных случаях реализовать условия для получения однофазных образцов из расплава инконгруэнтно плавящихся фаз (рис. 2.2), что принципиально важно, так как изучаемая фаза $LiCu_2O_2$ плавится с разложением. Для ее получения необходимо обеспечить выполнение неравенства (соотношения Тиллера [83–86]), согласно которому отношение градиента температуры к скорости роста должно быть больше отношения разности температур ликвидуса и солидуса T_{ls} соответствующего состава к коэффициенту диффузии D фазы в жидкости:

$$(dT/dz)/V>\Delta T_{ls}/D) \qquad (3.1)$$

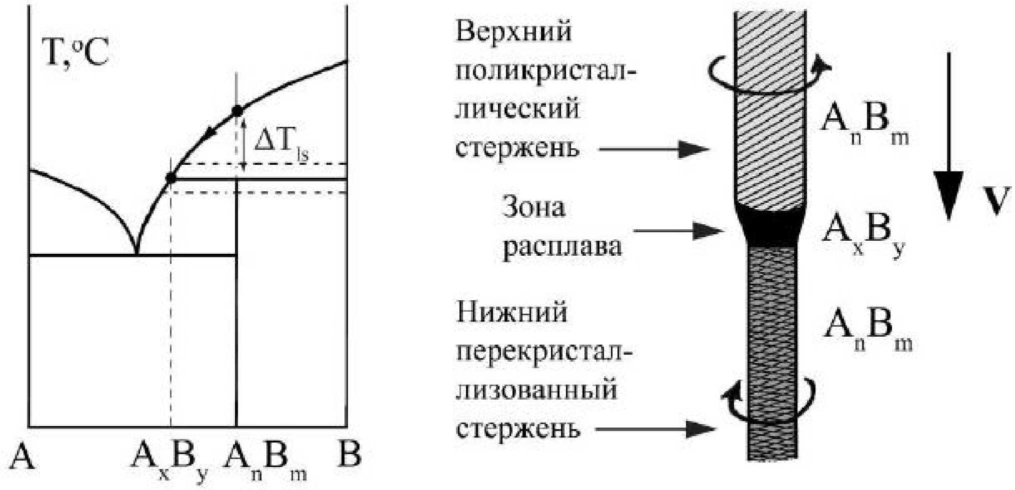


Рисунок 2.2. Иллюстрация возможности выращивания методом бестигельной зонной плавки фаз, плавящихся с разложением из-за смещения состава на фронте кристаллизации от состава фазы A_nB_m до перитектического состава A_xB_y

При заданных температурных условиях соотношение определяет некоторую критическую скорость роста V_c (превращающую неравенство в равенство) и задающую верхний предел приемлемых скоростей кристаллизации, при $V > V_c$ процесс кристаллизации становится неустойчивым. Для расширения ростовых возможностей (в частности сокращения времени процесса) желательно создать условия, повышающие V_c, что может быть достигнуто повышением левой части неравенства, задаваемой параметрами установки (увеличение dT/dz), или уменьшением правой части неравенства (определяемой особенностями фазовой диаграммы), введением в расплав определенных добавок. Для фаз $LiCu_2O_2$ и $LiCu_3O_3$ разница температур T_{ls} равна ~20°C и соотношение выполняется при V ~< 6 мм/ч.

Исходные образцы для зонной перекристаллизации в виде цилиндрических стержней длиной 90 мм и диаметром 4 мм или 8 мм приготовляли по обычной керамической технологии. После первого обжига гомогенизированных смесей соответствующих составов образцы формовали в стержни с помощью специальной прессформы под давлением ~ 100 кгс/см^2, создаваемым гидравлическим прессом. Спеканием стержней при соответствующих температурах достигалась их прочность.

Зонную перекристаллизацию проводили в воздушной атмосфере с линейной скоростью 3,0÷5,5 мм/ч, без послеростового обжига.

2.2 Термообработка кристаллов

Для изучения влияния экстра-кислорода O_δ на зарядовый транспорт $LiCu_2O_{2+\delta}$, с помощью метода контролируемого обжига и закалки, были подготовлены ряд образцов, отожженных в течение часа при T ~ 840^{o}C на воздушном или газообразном инертного газа (в нашем случае это гелий)

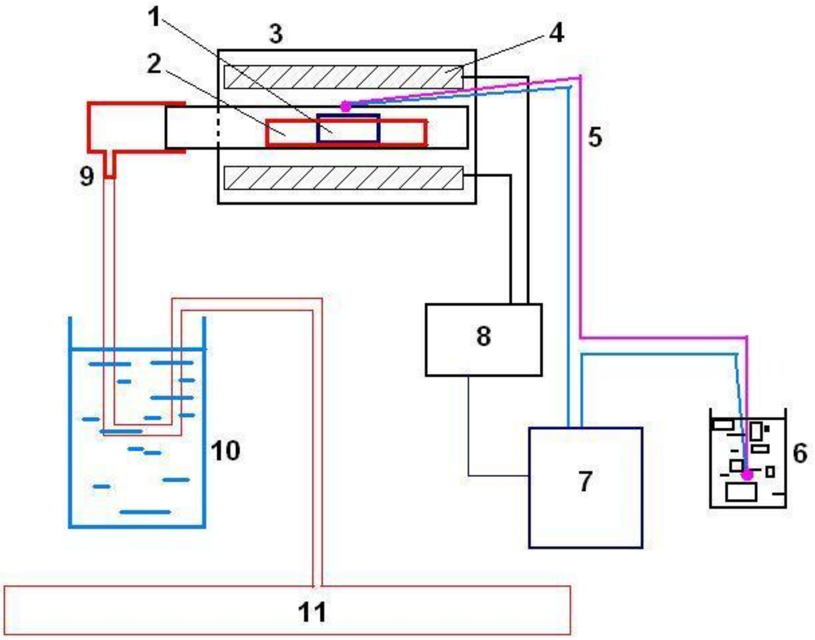


Рисунок 2.3. Схема для термообработки кристаллов: 1 – образец, 2 – керамический желоб, в котором образец помещен в печь, 3 – печь, 4 – нагреватель печи, 5 – термопара Cu-(Cu-Fe) с холодным концом в термосе с тающим льдом 6, 7 – регуляющий блок терморегулятора РИФ (БР) – 101, 8 – силовой блок терморегулятора РИФ – 101 (БС), 9 – крышка входа печи с входом газовой гелия, 10 – дьюар с жидким азотом для фильтрования гелия, 11 – сеть гелия .

атмосферах.

Схема для термообработки кристаллов показана на рис. 2.3. Кристаллы помещены в центре печки, температура которой контролирована терморегулятором РИФ – 101 (блоки БР, БС) до точности ± 1^oC, при заданной температуры обжига. Во время обжига воздушной или инертный газообразный атмосферы воидут в печку через входа печки. В качестве чистоты инертного газа (гелии) мы использовали систему холодного фильтрирования с помощью жидкого азота.

Для сравнительной оценки содержания в образцах O_δ были измерены массы образцов с точностью до микрограмма и рентгенографически определены величины параметра с их элементарной ячейки до и после процедуры термообработки.

2.3 Рентгенографические исследования

2.3.1 Рентгеновский фазовый анализ

Поскольку каждая фаза поликристаллического образца имеет кристаллическую решетку с характерным набором межплоскостных расстояний d между параллельными кристаллографическими плоскостями, рентгеновские лучи отражаются от кристаллографической плоскостей и дифрагируя дают рентгенограмму с характерным только для данной фазы набором брэгговских углов θ (угол между падающим лучом и отражающей плоскостью) и относительных интенсивностей дифракций отражений.

Дифракционная картина многофазного образца представляет собой наложение дифракционных картин отдельных фаз. По положению дифракционных максимумов (пиков или рефлексов) на дифрактограмме определяют углы θ, а затем рассчитывают значения межплоскостных расстояний d в соответствии с уравнением Брэгга-Вульфа:

$$2d/sin\theta = \lambda \qquad (3.2)$$

где λ - длина волны рентгеновского излучения.

В этой работе для рентгеновского фазового анализа (РФА) использовались автоматизированные рентгеновские дифрактометры ДРОН-3, ДРОН-4 (рис. 2.4)[87] на излучении медной рентгеновской трубки с длинами волн: $\lambda(CuK_{\alpha 1})$ = 1,54051, $\lambda(CuK_{\alpha 2})$ = 1,54433. При идентификации фаз использовали базу данных ICDD по порошковым дифрактограммам [88].

Кювет для исследуемых образцов и зависимость уширения рентгеновского рефлекса по шкале 2θ от размера кристаллов показаны на рис. 2.5.

Скорость сканирования диффрактометра составляла 2÷5 град/мин для качества рентгеновского анализа, при прецизионной записи дифрактограмм для их индицирования - 0,25÷0,50 град/мин. Порошок кристалла Ge (a = 5,6567(6)) Å использован в качестве внутреннего эталона, что позволяло определять брэгговские углы отражения 2θ с точностью не хуже $\pm 0{,}02^0$. По дифрактограммам, снятым с граней монокристаллов, были получены данные об их ориентации по отношению к кристаллографическим осям. Для

Рисунок. 2.4. Автоматизированный рентгеновский дифрактометр ДРОН-4

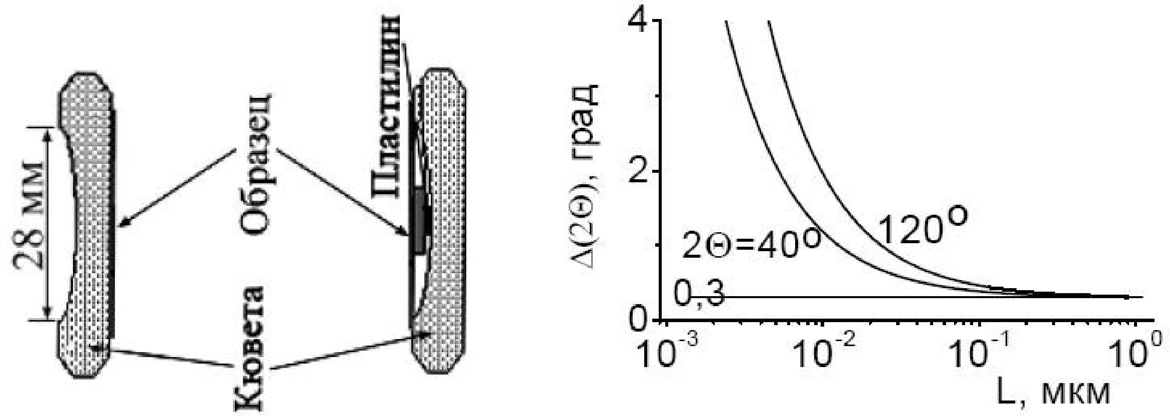


Рисунок 2.5 а) порошко-образный (левая) и твердый плоский (правая) образец в кювете. б) Зависимость уширения рентгеновского рефлекса по шкале 2θ от размера кристаллов.

прецизионных определений параметров элементарной ячейки на дифрактограмме выбирали рефлексы с большими брэгговскими углами отражения θ, так как с ростом θ ошибка определения межплоскостных расстояний d резко уменьшается:

$$\Delta d/d = -ctg\theta . \Delta\theta \qquad (3.3)$$

2.3.2 Определение размеров элементарной ячейки

Размеры элементарной ячейки *a*, *b*, *c* ромбических кристаллов определяли с использованием формул:

$$2d/sin\theta = \lambda, \qquad (3.4)$$

$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \qquad (3.5)$$

где *h*, *k*, *l* индексы Миллера кристаллографических плоскостей.

Уточнение значений размеров элементарной ячейки проводили с использованием компьютерной программы CELREF [89]. Для этого в программу вводили значения измеренных 2θ и размеры элементарной ячейки, найденные на первом этапе в грубом приближении.

2.3.3 Определение ориентации кристаллографических осей в кристалле

Ориентацию кристаллографических осей ***a***, ***b*** и ***c*** в изучаемых монокристаллах проводили путем анализа дифрактограмм, снятых с их граней в геометрии *θ - 2θ*. В этом случае проявляются только рефлексы от кристаллографических плоскостей, параллельных исследуемой грани. Найденные данные о индексах Миллера грани и дают информацию о ориентации кристаллографических осей в кристалле.

2.4 Термогравиметрический анализ (ТГА)

Это метод термического анализа, с помощью которого мы регистрировали температурные зависимости тепловыделения (кривая ДТА) и

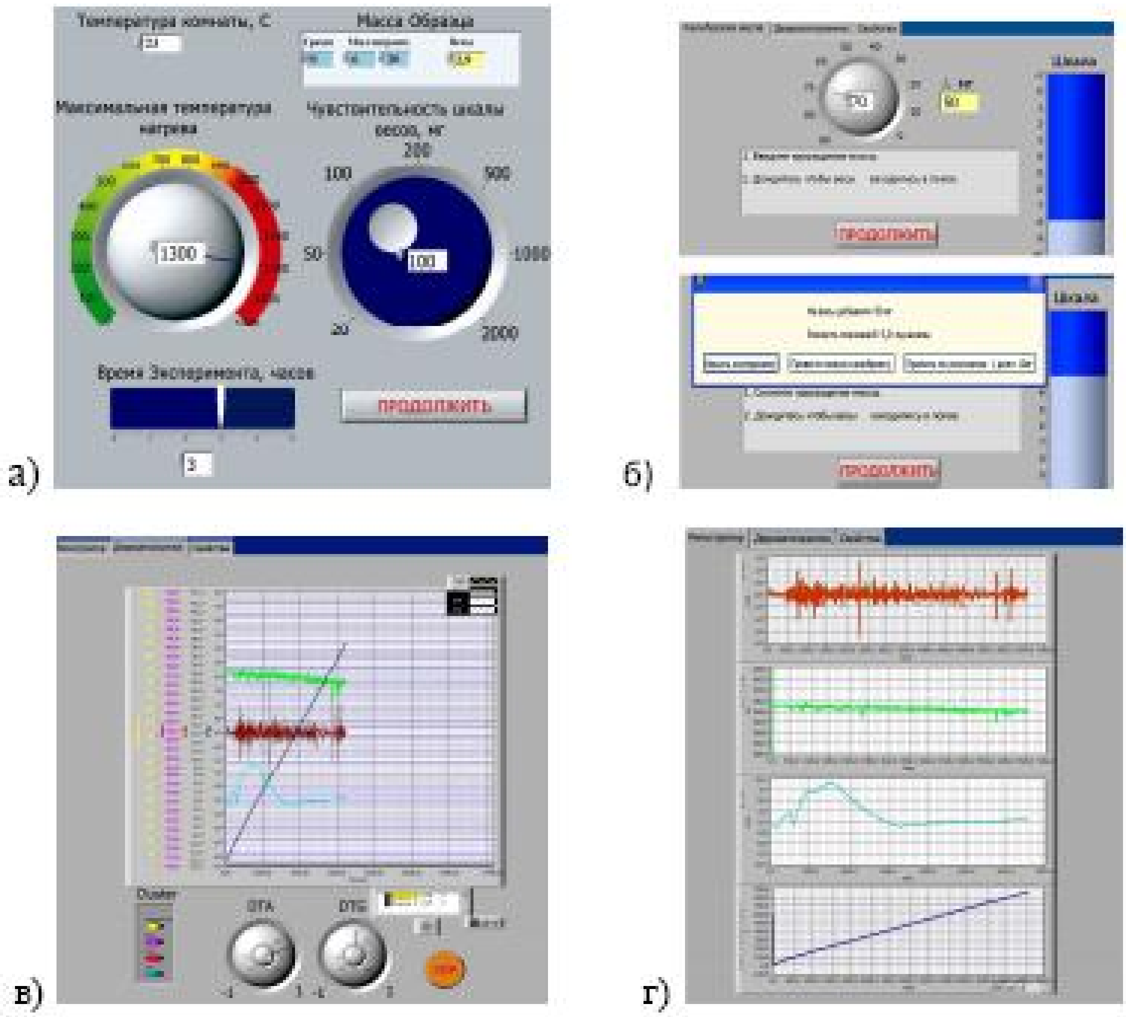


Рисунок 2.6. Окна программы Q1500.vi

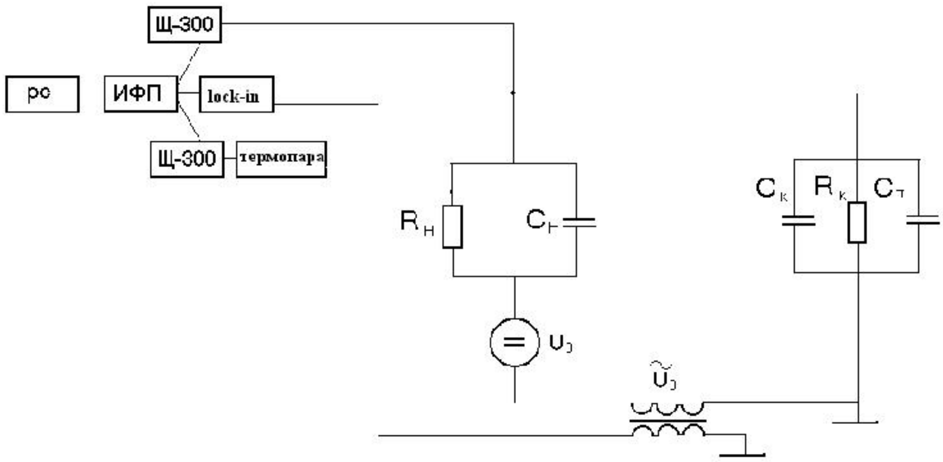
изменения массы образца (кривая ТГ). Этот метод является особенно эффективным в тех случаях, когда образец выделяет или поглощает теплоту в результате тех или иных физических и химических процессов или газообразные компоненты при изменении температуры.

Термогравиметрические исследования выполнены с помощью дериватографа Q1500 D системы F. Paulik, J. Paulic, L. Erdey. Для идентификации процессов, регистрируемых в виде пиков на кривых дифференциально-термического анализа (ДТА), проводилась съемка дифрактограмм образцов, закаленных с температур, лежащих ниже и выше соответственно температуры рассматриваемого процесса. При этом учитывались также данные об изменении массы образца, фиксируемые на кривых термогравиметрии ТГ и дифференциальной термогравиметрии ДТГ.

2.5 Исследования электрических свойств

Для исследований температурной зависимости проводимости кристаллов на постоянном токе использовался стенд, блок-схема которого показана на рис. 2.7. Образец прижимался к холодному концу термопары Au-Au:Fe, с помощью которой температура измерялась с точностью 0,1 К, в измерительной камере (рис. 2.8) криостата-вставки в транспортный гелиевый дюар.

Задаваемое напряжение питания прикладывали к последовательно соединенным образцу и нагрузочному сопротивлению 5,26 кОм. Напряжение на этом сопротивлении регистровали вольметром Щ-300 с чувствительностью 1 мкВ. При измерении на низкой частоте (порядка 10 Гц) использовали Lock_in amplifier, и с помощью синхронного детектирования чувствительность можно было поднять до 10^{-9} В. Таким образом, предельную величину сопротивления образца можно было измерять на уровне до 10^{-12}-10^{-13} Ом. Для получения омических контактов к образцу использовали индий-галиевую пасту, которую можно было легко нанести на соответствующие грани, а затем удалить, не повреждая кристалл.



Рисуноу 2.7. Схема для исследований электрофизических свойств образцов, $R_к$ и $C_к$ – сопротивление и ёмкость кристалла, $C_п$ – ёмкость измкрительной ячейки, $R_н$ и $C_н$ – сопротивление нагрузки и суммарная емкость проводов измерительных приборов.

В электрической цепи были последовательно соединены источники постоянного U_o и переменного напряжений $U_o^{\sim}$, нагрузочное сопротивление $R_н$ и исследуемый образец. При дискретном наборе напряжений источника постоянного тока ($0 < U_o < 250$ В) и фиксированной амплитуде источника переменного тока ($1.74.10^3$ Гц, $U_o^{\sim} = 100$ мВ) одновременно измерялись на нагрузочном сопротивлении ($R_н = 5{,}26$ кОм) напряжение постоянного тока цифровым вольтметром, а напряжение переменного тока поляризации (сдвинутого по фазе в квадратуре) синхронным детектором. Последние были использованы для расчета статического удельного сопротивления ° (или удельной проводимости σ) и диэлектрической проницаемости образцов ε при разных температурах, исходя из закона Ома для полного тока замкнутой цепи.

В некоторых случаях мы использовали другую аналогичную установку для измерения проводимости кристаллов на постоянном и переменном токе, которая более удобно управлялась с помощью программы Labview (рис. 2.9).

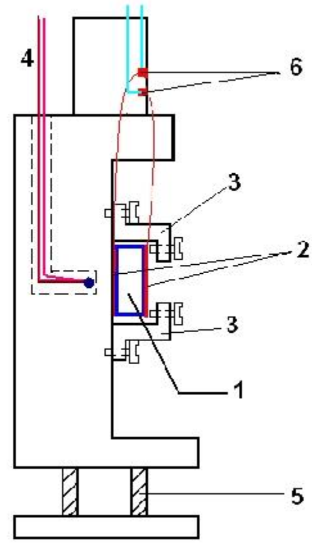


Рисунок 2.8. Низкотемпературная ячейка с держателем образца для измерения электрических свойств: 1 – образец, 2 – прижимные контакты с использованием In-Ga эвтектики , 3 – держатели для прижима образца и контактов, 4 – термопара Au-Au:Fe с опорным спаем, 5 – печка, 6 – контактные провода для измерительных приборов.

Значения напряжений источника и на нагрузке одновремено измерены вольтметром В7-78/1 с 10 каналами измерения (рис. 2.9а). Значение ЭДС рабочего спая термопары, касающегося образца, относительно напряженю опорного спая, опущенного в термосе со льдом при 0^0С измерялся вольтметром В7-78. Такие значения вводились в компютере с помощью программы, написанной на LabView. При этом значение сопротивления образца автоматически рассчитывалось по формуле:

$$R_O = \frac{U_u - U_H}{U_H} R_H \tag{3.6}$$

где U_H и R_H – напряжение и сопротивление нагрузки, U_u – напряжение источника. Значение температуры определяллось путем сравнения значения измеренной ЭДС с табличными значениями для термопары Au-Au:Fe.

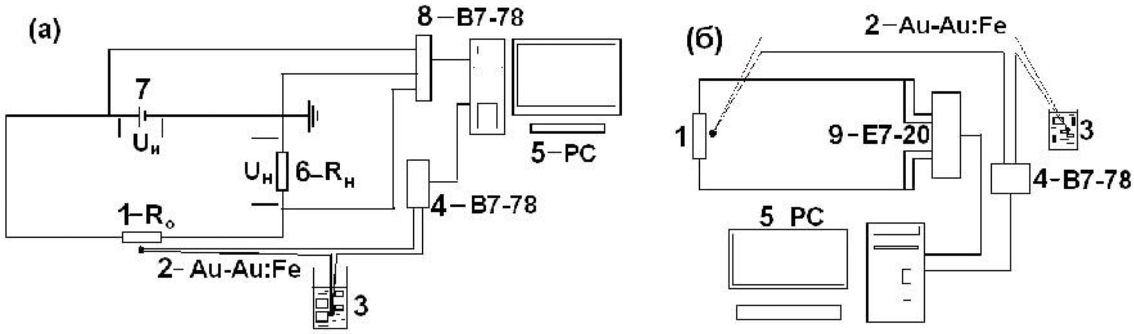


Рисунок 2.9. Схема для измерения электрических свойств образцов на постоянном (а) и переменном (б) токе: 1 – образец; 2 – Au-Au:Fe термопара с опорным спаем в термосе с тающим льдом 3; 4 и 8 – вольтметр В7-78; 5 – компьютер; 6 - сопротивление нагрузки; 7 – источник постоянного напряжения, 9 –измеритель импеданса Е7-20.

Удельная проводимость образцов определяется по формуле:

$$\pm = \frac{l}{R_O . S} \qquad (3.7)$$

где σ – удельная проводимость, l и S – длина и поперечная площадь образцов.

Импеданс измерялся с помощью моста Е7-20 на дискретных частотах в диапазоне 0,1–100 кГц. Принципиальная схема для этого измерения показана на рис. 2.9б. Значение ЭДС термопары, опорный спай которой опущен в стакан льда, измерялся вольтметром В7-78. Все значения вводились в компютер через программу LabView.

2.6 Исследования магнитных свойств

Измерения температурной зависимости намагниченности M(T) в области 5 – 300 K выполняли также на SQUID магнитометре MPMS-XL-7 от Quantum Design Inc в слабом магнитном поле (H = 20 Э) в режимах ZFC (zero- field-cooled – охлажде-ние без поля) и FC (field-cooled – охлаждение в поле).

2.7 Другие исследования

Морфология поверхности: доменная структура поверхности образцов исследована поляризационным микроскопом в отраженном свете. Результаты обследования использовались для определения ориентации кристаллографических осей в кристаллах, изменения доменной стуктуры в результате термообработки, для выявления полисинтетического двойникования кристаллов и определения его особенностей.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РСФА). На выращенных кристаллов проведен рентгеноспектральный флуоресцентный анализ на микроанализаторе “Orbis” фирмы “EDAX” (США) с фокусирующим поликапилляром и Si(Li) детектором, позволяющим определять химические элементы, начиная с Na. Условия проведения анализа: диаметр зонда 30 мкм, рентгеновская трубка с родиевым анодом, напряжение на трубке 40 кВ, ток 60 мкА, время накопления спектра 50 с, атмосфера - вакуум. Анализ проведен не менее чем в трех произвольно выбранных точках для каждого кристалла.

Лазерный масс-спектральный элементный анализ (ЛМСЭА): Прибор Эмал-2 (рис. 2.10) является лазерным масс-спектрометром и предназначен для элементного анализа твердых образцов. Источником лазерного излучения является лазер ИЗ-25 с активным элементом из оксида иттрия, легированного неодимом. Лазер работает в режиме модулированной добротности, что обеспечивает высокую энергию одиночного импульса. Луч лазера фокусируется на мишень, которая находится в вакууме. Диаметр лазерного факела 20-50 мкм. При такой плотности излучения на поверхности образца образуется область низкотемпературной плазмы, состав которой отвечает составу образца. Высокий потенциал (25 кВ) выталкивает положительные ионы в область ионного источника, где формируется сфокусированный ионный пучок. Возникающий разброс ионов по энергиям корректируется электростатическим анализатором. Разделение ионов по массам происходит в магнитном анализаторе. В приборе реализована только фоторегистрация ионов на специальных фотопластинах или пленках (УФ-4,

Рисунок 2.10. Лазерный масс-спектрометр "Эмал-2" для определения примесного состава веществ

УФ-5). Поле проявления на фотопластине выявляется обычный линейчатый спектр. По положению на пластине можно рассчитать точную массу и, таким образом, определить качественный состав исследуемого образца. Сравнение относительных почернений линий дает возможность определить количественное содержание каждого элемента.

Согласно паспортным данным прибора, правильность определения содержания микропримесей составляет 30 %. Чувствительность прибора ЭМАЛ-2 10^{-4} - 10^{-5} ат %. Измерение плотности почернения и расчет элементного состава выполняется на денситометре МД-100, на ПК по специальной программе.

Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1 Выращивание монокристаллов и их термообработка

Для обеспечения электрофизических исследований образцами была проведена работа по выращиванию монокристаллов $LiCu_2O_2$ и твердых растворов на их основе $(Li_{1-x}Ag_x)Cu_2O_2$ и $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$ с $0 \leq x \leq 0{,}05$ и $0 \leq x \leq 0{,}12$ соответственно.

3.1.1 Раствор-расплавная кристаллизация $LiCu_2O_2$

Учитывая данные [51–54] о температурной области стабильности фазы $LiCu_2O_2$ 1163 – 1323 K, используемый температурно-временной режим роста имел вид показанный на рис. 3.1. В качестве исходных компонентов использовали оксид меди CuO марки «ос.ч» и карбонат лития Li_2CO_3 марки «чда».

Для получения $LiCu_2O_2$ шихту $xCuO{\cdot}(1\text{-}x)Li_2CO_3$ с $0{,}77 \leq x \leq 0{,}83$ нагревали за 4 ч до температуры 1393 K и выдерживали 0,5 ч, при этом происходило плавление шихты. После этого расплав быстро охлаждали до 1323 K, а затем медленно со скоростью 2,0 град./ч охлаждали до 1173 K, при

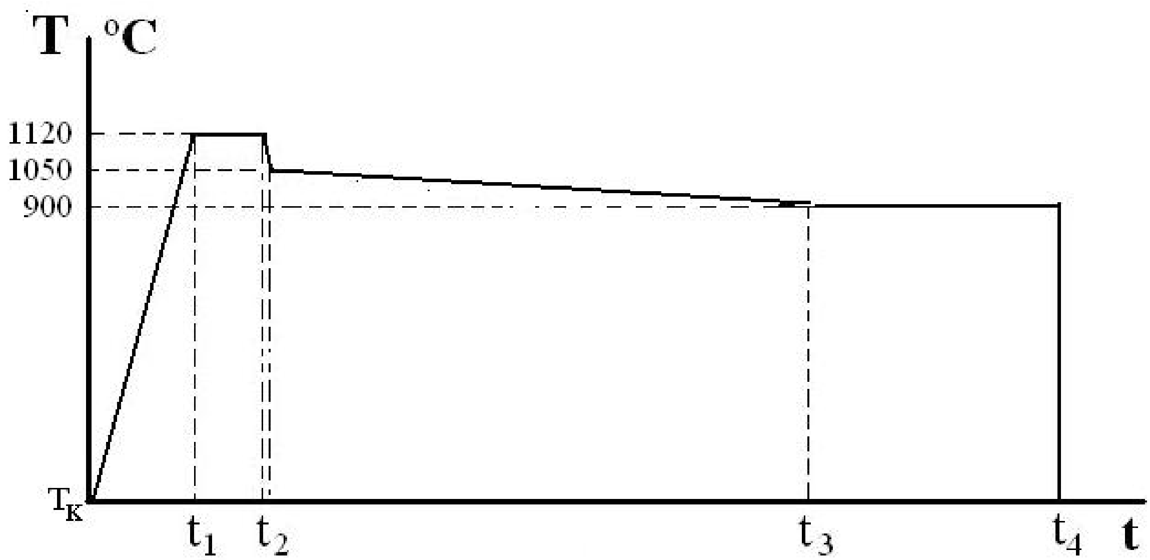


Рисунок 3.1 температурно-временной режим роста кристалла.

Рисунок 3.2 – Внешний вид монокристаллов $LiCu_2O_2$.

этом происходила кристаллизация расплава. Закристаллизованный расплав довольно длительно выдерживали при 1173 К (20 - 24 ч), после этого резко охлаждали его до комнатной температуры, путем извлечения тигля из печи и размещения на массивную медную пластину. После такого закаливания фаза $LiCu_2O_2$ сохраняет свою структуру при комнатой температуре и может неопределенно долго существовать в нормальных условиях и использоваться для изучения её физических свойств.

Использование нагрева до 1393 К и быстрого охлаждения до 1323 К вызвано стремлением, с одной стороны, достичь лучшей гомогенизации расплава и, с другой стороны, уменьшить время выдержки его при высоких температурах для минимизации летучести компонентов и химического взаимодействия расплава с материалом тигля. Необходимость закаливания с ~1173 К вызвана тем, что ниже этой температуры происходит разложение фазы $LiCu_2O_2$ [см. п. 3.2.1].

Из закристаллизованного расплава можно было выделить пластинчатые монокристаллы $LiCu_2O_2$ черного цвета, размеры которых достигали (0,5–4) x 8 x 8 мм^3 (рис. 3.2). Кристаллы проявляют совершенную

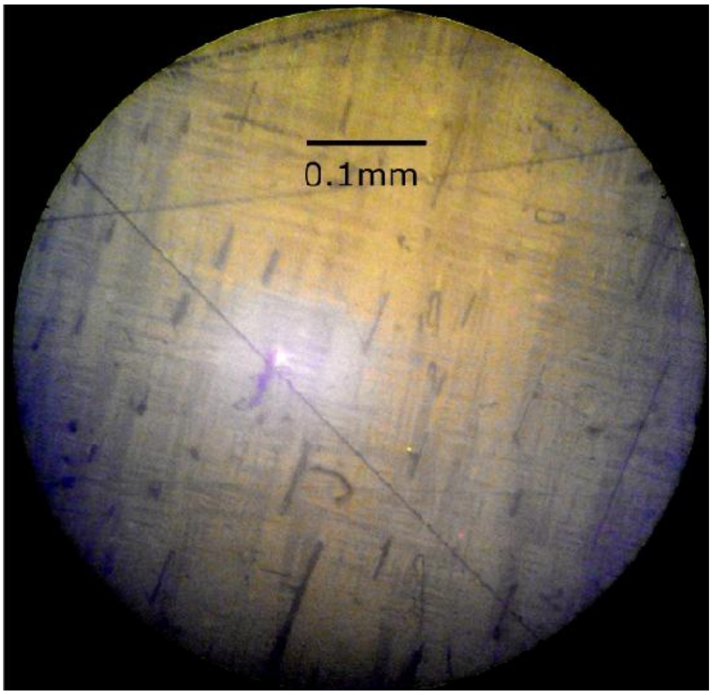


Рисунок 3.3. Двойниковые структуры кристаллов $LiCu_2O_2$, наблюдаемое в поляризационном микроскопе.

спайность вдоль плоскостей (001), эти плоскости имеют зеркальный блеск, они являются наиболее развитыми формами роста кристаллов. Кроме того, кристаллы проявляют слабо развитые грани (210) и (2-10), поэтому типичной формой кристаллов являются псевдопрямоугольные параллелепипеды с базисными гранями {001} и боковыми гранями {210}.

Монокристаллы $LiCu_2O_2$, полученные раствор-расплавной кристаллизацией, являются, как правильно, двойниковыми с границами доменов, параллельными плоскостям (120) и (1-20). Двойникование наблюдается на поверхностях граней (001) кристалла в морфологии поверхности поляризационным микроскопом (рис. 3.3).

Плотность кристаллов, определенная как частное массы кристалла и её объема, составляет 5,2 г/см^3.

Для физических (магнитных и электрических) исследований $LiCu_2O_2$ выбрали из полученных кристаллов образцы с размерами некольких мм^3.

3.1.2. Раствор-расплавная кристаллизация $LiCu_2O_2$ с добавками атомов серебра Ag, цинка Zn

Выращивание кристаллов проводили путем кристаллизации расплавов в воздушной атмосфере. В качестве исходных реактивов использовали Li_2CO_3, CuO , $AgNO_3$ и ZnO марок чистоты «хч», «чда», «хч» и «ч» соответственно, из них готовили гомогенизированные смеси составов $Li_2CO_3 \cdot 4(1\text{-}x)CuO \cdot 4xAgNO_3$, $Li_2CO_3 \cdot 4(1\text{-}x)CuO\ 4xZnO$ - I и $(1\text{-}x)Li_2CO_3 \cdot 2xZnO\ 4CuO$ – II с $0 \le x \le 0{,}5$, которые подвергали кристаллизации. Использовали температурно-временной режим кристаллизации, аналогичный описанному выше для $LiCu_2O_2$. В результате были получены монокристаллы, аналогичные описанным выше кристаллам LCO, при этом, однако, их размеры с ростом содержания добавок постепенно уменьшались. Так, при x > 0,15 из застывшего расплава не удавалось выделить кристаллы размерами более 1 мм.

3.1.3. Зонная кристаллизация $LiCu_2O_2$

Для зонной плавки по керамической технологии были изготовлены с использованием специальной пресс-формы цилиндрической стержней состава $LiCu_2O_2$ диаметром 6 мм и длиной 90 мм. Зонную кристализацию

Рисунок 3.4. Полученный монокристалл ОЗП.

полученных стержней осуществляли на установке УРН-2-3П с оптическим нагревом (ОЗП) в воздушном атмосфере с линейной скоростью 5,0 мм/ч. Полученные кристаллы имели вид цилиндрических буль диаметром 6 мм и длиной 20 мм (рис. 3.4). Ось *a* направлена в них вдоль оси були, ее направление задавалось, по всей видимости, направлением градиента температуры в зоне кристаллизации используемой установки.

В связи с анизотропией скорости роста и заданием в процессе роста направления оси *a* градиентом температуры на кристаллах, полученных методом зонной плавки, двойникование практически не наблюдалось.

3.1.4. Термообработка кристалла $LiCu_2O_2$

Термообработка кристаллов $LiCu_2O_2$ была проведена при температуре ~1113 K в течение 40 минут в воздушной или гелиевой атмосфере методом

Таблица 3.1.

Режимы термообработки кристаллов $LiCu_2O_2$ и обозначения кристаллов.

Кристалл	Способ роста	Режим отжига	Мягкий отжиг
РР1	Раствор-расплавный	Без дополнительной термообработки	2 ч в потоке гелия при 400 K
РР2	Раствор-расплавный	Без дополнительной термообработки	-
ОЗП1	Зонная плавка	Без дополнительной термообработки	-
ОЗП2	Зонная плавка	Без дополнительной термообработки	-
A4	Раствор-расплавный	40 мин. в воздушной атмосфере при 1113 K	2 раза по 4 ч в воздушной атмостфере при 400 K
N3	Раствор-расплавный	1 ч в воздушной атмостфере	1 год в воздухе при комнатной температуре
W2	Раствор-расплавный	40 мин. в потоке гелии при 1113 K	-

контролируемого отжига и закалки. До и после термообработки проводился контроль структурных и физических характеристик кристаллов.

Кроме того часть образцов после отжига при 1113 К были дополнительно отожжена в мягком режиме: при 400 К в потоке гелия в течении 1 - 4 ч.

В таблице 3.1 приведены используемые нами режимы термообработки кристаллов $LiCu_2O_2$ и обозначения соответствующих кристаллов.

3.1.5. Приготовление образцов для исследований электрических свойств

Для проведения электрофизических измерений из одного и того же монокристалла, имеющего форму параллелепипеда из него вырезали плоскопараллельные пластины вдоль плоскостей (001), (210) и (2-10) (рис. 3.5).

Для получения низкоомных электрических контактов с образцами на базисные плоскости пластин наносились электроды с использованием In–Ga пасты, которую можно было легко наносить на соответствующие грани, а затем удалять, не повреждая кристалла. Это позволяло измерять

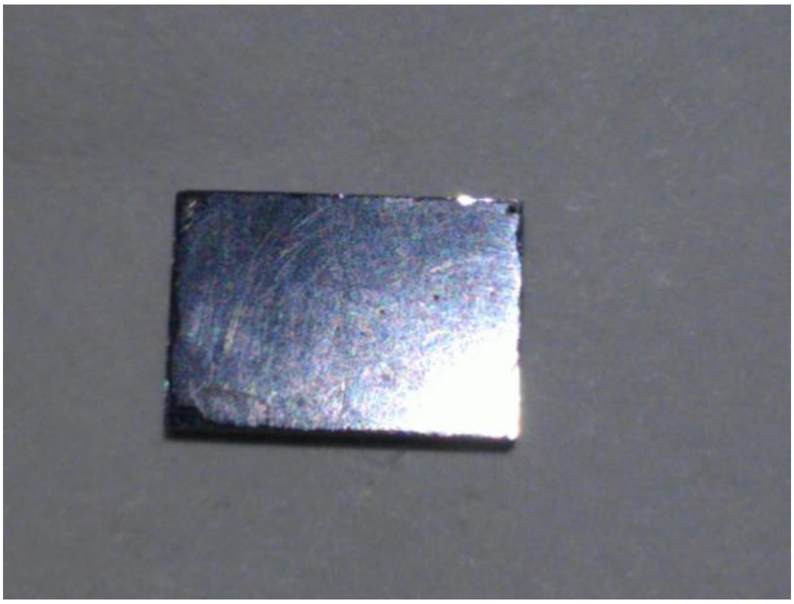


Рисунок 3.5 Один из приготовленных образцов для электрофизических измерений

комплексную проводимость образца вдоль всех кристаллических осей.

В ходе измерений было установлено, что результаты резистивных измерений, выполненных двух - и четырехзондовым методами практически совпадали. Отсюда можно заключить, что сопротивление контактов кристалла с электродами было значительно меньшим объемного сопротивления кристаллов.

3.2. Термогравиметрические исследования

3.2.1 Термогравиметрические исследования в воздушной атмосфере

Для $LiCu_2O_2$: Термогравиметрические исследования выполнены на автоматизированном дериватографе Q-1500D системы Паулик Эрдеи. Исследуемый и эталонный порошковые образцы помещались в Pt-тигли. В качестве эталонного образца использовали при этом прокаленный при T = 1200^o C порошок $\alpha - Al_2O_3$.

Найдено, что при нагреве $LiCu_2O_2$ в воздушной атмосфере, в соответствии с данным [90], в области T = 553–773 K происходит распад фазы $LiCu_2O_2$ на Li_2CuO_2 и CuO. Значение увеличения при этом массы образца (рис. 3.6) соответствует переходу всего Cu^+ в состояние Cu^{2+}, что подтверждает стехиометрию фазы $LiCu^{2+}Cu^+O_2$ в изучаемых кристаллах.

$$LiCu_2O_2\ (683\ K) + O_2\downarrow \rightarrow LiCu_3O_3\ (783\ K) + O_2\downarrow + Li_2CuO_2 \rightarrow Li_2CuO_2 + CuO + O_2\uparrow$$

При повышении температуры в области 1073–1223 K из продуктов распада вначале образуется фаза $LiCu_3O_3$, а затем фаза $LiCu_2O_2$, что сопровождается уменьшением массы образца и поглощением теплоты:

$$Li_2CuO_2\ (1108\ K) + O_2\uparrow + CuO \rightarrow LiCu_3O_3\ (1163\ K) + O_2\uparrow + Li_2CuO_2 + \rightarrow LiCu_2O_2$$

При более высоких температурах, в диапазоне термической устойчивости фазы $LiCu_2O_2$ (1163 K < T < 1323 K), наблюдается уменьшение массы, соответствующее обратной реакции образования фазы $LiCu_2O_2$ из продуктов её разложения.

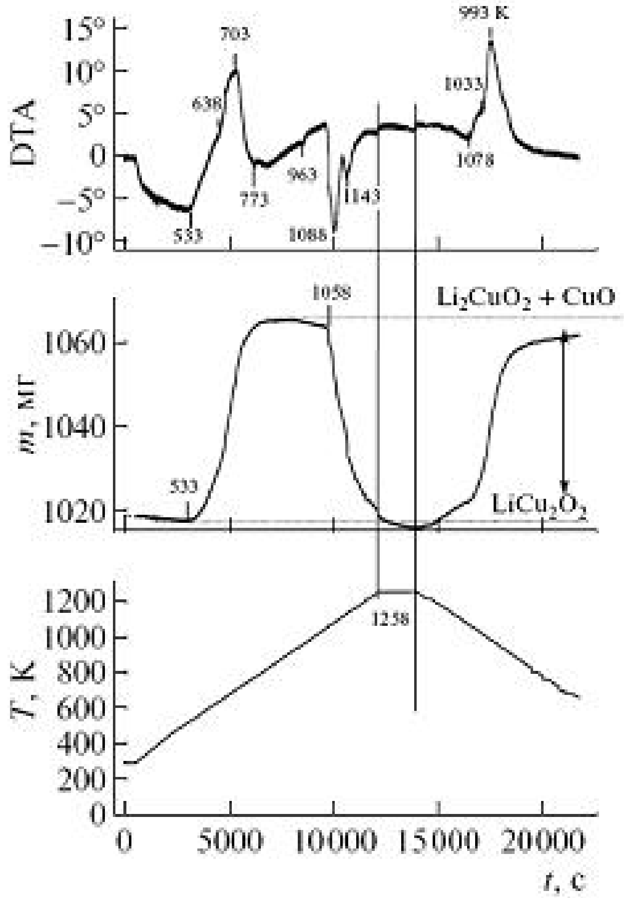


Рисунок 3.6. Термограммы порошка монокристаллов $LiCu_2O_2$, полученные в воздушной атмосфере (DTA – кривая дифференциального термического анализа, *m* – масса образца, *T* – температура, *t* – время). Характерные температуры указаны на кривых DTA

При охлаждении образца до комнатной температуры с температурной области 1163–1323 K фаза Li_2CuO_2 сохраняется, а при охлаждении от области 783 – 800 K происходит распад фазы $LiCu_2O_2$ на Li_2CuO_2 и CuO. Таким образом, температурная область стабильного существования фазы $LiCu_2O_2$ составляет 1163 – 1373 K.

При 1323 K происходит плавление фазы $LiCu_2O_2$.

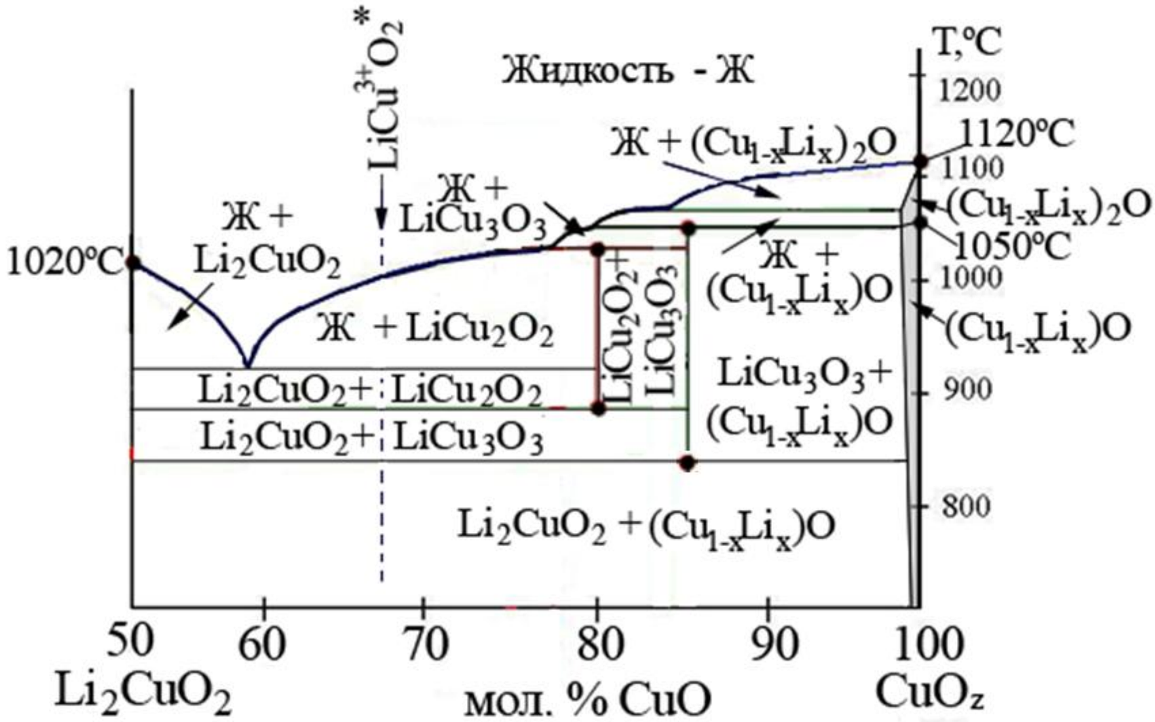


Рисунок 3.7. Фазовая диаграмма системы Li_2O-CuO_x в присутствии кислорода воздуха.

По данным РФА и ТГА синтезированных в воздушной атмосфере образцов системы разных составов была построена ее фазовая диаграмма (рис. 3.7). В системе образуются два промежуточных соединения: $LiCu_2O_2$ и $LiCu_3O_3$, области термической стабильности которых ограничены как сверху (температурами 1323 и 1373 К соответственно) так и снизу (1163 и 1113 К соответственно). При сравнительно медленном охлаждении образцов фаз от температурных областей стабильности фаз до комнатной температуры происходит распад фаз. Одноко при закаливании образцов фаз от 1173 - 1323 К до комнатной температуры фазы сохраняются и могут неопределенно долго существовало при нормальных условиях.

Дериватограмма $Li(Cu,Zn)_2O_2$, 5 ат.% Zn подобна описанной выше дериватограмме $LiCu_2O_2$; из дериватограммы $Li(Cu_{0,95}Zn_{0,05})_2O_2$ (рис. 3.8) следует, что введение в $LiCu_2O_2$ 5 атомного процента Zn существенно не изменяет термического поведения этой фазы. Из дериватограммы и РФА определенны следующие реакции и их температуры:

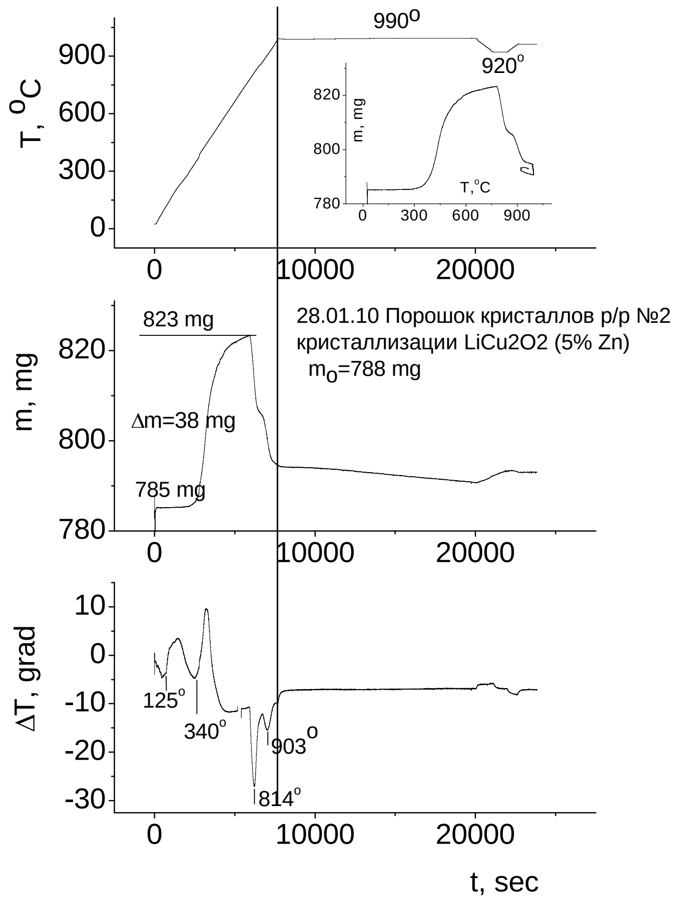


Рисунок 3.8. Дериватограмма измельченных в порошок кристаллов $Li(Zn_{0.05}Cu_{0.95})_2O_2$: нагрев со скоростью 7,5 град/мин, исходная масса образца 788,0 мг, исследуемое и эталонное вещество (прокаленный при 1500°C Al_2O_3) находились в платиновых тиглях.

$Li(Cu,Zn)_2O_2$ (673 K) → $Li(Cu,Zn)_3O_3$ + $Li_2(Cu,Zn)O_2$ (723 K) → $Li(Cu,Zn)O_2$ + CuO.

$Li_2(Cu,Zn)O_2$ + CuO (1087 K) + O_2 → $Li(Cu,Zn)_3O_3$ + $Li_2(Cu,Zn)O_2$ (1176 K) + O_2 → $Li(Cu,Zn)_2O_2$.

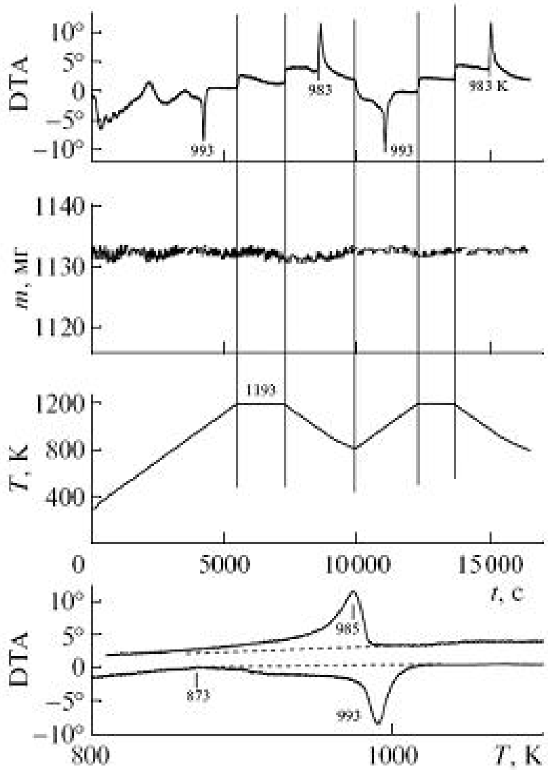


Рисунок 3.9. Термограммы порошка монокристаллов $LiCu_2O_2$, полученные в аргоновой атмосфере (DTA – кривая дифференциального термического анализа, *m* – масса образца, *T* – температура, *t* – время). Характерные температуры указаны на кривых DTA

3.2.2. Термогравиметрические исследования $LiCu_2O_2$ в атмосфере аргона

При нагреве $LiCu_2O_2$ в атмосфере аргона фаза сохраняется термическую устойчивость вплоть до температуры плавления (около 1320 К). На кривой ДТА при нагреве при T_{PT} = 993 К наблюдается четкий пик, при этом масса образца не изменяется (рис. 3.9). Эти данные свидетельствуют о том, что при указанной температуре происходит фазовой переход первого рода. При охлаждении на кривой DTA при T = 983 К наблюдается экзотермический пик, указывающий на обратимость фазового перехода. Наблюдаемые пики DTA хорошо воспроизводятся при повторных измерениях.

3.3. Рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализы образцов

3.3.1 Рентгенофазовый анализ

Принадлежность выращенных кристаллов к фазе $LiCu_2O_2$ подтверждена рентгенографическими исследованиями. Рентгенограмма порошка полученных кристаллов индицируется на основе ромбической элементарной ячейки с параметрами ***a*** = 5,726(2), ***b*** = 2,858(1), ***c*** = 12,410(2) Å, что согласуется с данными [52–54, 84] по кристаллической структуре $LiCu_2O_2$. Кроме указанной фазы в закристаллизованном расплаве зафиксировано присутствие порядка 5% фаз $LiCu_3O_3$ и CuO.

Контроль за наличием двойникования кристаллов проводили путем

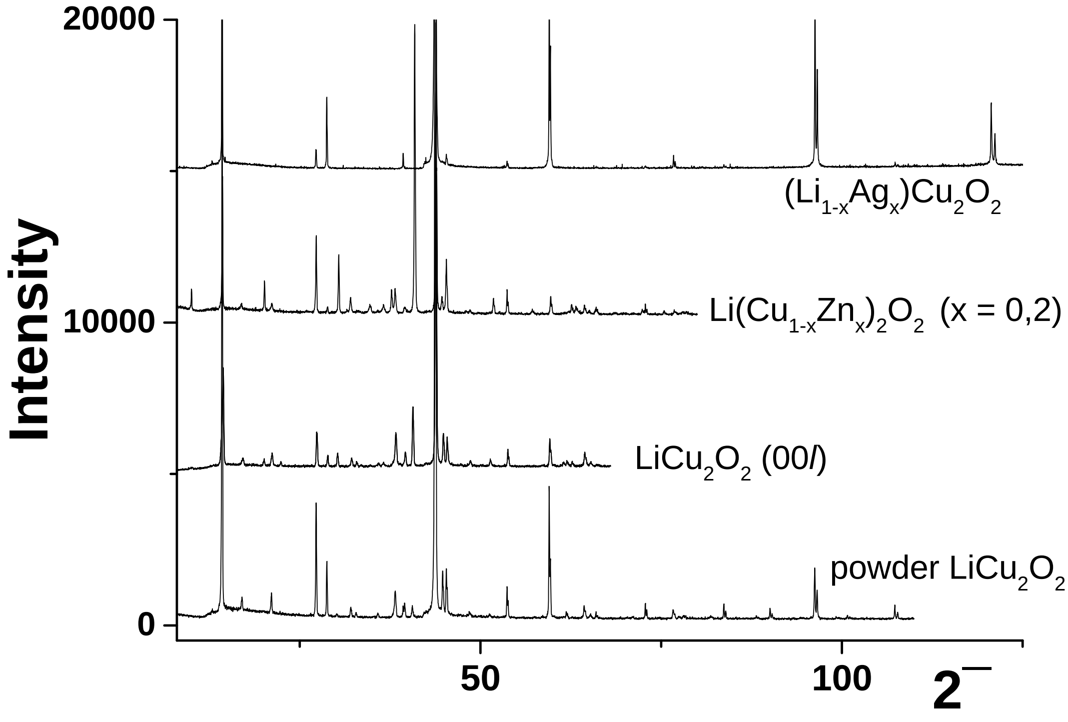


Рис. 3.10. Дифрактограммы, снятые с измельченных в порошок пластинчатых монокристаллов и с поверхности пластинчатого кристалла в геометрии θ-2θ.

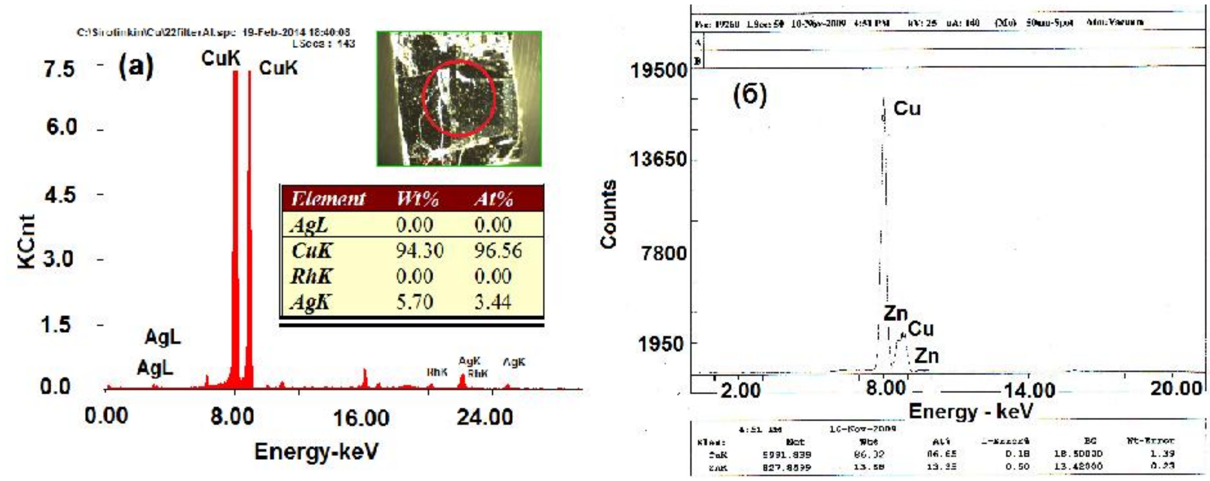


Рис. 3.11. Результаты РСФА кристаллов $(Li_{1-x}Ag_x)Cu_2O_2$ (а) и $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$ (б).

съемки с их поверхностей, ориентированных вдоль плоскостей (400) и (020), дифрактограмм в геометрии θ-2θ (см. пункт 3.3.1).

Результаты РФА продуктов кристаллизации с добавками ZnO указывают на то, что из двух предполагаемых вариаетов вхождения Zn решетку $LiCu_2O_2$ – $(Li,Zn)Cu_2O_2$, $Li(Cu,Zn)_2O_2$ реализуется второй вариант. Так как Zn не входит в заметных количествах в Li подрешетку, состав шихты $(Li,Zn)Cu_2O_2$ смещается в сторону CuO, вследствие чего преобладающей фазой в застывших расплавах таких смесей была $LiCu_3O_3$.

3.3.2 Химический состав

3.3.2.1 Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ

Поскольку чувствительность анализатора не позволяла фиксировать легкие элементы Li и O, то проводилось определение относительного содержания серебра по отношению к всему содержанию меди. Результаты анализов представлены на рис. 3.11. Видно, что содержание атомов Ag в кристаллах, полученных из шихты $Li_2CO_3{\cdot}4(1\text{-}x)CuO{\cdot}4xAgNO_3$, увеличивается до 4 ат.% с ростом в шихте содержания Ag до x = 0,25. Дальнейшее увеличение содержания атомов серебра в шихте не вызывает увеличения их концентрации в кристаллах.

Определенное содержание Zn в кристаллах, полученных из шихты $Li_2CO_3 \cdot 4(1-x)CuO\ 4xZnO$ с x = 0,10 составляет 12 ат.% (по отношению к содержанию атомов меди).

Таким образом, данные РФА и РСФА позволяют заключить, что в в кристаллы $LiCu_2O_2$ может внедрятся до 4 ат. % Ag и до 12 ат. % Zn. На основе кристаллохимического анализа сделано заключение об образовании твердых растворов $(Li_{1-x}Ag_x)Cu_2O_2$ и $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$ с $0 \le x \le 0,05$ и $0 \le x \le 0,12$ соответственно.

3.3.2.2 Лазерный масс–спектрометрический анализ

Таблица 3.2

Результаты ЛМСЭА анализа кристаллов $LiCu_2O_2$ (образец А).

Элемент	% массовые	% атомные	% ат., расчет их хим. формулы
Li	4,0552	18,8013	20
Cu	74,2941	37,6456	40
O	21,5616	43,3606	40
C	0,0605	0,1620	
Al	0,0129	0,0154	
Na	0,0032	0,0045	
Ca	0,0043	0,0034	
K	0,0017	0,0014	
Mg	0,0008	0,0011	
Si	0,0009	0,0010	
S	0,0010	0,0010	
Cl	0,0007	0,0007	
Fe	0,0010	0,0006	
Cr	0,0005	0,0003	
Mn	0,0005	0,0003	
B	0,0001	0,0002	
P	0,0002	0,0002	

Таблица 3.3

Результаты ЛМСЭА анализа кристаллов $LiCu_2O_2$ (образец B).

Элемент	% массовые	% атомные	% ат., расчет их хим. формулы
Li	4,0552	18,8013	20
Cu	74,2941	37,6456	40
O	21,5616	43,3606	40
C	0,0605	0,1620	
Al	0,0129	0,0154	
Na	0,0032	0,0045	
Ca	0,0043	0,0034	
K	0,0017	0,0014	
Mg	0,0008	0,0011	
Si	0,0009	0,0010	
S	0,0010	0,0010	
Cl	0,0007	0,0007	
Fe	0,0010	0,0006	
Cr	0,0005	0,0003	
Mn	0,0005	0,0003	
B	0,0001	0,0002	
P	0,0002	0,0002	

Результаты лазерного масс–спектрометрического анализа (ЛМСЭА) показывают, что отношение атомных концентраций [Cu]/[Li] отличалось от стехиометрического значения 2 в третьем-четвертом знаке мантиссы, а отношение [O]/[Li] составляло 2,2 – 2,3 = 2 + δ для используемых нами образцов из двух разных синтезов(см. табл. 3.2 и 3.3). Можно предположить, что данные значения δ = 0,2 - 0,3 соответствуют избыточному кислороду O_δ, который, аналогично ВТСП фазе типа 123 [91], может занимать вакантные октаэдрические позиции в плоскостях одновалентной меди [92]. Исходя из сказанного можно предположить, что сжатие вдоль оси *c* связано с участием O_δ.

Наличие примесей атомов Al можно объяснить, вхождением их в состав кристалла при его выращивании из материала используемого алундового тигля. Содержания примесей других элементов в примерно на порядок меньше.

3.3.3 Зависимость размеров элементарной ячейки от составов Ag и Zn

Закристаллизованных слитков определяли методом РФА с использованием автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 (CuK_{α} – излучение). Установлено, что дифрактограммы полученных кристаллов по положению и относительным интенсивностям рефлексов подобны данным [56] по кристаллам $LiCu_2O_2$.

По результатам измерений положений рефлексов (204), (006), (210), (008), (108), (400), (216), (200) и (004), (006) с использованием компьютерной программы CELREF определены параметры ***a***, ***b***, ***c*** ромбической элементарной ячейки кристаллов и построены зависимости этих параметров от состава исходной шихты (рис. 3.12). Рост в шихте содержания Ag вызывает линейные увеличения параметров ***a*** и ***c*** элементарной ячейки, параметр ***b*** при этом практически не меняется, эти увеличения насыщаются при x = 0,25. Дальнейшее увеличение содержания серебра в шихте выше x = 0,25 не вызывает заметных изменений параметров элементарной ячейки.

Эти данные, а также приведенные выше данные рентгеноспектрального анализа, позволяют заключить, что в рассматриваемой системе образуются твердые растворы с внедрением в кристаллическую структуру $LiCu_2O_2$ до 4 ат.% Ag по отношению к содержанию атомов меди.

Учитывая соотношение ионных радиусов катионов лития, меди и серебра [93] (см. табл. 3.4), влияние на образование твердых растворов фактора валентности и данные об увеличение параметров элементарной ячейки кристаллов с внедрением в них серебра, можно заключить, что наиболее вероятным способом внедрения серебра в кристаллическую решетку $LuCu_2O_2$ является замещение в четырехугольных пирамидах катионов Li^+ и Cu^{2+} на Ag^{2+}. В этом случае величина относительного роста параметра ***c*** элементарной ячейки ($\Delta c/c\Delta x$ ~20%) качественно соответствует величинам превышения ионного радиуса Ag^{2+} над Li^+ и Cu^{2+} (см. табл. 3.4). При этом компенсация электрического заряда, возникающего при неизовалентных

Таблица. 3.4

Величины эффективных ионных радиусов катионов Li^{+}, Cu^{n+} и Ag^{n+}, n = 1, 2 и 3 для разных координационных чисел (к.ч.) по [93] и величины относительных различий между ионными радиусами серебра и лития, меди $\Delta = [r(Ag^{n+})-r(C^{m+})]/r(C^{m+})$, n, m = 1, 2, 3 (в скобках у символов катионов указана их электронная конфигурация, * - ионные радиусы для к.ч. =5 вычислены как средние для к.ч. = 4 и к.ч. =6, SQ – планарно-квадратная конфигурация).

	К.ч. 2	К.ч. 4	К.ч. 5	К.ч. 6	К.ч. 8
Li^{+} $(1s^2)$		0,590	0,675 *	0,76	0,92
$Cu^{+}(3d^{10})$	0,46	0,60	0,685 *	0,77	
Cu^{2+} $(3d^9)$		0,57	0,65	0,73	
Cu^{3+} $(3d^8)$				0,54	
Ag^{+} $(4d^{10})$	0,67	1,00 1,02 SQ	1,09	1,15	1,28
Ag^{2+} $(4d^9)$		0,79 SQ	0,865 *	0,94	
Ag^{3+} $(4d^8)$		0,67 SQ	0,705 *	0,74	
$\Delta(Ag^{+}-C^{n+})$ $C^{n+}=Li^{+}$ Cu^{+} Cu^{2+} Cu^{3+}	 0,46	 0,69 0,67 0,75	 0, 615 0,59 0,68	 0,51 0,49 0,57 1,13	 0,39
$\Delta(Ag^{2+}-C^{n+})$ $C^{n+}=Li^{+}$ Cu^{+} Cu^{2+} Cu^{3+}		 0,34 0,32 0,39	 0,28 0,26 0,33	 0,24 0,22 0,29 0,74	
$\Delta(Ag^{3+}-C^{n+})$ $C^{n+}=Li^{+}$ Cu^{+} Cu^{2+}		 0,135 0,12 0,175	 0,04 0,03 0,08	 -0,03 -0,04 +0,01	

замещениях $Ag^{2+} \rightarrow Li^{+}$, возможна за счет внедрения атомов экстра-кислорода O_{δ}^{2-} в описанные выше вакантные позиции слоев 1) Cu^{1+} кристаллической решетки. В итоге формулу образующихся твердых растворов можно представить в виде: $(Li^{+}_{1-u}Ag^{2+}_{u})Cu^{+}(Cu^{2+}_{1-v}Ag^{2+}_{v})O^{2-}_{2+d}$.

В случае шихты с цинком рост содержания Zn вызывает линейные увеличения параметров ***a***, ***b*** и ***c*** элементарной ячейки в области x = 0 - 0,12, при

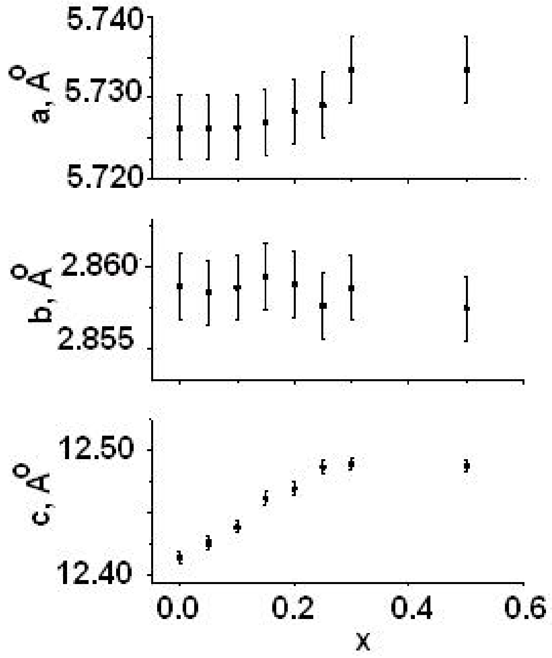


Рисунок 3.12. Зависимость размеров ромбической элементарной ячейки кристаллов, выращенных из шихты $Li(Cu_{1-x}Ag_x)_2O_2$, от состава шихты.

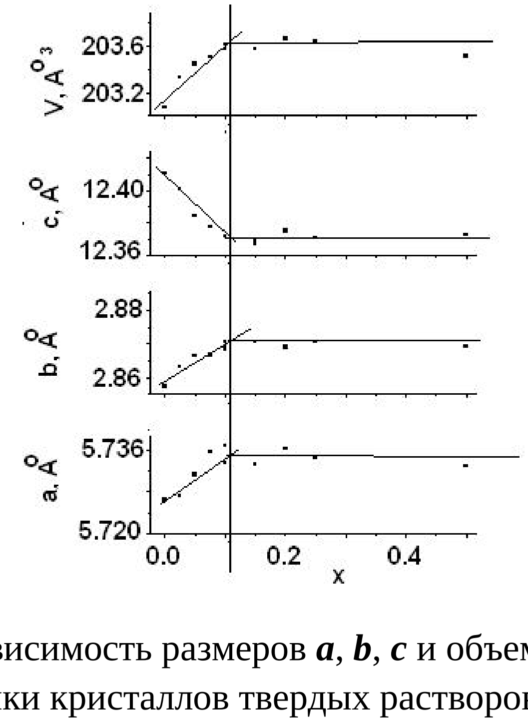


Рисунок 3.13. Зависимость размеров ***a***, ***b***, ***c*** и объема V ромбической элементарной ячейки кристаллов твердых растворов на основе $LiCu_2O_2$ от задаваемой в шихте концентрации $Li(Cu_{1-x}Zn_x)O_2$.

x > 0,12 размеры элементарной ячейки практически не зависят от состава шихты (рис. 3.13).

3.3.4 Зависмость размеров элементарной ячейки от термообработки

Нами было установлено, что в образцах кислородная нетехиометрия проявляется в виде избыточного кислорода O_δ, увеличение концентрации которого имеет тенденцию сжимать объём элементарной ячейки и особенно заметно уменьшать решеточную константу ***c*** (ситуация, аналогичная семейству купратов 123 [91]) Согласно термическому анализу [79], проведенному в нормальных атмосферных условиях при парциальном давлении $p(O_2)$ = 0,21 атм, в РР методе концентрация O_δ зависит от выбора температуры закалки образцов в температурной зоне устойчивости фазы и окружающей газовой атмосфер. На рис. 3.14 для примера представлены рентгеноструктурные данные зависимости объема элементарной ячейки *V* (Å^3) и константы ***c*** (Å) от выбора температуры закалки, полученные для одного из РР образцов следующим методом: После достижения равновесия

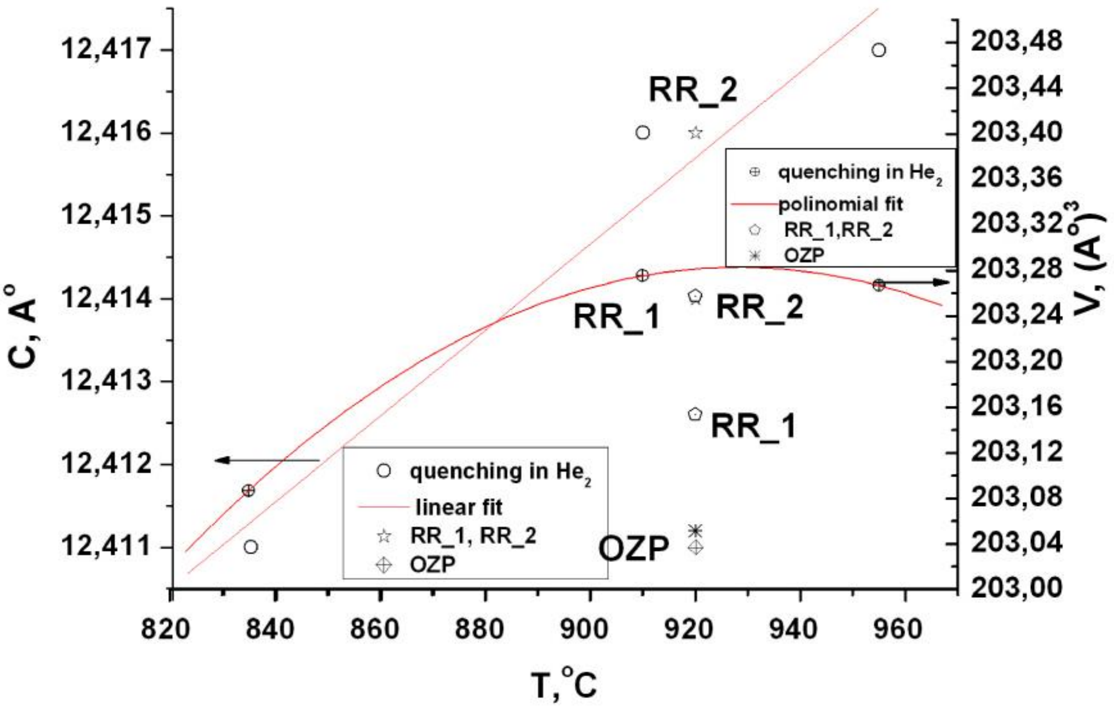


Рисунок 3.14. Влияние методов синтеза и концентрации экстра-кислорода O_δ на кристаллохимические параметры элементарной ячейки $LiCu_2O_2$.

Таблица 3.5

Значения константа ***c*** образцов до и после отжига, (crys_) – измерения на монокристаллах, а без (crys) – измерения на измельченных порошок кристаллах.

Образец	До отжига	После отжига
A4	12,415(4)	12,412(1) 12,413(5) (crys_1) 12,412(1) (crys_2)
N3	12,418(1)	12,410(1)
W2	12,414(6)	12,412(6)

при выбранной температуре образец закаливался в потоке холодного чистого He_2. Это исключало процесс дополнительной сорпции и десорпции им кислорода и сохраняло его равновесное значение с точностью ~1% [95]. на этом же рисунке приведены данные для PP образцов PP_1 и PP_2, закаленных при ~1193 K, но не в контролируемой газовой атмосфере (тигль быстро выносился из реактора и охлаждался на массивной медной подложке на воздухе). Виден большой разброс параметров при таком методе закалки.

Значения константа ***c*** образцов, модифицированных термообработками (см. табл. 3.1) до и после термообработки показаны в табл. 3.5.

Измерением массы образцов, обработаных в воздушной атмосфере (A4, N3), до и после отжига и рентгеновским структурным анализом было установлено, что масса образцов на уровне микрограмм не изменялась, однако на поверхностях (001) кристаллов в очень тонком слое появлялась фаза $LiCu_3O_3$, которая легко устранялась полировкой. Кристаллическая структура образцов характеризовалась рентгеновским фазовым анализом, а морфология их поверхности поляризационным микроскопом. Было установлено, что после синтеза, как правило, на обеих (001) ***ab***-плоскостях образцов наблюдалась мелкая доменная структура (рис. 3.15a), которая после термообработки исчезала и возникала более крупная доменная структура в виде периодических светлых и темных полос, вытянутых вдоль естественных [210] или [2-10] граней кристалла

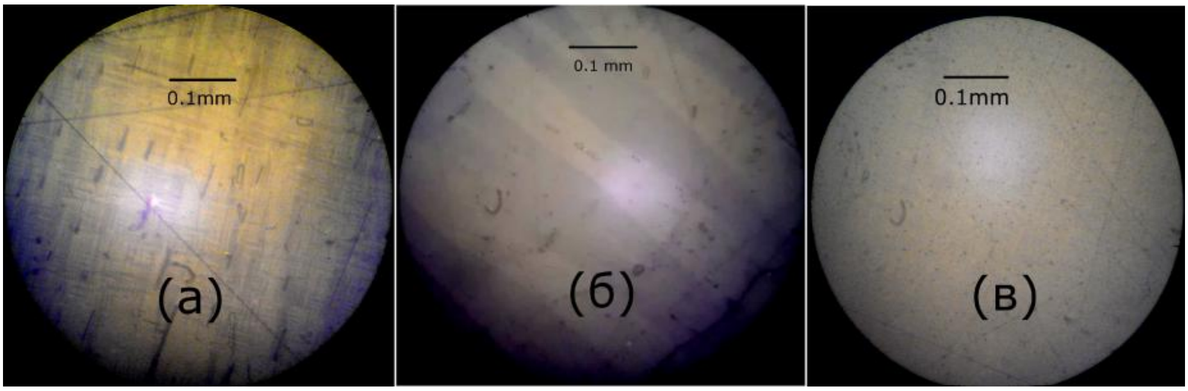


Рисунок 3.15. Доменые структуры на поверхностях образца до (а) и после термообработки в воздушной атмосфере (б) и в газообразном гелии (в).

(рис.3.15б). Причем на тех ***ab*** плоскостях, где площадь под светлыми полосами превалировала, измеренные константы ***c*** были больше аналогичных для сторон с противоположным соотношением, а рефлекты (0012) были интенсивнее почти на 2 раза. Указанные тенденции наблюдались для всех изученных нами модифицированных образцов (более десятка). В результате термообработки в среднем кристаллическая решетка сжимается: уменьшается объем элементарной ячейки и особенно константа ***c*** (табл. 3.3).

Для образца W2, обработанного в атмосфере He_2 с помощью контролируемого метода без последующего мягкого отжиг, на обеих (001) ***ab***-плоскостях доменная структура изчезана и значения константа ***c*** почти не изменяется. При высокотемпературном отжиге в течение часа O_δ мог теряться только из поверхностных слоев, поэтому порошковый рентген из кусочка отtоженного образца показывает константу ***c***, усредненную по всему объему.

3.3.5 Ориентация кристаллографического направления

На рис. 3.16 демонстрирует рентгеновские снимки и геометрию дифракции для излучения $CuK_{\alpha1}$ и $CuK_{\alpha2}$, полученные для монокристалла ОЗП (рефлекс (400) – верх, рефлекс (020) – середина) и для двойника РР (рефлекс (400) и (020) – низ рисунки). Было установлено, что в случае отсутствия двойникования наблюдались α_1-α_2-дуплеты от рефлексов (400) или (020), при наличии двойникования наблюдалась суперпозиция этих дуплетов от указанных рефлексов.

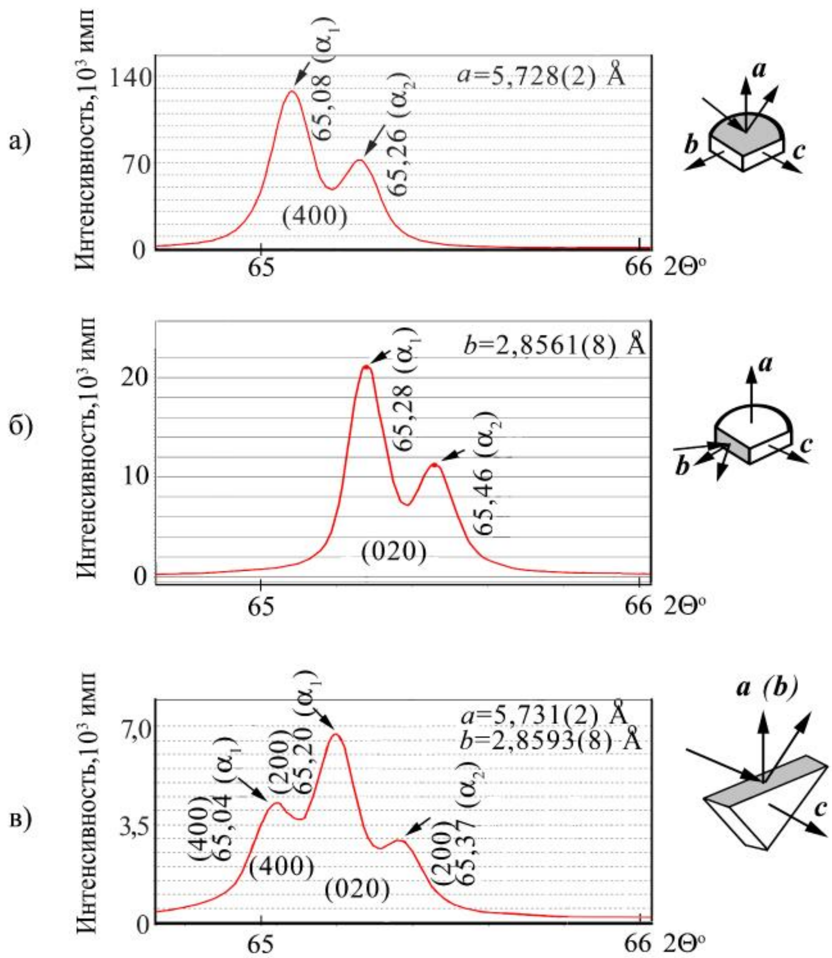


Рисунок 3.16. Дифрактограммы, снятые в геометрии θ-2θ с поверхностей кристаллов $LiCu_2O_2$, ориентированных вдоль плоскостей (400) и (020) (кристаллы получены зонной плавкой – а), б), раствор-расплавной кристаллизацией – в).

3.4. Магнитные свойства кристалла $LiCu_2O_2$

3.4.1 Магнитные свойства $LiCu_2O_2$

В экспериментах по имерению полевых и температурных зависимостей магниного момента и восприимчивости использовались монодоменные образцы купрата $LiCu_2O_{2+\delta}$, синтезированнные двумя способами: кристаллизации из раствора в расплаве (РР1, РР2) и зонной плавки (ОЗП1, ОЗП2).

На температурных зависимостях магнитной восприимчивости $\chi(T) = M/H$, измеренных в сильном поле ($H \approx 10$ кЭ), наблюдается широкий пик при $T \approx 40$ К, в парамагнитной области восприимчивость монотонно убывает по закону типа Кюри-Вейса (рис. 3.17). Широкий максимум на кривых свидетельствует о характерных АФМ корреляциях ближнего порядка, присущих либо низкоразмерным АФМ спиновым системам, либо спин-синглетному основному состоянию димеров или димерной спиновой жидкости.

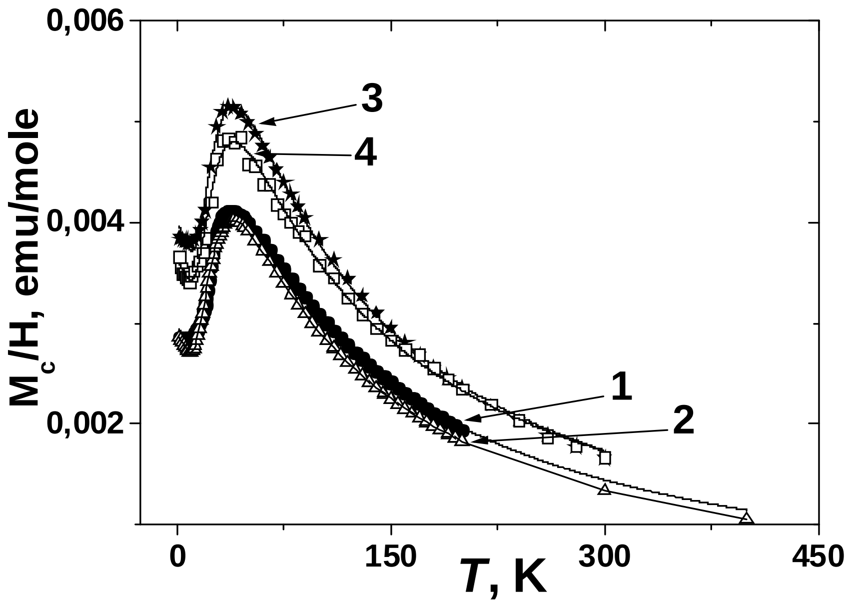


Рисунок 3.17. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$: измерения при $H \| \boldsymbol{c}$ в статическом поле $H_{DC} = 10$ кЭ, для кристалла РР1 до и после мягкого отжига (кривые 1 и 2 соответственно) и для кристалла ОЗП1 в динамическом режиме на частоте $f = 110$ Гц с амплитудой переменного поля $h_{ac} = 2$ Э (кривые 3, 4 соответственно).

Возникший в результате синтеза неконтролируемый по концентрации и неоднородно распределенный по кристаллу экстра кислород наиболее вероятно, как это было аргументировано в главе 1, случайным образом расположен в слоях Cu^{1+}, окисляя два ближайших соседних Cu^{+} до валентного состояния Cu^{2+} с рождением двух изолированных спинов S = 1/2. Парамагнитный вклад от этих спинов должен проявляться в температурных и полевых зависимостях восприимчивости $\chi(T, H)$.

При низкотемпературных измерениях магнитного момента и восприимчивости было установлено влияние не только количества внедренного O_δ, но и его упорядочения в процессе последующего мягкого отжига. Это

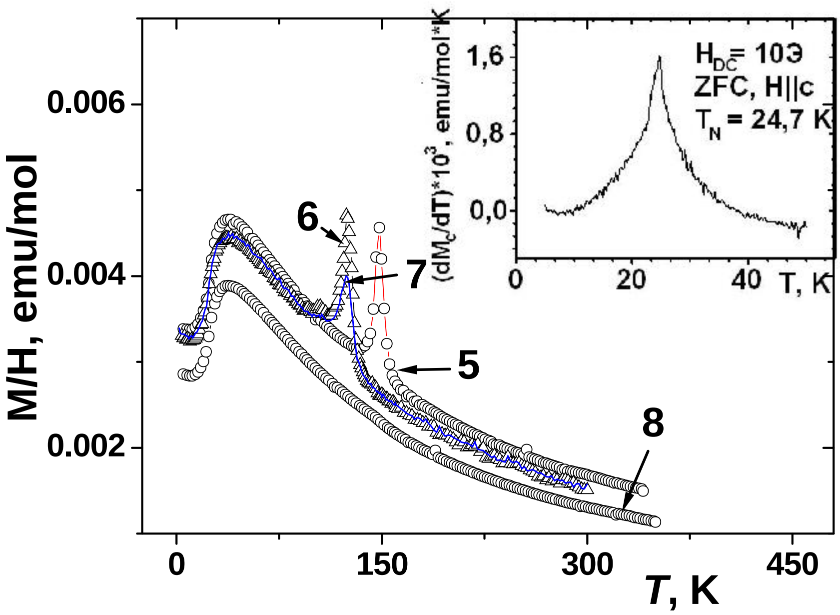


Рисунок 3.18. Температурные зависимости магнитной восприимчивочти $\chi_c(T)$, измеренные на кристаллах РР2 и ОЗП2 в слабых полях в режиме ZFC: кривые 5, 8 – кристалл РР2 в статическом поле H_{DC} = 10 Э, кривая 6 – кристалл ОЗП2 в переменном поле с частотой 918 Гц, амплитудой 1 Э и H_{DC} = 0,5 Э, кривая 7 – то же, кроме H_{DC} = 10 Э (кривые 5, 6, 7 измерены при $H \| \boldsymbol{c}$, а кривая 8 – при $H \| \boldsymbol{b}$ в поле H_{DC}=10 Э). На вставке приведена зависимость $dM_c(T)/dT$ для образца РР2, максимум на которой при T_N = 24,7 K характеризует возникновение дальнего АФМ порядка в основной магнитной структуре $LiCu_2O_2$, направленном вдоль оси $\boldsymbol{c}$.

проявляется из кривых низкотемпературной зависимости *χ(T)* в статическом поле H_{DC} = 10 кЭ для кристалла РР1 (рис. 3.17). Отжиг при T< 400 K, сохраняющий содержание $O_δ$, (по данным ТГА) практически не повлиял на форму кривой *χ(T)*, но заметно уменьшил величину магнитного отклика. Одновременно, измерения низкотемпературной проводимости после такой процедуры на постоянном токе показали ее увеличение. Это можно объяснить ростом концентрации дырок в CuO_2 цепях.

Таким образом, можно заключить, что при мягком отжиге происходит самоорганизация $O_δ$ в кластеры CuO_6, допирующие CuO_4 блоки дырками. Спины этих дырок совместно со спинами Cu^{2+} могут образовывать синглеты типа Занга-Райса $(CuO_4)^+$, обладающие нулевым спином и зарядом +1. Этим фактом можно объяснить уменьшение $χ(T)$ после мягкого отжига. Описанные свойства присущи всем ВТСП купратам, обладающих экстра-кислородом $O_δ$. Этому посвящено много работ, в частности, в работе [92] установлено, что в $La_2CuO_{4+δ}$ такая структурная самоорганизация с образованием кластеров в ближнем порядке произвольной длины происходит при отжиге в диапазоне температур 180 - 400 K.

На рис. 3.18 показаны кривые $χ_c(T)$, измеренные в слабом поле (H = 10 Э). Видно, что на фоне типичного АФМ отклика появляется ещё один острый максимум. Максимумы на кривых $χ(T)$ с $\boldsymbol{H}\parallel c$ при температурах 148 K и 124,7 K для образцов РР2 и ОЗП2, соответственно, и отсутствие таких особенностей на кривой $χ(T)$ с $H\parallel \boldsymbol{b}$ для образца РР2 (кривая 8)свидетельствуют о возникновении неосновной магнитной структуры, ее анизотропии и зависимости ее свойств от предыстории образца. Величина этого отклика зависит также от режима измерения (FC, ZFC). На вставке изображена кривая температурной производной dM_c/dT для образца РР2, максимум на которой при температуре T_N =24.7 K характеризует возникновение дальнего АФМ порядка в основной магнитной структуре $LiCu_2O_2$.

Внедрение и самоорганизация $O_δ$ способствуют возникновению в слабых магнитных полях (H ≤ 10 Э) при температурах ниже T_c =150 K в

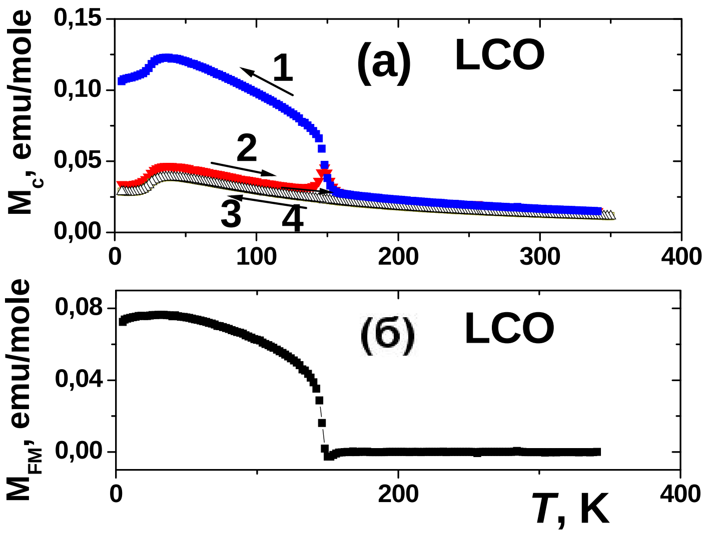


Рисунок 3.19. Температурная зависимость намагниченности $LiCu_2O_2$ (а) ($H\|\boldsymbol{c}$, H_{DC} = 10 Э: кривая (1) соответствует режиму FC; кривая (2) соответствует режиму ZFC, $H\|\boldsymbol{b}$, H_{DC} = 10 Э: кривая (3) соответствует режиму ZFC; кривая (4) соответствует режиму FC.) и спонтанного магнитного момента $M_{FM} = M_{FC} - M_{ZFC}$ (б) в слабом поле для монодоменного образца PP2.

$LiCu_2O_{2+\delta}$ новой магнитной фазы со свойствами слабого ферромагнетизма (рис. 3.18) с ориентацией магнитного момента вдоль оси ***c***. Этот отклик обладает температурным и полевым гистерезисом. С ростом содержания O_δ увеличивается величина момента и уменьшается T_c.

3.4.2 Магнитные свойства $LiCu_2O_2$ с добавлением серебра

Для монокристаллов, полученых из расплавов $Li_2O{\cdot}4(1\text{-}x)CuO{\cdot}4AgNO_3$ с $0 \le x \le 0{,}5$, измерения температурной зависимости намагниченности кристаллов $M(T)$ выполнены в области 5 – 300 K в слабом магнитном поле (H = 20 Э), приложенном вдоль оси ***c*** кристаллов в режимах ZFC (охлаждение без поля) и FC (охлаждение в поле). На ZFC и FC кривых $M(T)$ наблюдается довольно широкий максимум в области T = 37 K (рис. 3.20), низкотемпературные магнитные фазовые переходы при T_{c1} и T_{c2} проявляются

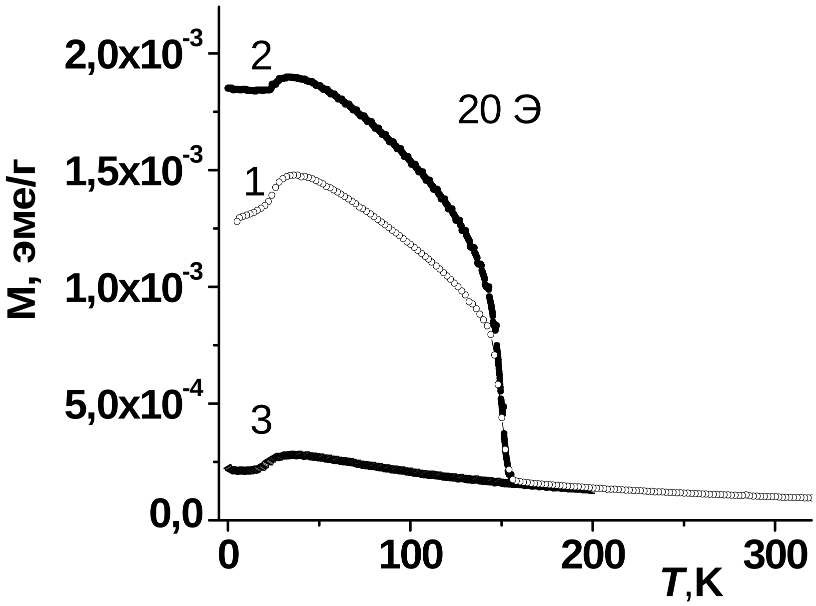


Рисунок 3.20. Температурные зависимости намагниченности кристаллов, выращенных из $Li(Cu_{1-x}Ag_x)_2O_2$ с x = 0 (1), 0,05 (2) и 0,15 (3) в постоянном магнитном поле 20 Э.

только на производных d*M*(*T*)/d*T*. Эти данные по низкотемпературным зависимостям *M*(*T*) подобны для $LiCu_2O_2$ [68, 73, 94–97].

На FC зависимости *M*(*T*) кристаллов с *x* = 0,05, кроме того, четко проявляется излом в области T_{c3} = 150 K, о котором сообщались в работах [69, 85, 90]. Ниже T_{c3} наблюдается необратимость между кривыми ZFC и FC. На кристаллах с более высоким содержанием Ag (*x* > 0,05) аномалии магнитных свойств в области T_{c3} = 150 K не проявляются (рис. 3.20).

Обнаруженные существенные изменения магнитных свойств кристаллов с добавлением в них атомов серебра вызваны, очевидно, частичными замещениями катионов Li^{1+} и Cu^{2+} на Ag^{2+}. Для детальной интерпретации влияния указанных замещений на свойства кристаллов нужны сведения о конкретном распределении катионов серебра по позициям лития и меди в кристаллической структуре $LiCu_2O_2$, которые могут быть получены с помощью нейтроно – структурного анализа.

3.5 Электрофизические свойства $LiCu_2O_2$

3.5.1 Монокристаллы $LiCu_2O_2$

Изучаемые кристаллы были выращены методом раствора в расплаве. Монодоменность кристалла контролировали с помощью рентгена и поляризационного микроскопа. Изучаемый образец имел форму параллелепипеда с размерами 5x5x2 мм^3, причем ось ***c*** была ориентирована перпендикулярно поверхности наибольшей грани, оси ***a*** и ***b*** направлены вдоль ее сторон. В виду достаточно высокого сопротивления материала измерения проводимости осуществляли двухконтактным способом.

На рис.3.21 показана температурная зависимость статической проводимости ±(ω = 0) кристалла М1. На рис. 3.21 представлены по абсциссе две шкалы: моттовская $T^{-0.25}$ и активации T^{-1} (на вставке). Первая шкала

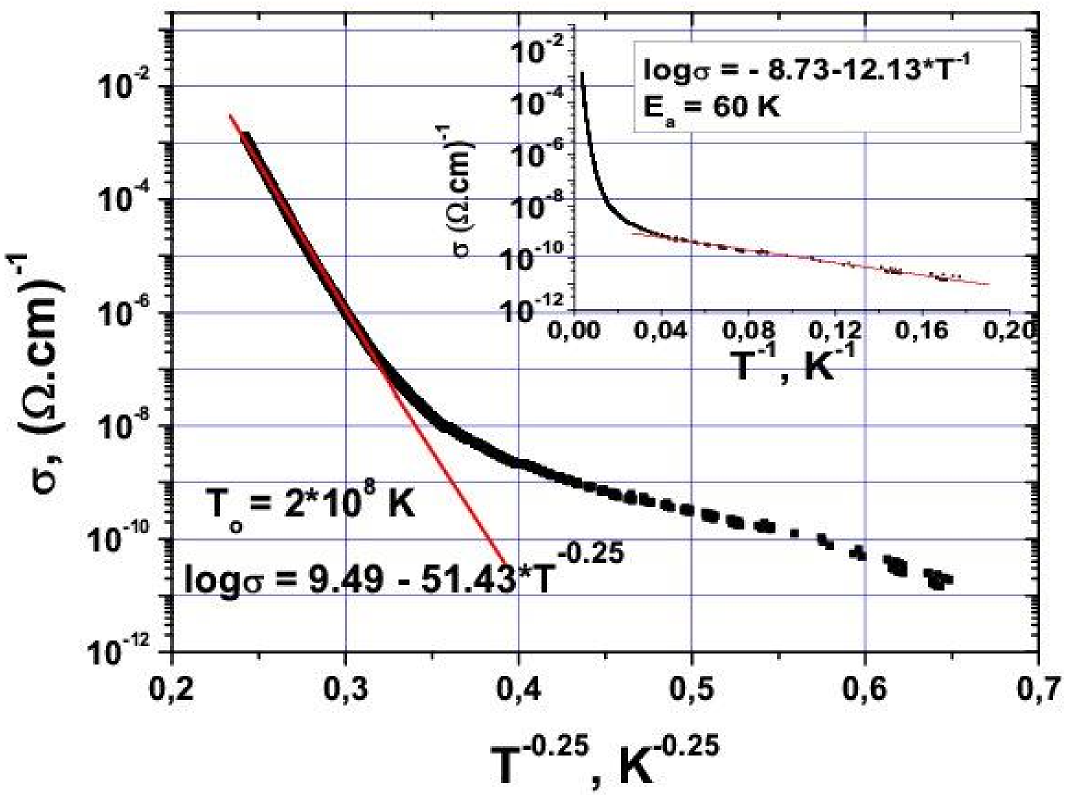


Рисунок 3.21. Типичная температурная зависимость статической проводимости ±(0) кристалла $LiCu_2O_2$ по двум шкалам: моттовской $T^{-0.25}$ и активации T^{-1} (на вставке).

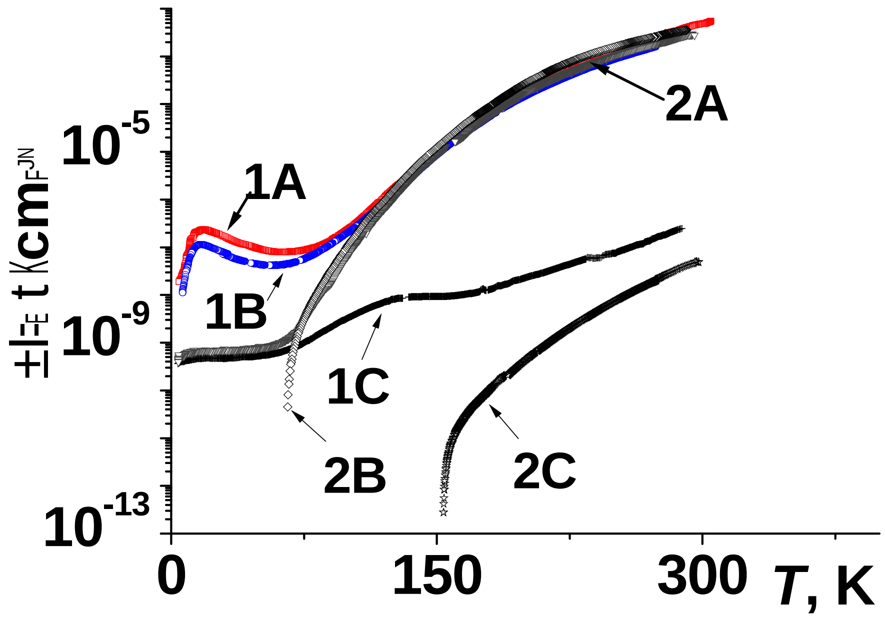


Рисунок 3.22. Анизотропия AC и DC проводимостей (кривые 1A, 1B и 1C измерены при переменном напряжении частотой 10 кГц и амплитудой ~1 В, вдоль ***a, b***, ***c***; кривая 2A - при частоте 4,5 Гц и амплитуде 0,3 В, кривые 2B и 2C - на постоянном токе при напряжении смещения ~10 В, кристалл M1).

характерна для трехмерной ПППДП, а вторая для активационного режима ППБС. Из линейных подгонок видно, что прыжковый тип с ПППДП проявляется приблизительно в области температур 300 – 100 К с параметром T_0 ~ 10^6 - 10^8 К. Для температур 300–360 К хорошая линейная подгонка получается по шкале T^{-1} с энергией активации E_a ~0,35 – 0,44 эВ. При температурах ниже 25 К характер DC проводимости резко изменяется: в этой области она опять подчиняется термоактивационному закону Аррениуса с энергией активации E_a ~5 - 6 мэВ, что может быть связано с активацией носителей заряда через магнитную жесткую щель.

Для иллюстрации анизотропии на рис. 3.22 приведены кривые температурной зависимости AC и DC проводимости вдоль осей ***a***, ***b*** и ***c*** монокристалла M1. Выбранные напряжения достаточно малы так, что ВАХ кристаллов были близки к линейным при всех температурах [79].

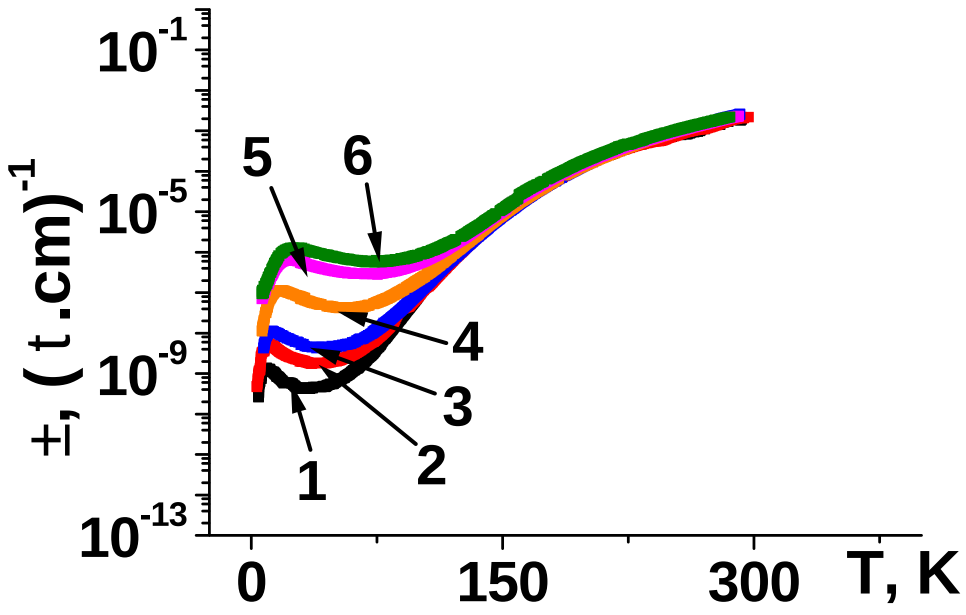


Рисунок 3.23. Зависимости а) $\sigma(T,\omega)$ кристалла М1 по оси ***b*** (кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответствуют частотам 0,1; 0,5; 1; 10; 50 и 100 кГц.

Анализ температурной зависимости DC проводимости показал, что сопротивление кристалла при T ~ 295 К вдоль оси ***c*** на четыре порядка выше, чем в плоскости ***ab***. При этом проводимость вдоль оси ***b*** примерно в два раза ниже, чем вдоль оси ***a***.

Дифференциальная активационная энергия $E_D = -d(\ln\sigma)/d(1/T)$, полученная численным дифференцированием экспериментальных кривых, монотонно убывает с уменьшением температуры. Кроме того она уменьшается с ростом приложенного напряжения. Например, для транспорта вдоль оси ***a*** при T ~200 К имеем для E_D значения 0,15; 0,12 и 0,1 эВ при смещениях 0.3, 107 и 150 В, соответственно. При этом характер проводимости изменяется. Происходит переход от режима ППБС ($\ln\sigma \sim 1/T$) к режиму ПППДП ($\ln\sigma \sim T^{-0.25}$).

Энергии E_D вдоль осей ***b*** и ***c*** при T ~200 К имеют значения 0,158 и 0,246 эВ. Характер низкочастотной проводимости вдоль главных направлений также различен. Это видно из кривых 1А и 1В на рис. 3.22. В плоскости ***ab*** при T < 30 К, где сильны спиновые корреляции и устанавливается дальний АФМ

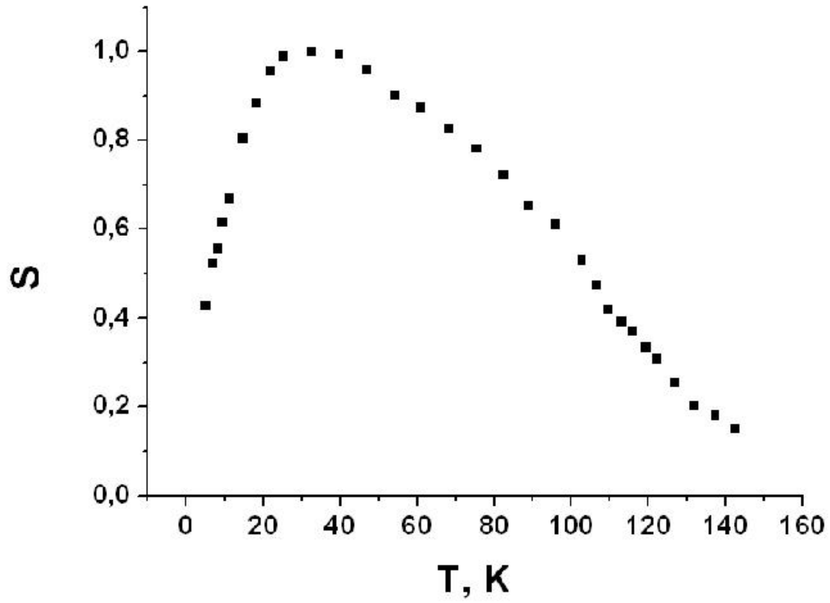


Рисунок 3.24. Температурная зависимость $s(T)$ кристалла M1 по оси ***b***.

порядок, в проводимости вдоль обеих ***a*** и ***b*** осей видны релаксационные максимумы при 16.6 и 15.7 K, соответственно. Вдоль оси ***c*** релаксации возникают при более высоких температурах – T ~134 K. Чем выше частота тока через образец, тем сильнее смешается положение максимума в область более высоких температур.

Изучение частотной зависимости комплексной проводимости на переменном токе $\sigma(\omega)$ служит одним из важных методов исследования энергетической структуры неупорядоченных полупроводников вблизи уровня Ферми, причем вещественная часть проводимости меняется с частотой по степенному закону (1.38).

Для иллюстрации на рис. 3.23 представлены кривые $\sigma(T,\omega)$, измеренные на кристалле M1 вдоль оси ***b*** на разных частотах. Видно, что с понижением температуры до ~100 K проводимость на всех частотах резко уменьшается и ниже 80 K насыщается, при этом ниже 80 K сильно увеличивается частотная дисперсия, демонстрируя закон (1.38): $\sigma(T,\omega) = AT^{n}\omega^{s}$) с s ~1, который следует рассматривать как признак прыжкового (активационного или туннельного) транспорта заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми.

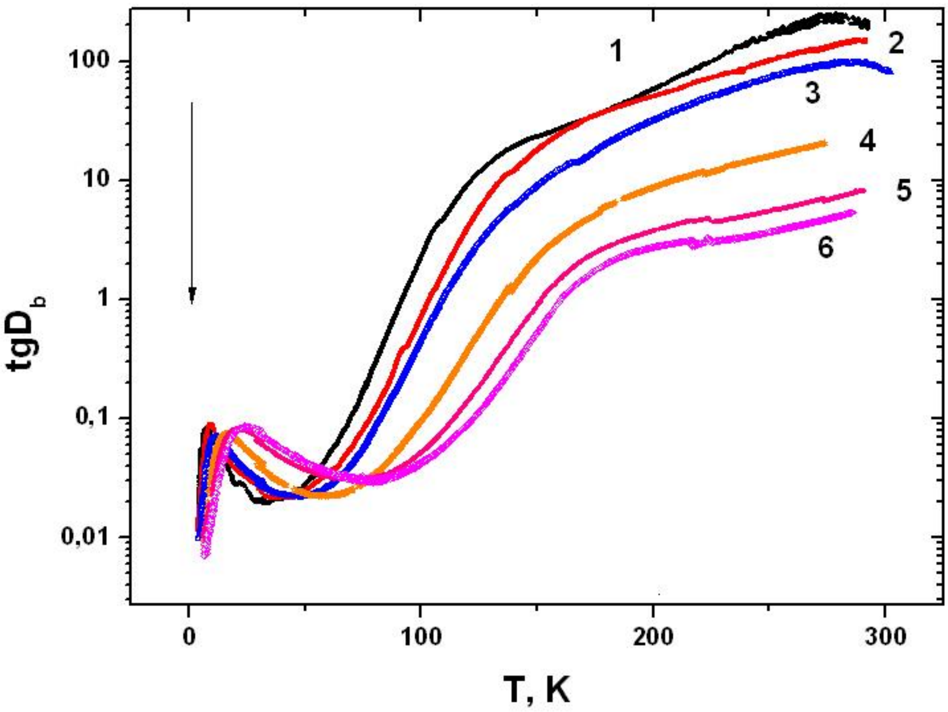


Рисунок 3.25. Температурная зависимость tgδ(T) вдоль оси ***b*** при частотах 0,1; 0,5; 1;10; 50; 100 кГц (кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6 соответственно).

Частотную зависимость вида (1.38) на частотах 0.1–100 кГц следует рассматривать как признак прыжкового (активационного или туннельного) транспорта заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми.

Температурная зависимость s(T) (рис. 3.24) определяется как типом носителей, так и механизмом перехода между локализованными состояниями [47, 51]. Значения s(T) были определены из наклона прямых линий, построенных из частотных зависимостей (1.38) на рис.3.23 для ряда фиксированных температур из диапазона 4,5 – 80 К с использованием двойного логарифмического масштаба. Температурная зависимость s(T) изображена на рис.3.24. Кривая s(T) имеет особенность (максимум при T = 30 К), которая не описывается в рамках существующих моделей [34, 47, 51, 98]. В этой области собственно и наблюдается смена режима проводимости на постоянном токе и происходит АФМ переход. Следовательно, ниже 30 К происходит смена механизма проводимости на переменном токе.

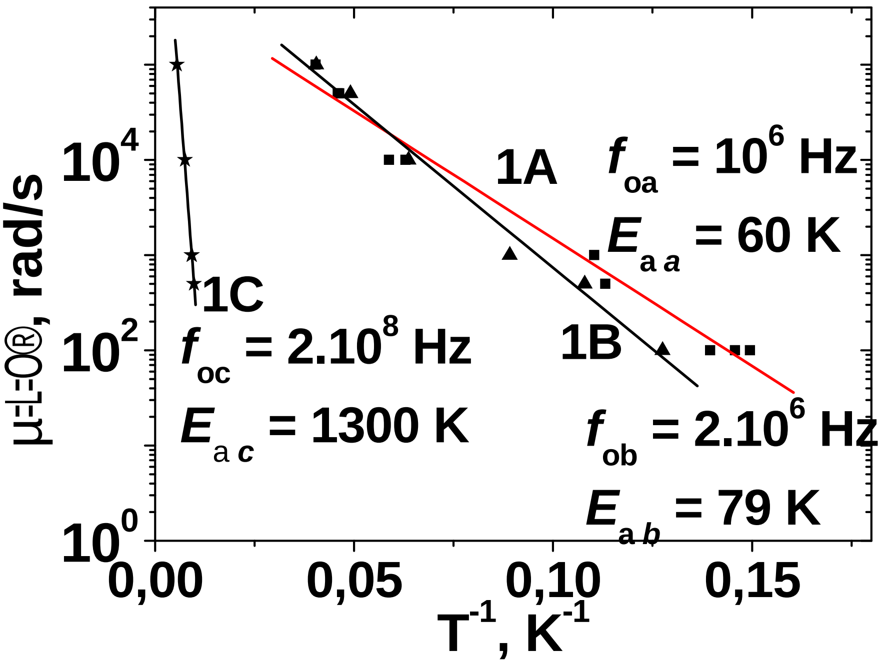


Рисунок 3.26. Зависимости частоты релаксации от обратной температуры для трех процессов релаксации, наблюдаемых на кристаллах М1 вдоль осей ***a*, *b*, *c***.

В области температур от 100 до 250 К на всех кривых $\sigma(\omega)$ видны слабые максимумы, характеризующие релаксационные потери дебаевского типа.

Импедансным методом в том же самом диапазоне звуковых частот и низких температур нами были изучены релаксационные свойства $LiCu_2O_2$ Для этого вдоль каждого кристаллического направления нами были измерены температурные зависимости тангенса угла потерь tg$\delta(T)$ в области температур 4 – 295 К при дискретных. частотах F: 0.1 – 100 кГц. В них также наблюдается максимум tg$\delta(T)$ при $T = T_{max}$. Это видно из представленных на рис. 3.25 кривых зависимости tg$\delta(T)$ вдоль оси ***b*** от температуры и частоты.

Согласно модели релаксации дебаевского типа в таких максимумах выполняется связь (1.39) [47]. Поэтому зависимости частоты, при которой наблюдаются релаксационные максимумы tg$\delta(T)$ по осям ***a***, ***b***, ***c***, от обратной температуры максимума, в координатах lg$f$ – $1/T_{max}$, аппроксимируются прямыми линиями (рис. 3.26). Такое поведение соответствует дебаевской

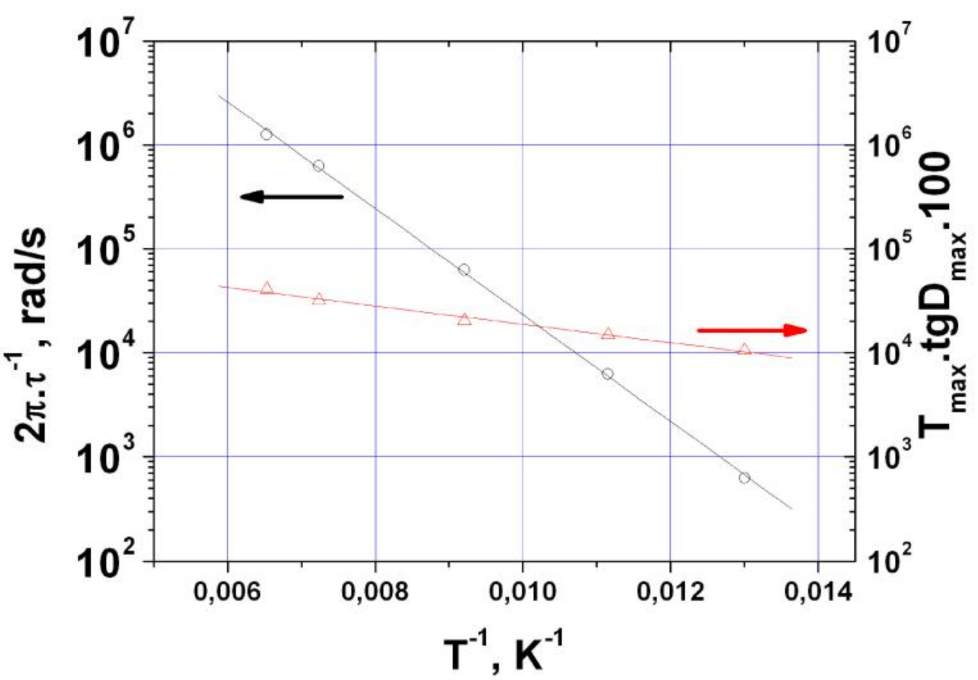


Рисунок 3.27. Зависимости $f_{max}(T)$ и $(tg\delta_{max}.T_{max})(T)$ кристалла М1 по оси ***b***.

модели релаксации с временем релаксации ($\tau = 1/2\pi f$), подчиняющемуся закону Аррениуса $\tau = \tau_{oi}\exp(E_{ai}/kT)$, i = ***a***, ***b***, ***c***. Предэкспонента f_{oi}, характеризующая среднюю частоту флуктуационных процессов, генерирующих нелинейную электронную релаксацию составляет ~10^6 по осям ***a*** и ***b*** и $2 \cdot 10^8$ – по оси ***c***. Значения $f_{oa,b}$ соответствуют характерным частотам спиновых возбуждений (магнонам), энергии активации $E_{a,\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}}$ близки к соответствующим обменным константам между спинами вдоль CuO_2 цепочек (ось ***b***) и между ними (ось ***a***) [66]. Для релаксации по оси ***c*** параметр f_{oc} близок к величинам продольных зарядовых флуктуаций (фазонам). Мы полагаем, что эти процессы при T <30 К осуществляются прыжками малых связанных магнитных поляронов, при T >30 К – решеточных поляронов.

Причем значения [52]:

$$tg\delta_{max}\,(T^{-1}) \sim [(T^{-1}).\exp(-Q_a/T)].$$

Из активационных прямых на рис.3.27 для времени $2\pi/\tau(T^{-1})$ и амплитуды $T_{max}.\,tg\delta_{max}\,(T^{-1})$ релаксаций находим значения E_a, f_o *и* Q_a. В котором прыжки поляронов через высоты распределенных барьеров в уровень более высокой энергии (антипараллельно-дипольное поляронное состояние) получаются при $E_{\mathrm{H}} = 2Q_{\mathrm{a}}$.

3.5.2 Монокристаллы $\mathbf{LiCu_2O_2}$ после термообработки.

3.5.2.1 Образец А4.

После термообработки DC проводимость криталла А4 при комнатной

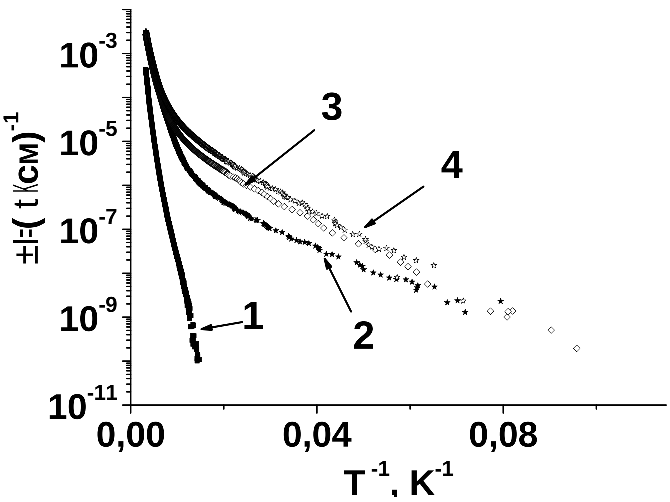


Рисунок 3.28. DC проводимость кристалла А4 по оси ***c*** до (кривая 1), после (2) отжига при 1113 К и двух мягких отжигов (3 и 4) по шкалле T^{-1}

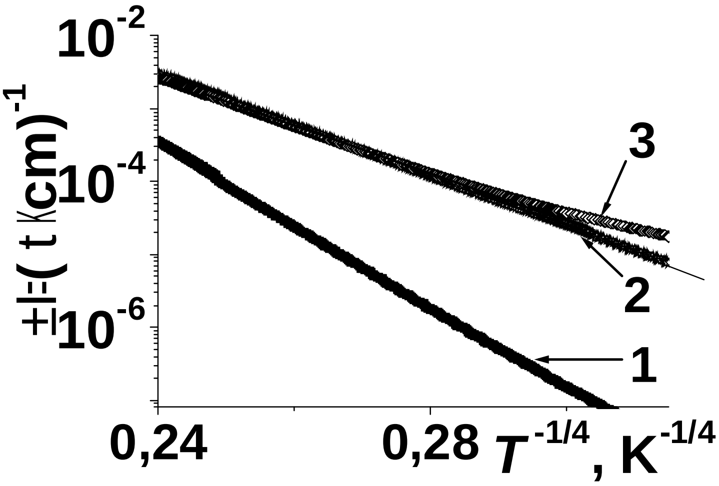


Рисунок 3.29. DC проводимость кристалла А4 (обработанного в воздушном атмосфере) по оси ***c*** до (кривая 1), после (2) отжига при 1113 К и мягкого отжига (3) по моттовской шкалле $T^{-1/4}$.

температуре в плоскости ***ab*** увеличилась примерно на 20%, по оси ***c*** на порядок и в целом изменила свою температурную зависимость (рис. 3.28). Отжиг при температуре 1113 К в воздушной атмосфере в течение 40 минус не изменяет содержание экстра–кислорода в образце (судя по данным ТГА) но приводит к самоогранизации в кластеры. что уменьшает константу ***c*** кристалла, и, как следствие, увеличивает плотность электронных состояний в объеме локализации носителя за счет сжатия объема

В результате этого значение характерной температуры ПППДП T_{o} по формуле (1.12) должно быть уменьшаться. С ростом приложенного к образцу напряжения повышается проводимость и уменьшается T_o. Это можно объяснить, с одной стороны, понижением потенциальных барьеров флуктуационного потенциала, а с другой, увеличением одночастичной плотности состояний вблизи уровня Ферми за счет инжектированных носителей.

До термообработки нам не видно поведение проводимость образца при низкой температуре (близко к температуре АФМ перехода ~24 К) из–за малости её значения. После термообработки в этой области становится виднее: в температурной зависимости проводимости появится отклонение от Моттовского закона и опять получит активационное поведение, которое по нашей точке зрения связано с магнитной жетской щелей.

Измерения реальной части динамической проводимости проведены на частотах 10, 20, 50 и 100 кГц. До термообработки в исследуемом диапазоне температур $s(T)$ обладается сменой характера проводимости, после термообработки такой смены не было, зависимость $s(T)$ после термообработки как показан на (рис. 3.30а).

На зависимости tg$\delta(T)$ образца А4 наблюдаемая до отжига магнитная релаксация вблизи 20 К, отсутствует после отжига; диэлектрическая релаксация при 200 К после отжига возникает только после второго мягкого отжига. Эти данные указывают на увеличение разупорядоточенности магнитного состояния образца после термообработки (рис. 3.30б). Мы считаем, что в результате отжига кристалл переходит в состояние типа спинового стекла, в котором время

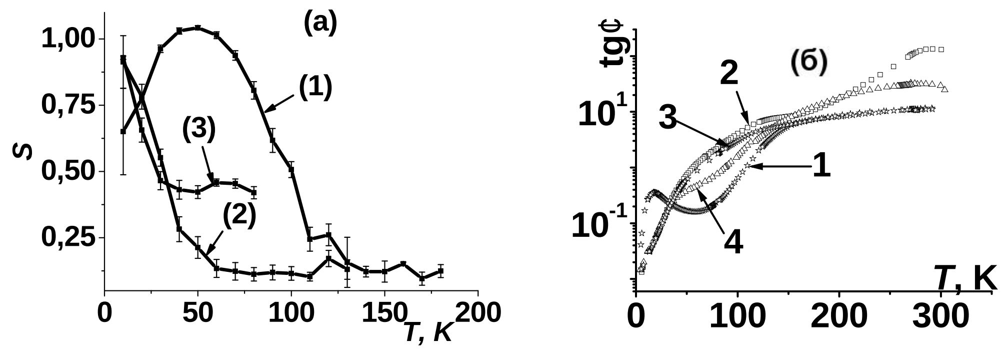


Рисунок 3.30. а) Зависимость $s(T)$ в ***ab*** плоскости А4 до (1), после отжига (2) и мягкого отжига (3); б) Зависимость tg$\delta(T)$ в ***ab*** плоскости до и после термообработки на частоте 10 кГц.

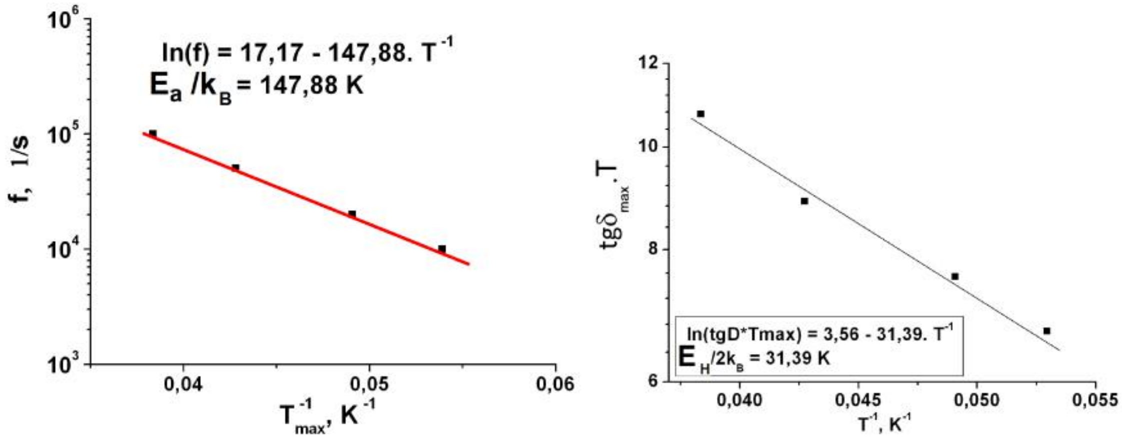


Рисунок 3.31. Температурная зависимость f и (tg$\delta_{\max}.T_{\mathrm{m}}$) релаксации образца А4 по ***ab*** плоскости до термообработки.

релаксации очень большое, так что $\omega\tau >> 1$ и релаксация при низких температура не возникает.

В эксперименте релаксации магнитных поляронов наблюдались только для поляризации тока в плоскости ***ab*** при $T \le T_N = 24$ К (ниже магнитного перехода) с $E_a/k_B = 147{,}9$ К и $E_H/2k_B = 31{,}4$ К (рис. 3.31). После термообработки релаксации диэлектрических поляронов перемещается в выщей области температуры (близко и выше комнатной температуры) (рис. 3.30б).

3.5.2.2 Образец N3.

Этот образец был отожжен в воздушной атмосфере и закален в потоке He_2, мягко отожжен в течение 2 часов при 400К в потоке He_2 а затем был мягкий отожен в воздухе при комнатной температуре в течение 1 года.

Анализ измеренных низкотемпературных DC и AC проводимостей показывает сильное увеличение проводимости и уменьшение кристаллической анизотропии. Так для DC проводимости после

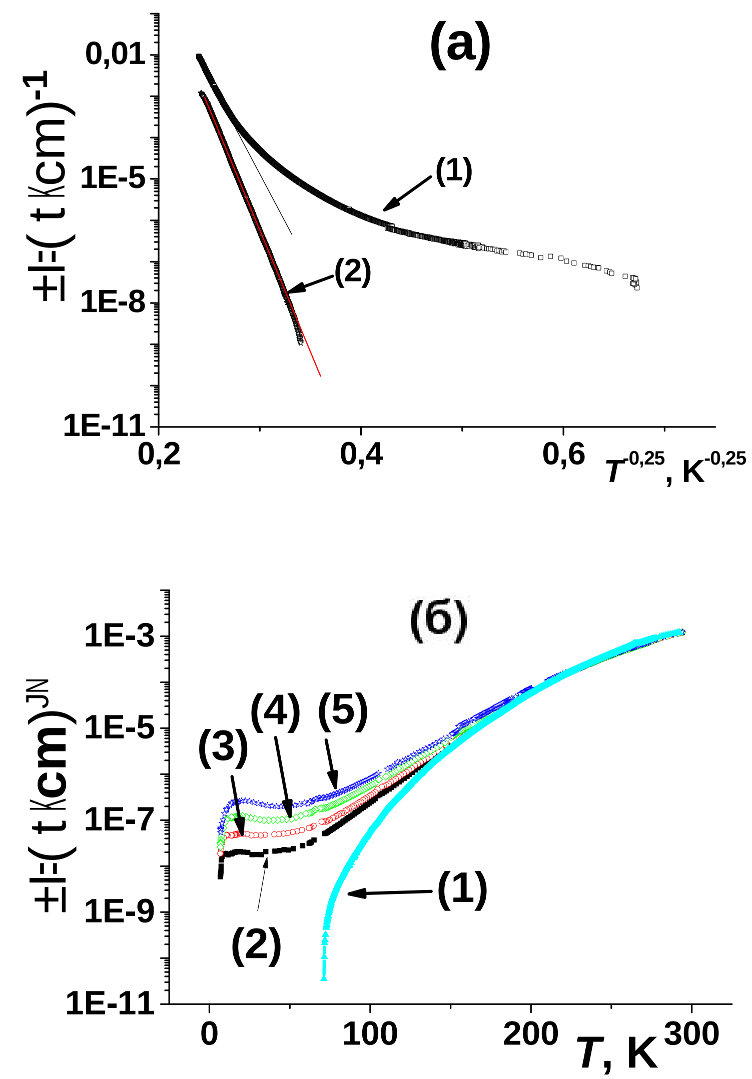


Рисунок 3.32. а) DC проводимость N3 в ***ab*** плоскости (кривая) и по ***c*** оси (кривая 2) в координате Мотта. б) DC (кривая 1) и AC (кривые 2,3,4,5 на частотах 10, 20, 50, 100 кГц соответственно) проводимости N3 по ***c*** оси.

термообработки при ~300 К имеем σ_b = 10^{-2} (Ом.см)$^{-1}$ ~ σ_a ~ 10*σ_c, причем проводимость в плоскости ***ab*** переходит от ППБС с E_a = 0,16 эВ к ПППДП с T_o = 0,97.10^8 К при T ~260 К. По оси ***c*** это T ~230 К с E_a = 0,175 эВ и T_o = 3,60.10^8 К соответственно **(**рис. 3.32а)**.**

Локальная модификация решетки проявилась и в изменение АС проводимости. Так магнитные релаксации при $T \leq 24$ К, ранее регистрируемые только на кривых проводимости с поляризацией тока в плоскости ***ab***, стали видны и на кривых вдоль оси ***c*** (рис. 3.32б). Этот факт свидетельствует об ослаблении анизотропии в зарядовом транспорте. Диэлектрические релаксации наблюдены только в плоскости ***ab*** в области T ~200 К.

Видно, что электрические свойства образца N3 становится «похож» на кристалл M1. Анизотропия электрических свойств и беспорядоточенность кристаллической структуры кристалла уменьшаются по сравнению с образцом А4, полученным только коротким отжигом. Это свительствует, что

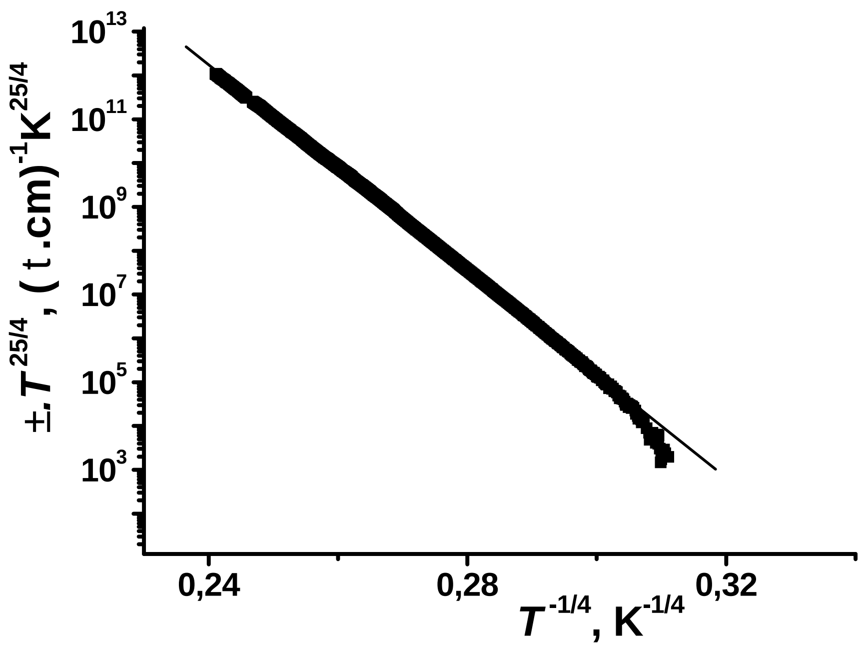


Рисунок 3.33. DC проводимости W2 в плоскости ***ab*** после термообработки в координате $\sigma.T^{25/4}(T^{-1/4})$.

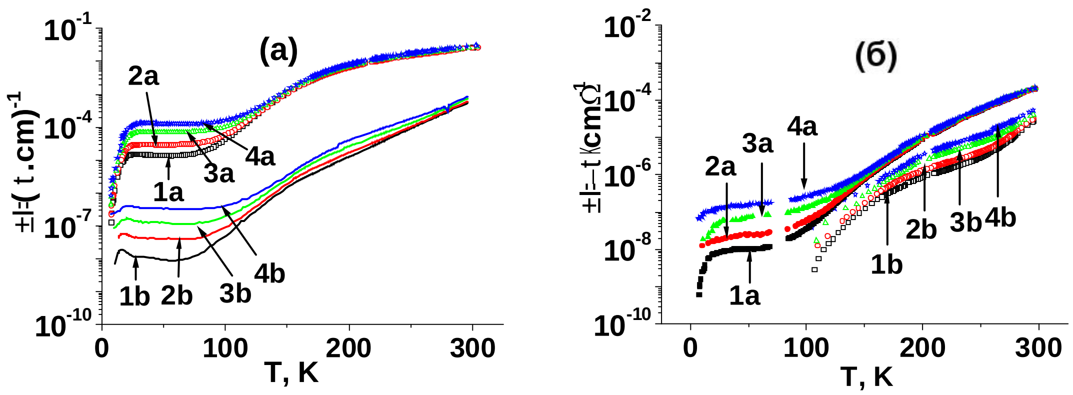


Рисунок 3.34. АС проводимость кристалла W2 (обработанный в потоке гелии), измеренная вдоль оси ***c*** (а) и в плоскости ***ab*** (б) до (кривые с индексом а) и после (кривые с индексом b) отжига на частотах 10, 20, 50 и 100 кГц (кривые с номерами 1, 2, 3, 4 соответственно).

термообработки в асмосфере дает уменьшение анизотропией но увеличает беспорядок в кристалле, который можно балансироваться путем мягко-длиного отжига.

3.5.2.3 Образец W2

Исходный кристалл W2 при *T* ~300 K имеет не высокую анизотропию: σ_b = 2.10^{-2} (Ом.см)$^{-1}$ ~ σ_a ~ 10^2.σ_c. Термообработка в потоке гелия вызывает быстрое уменьшение *DC* проводимости по всем главным направлениям кристалла. Так проводимость в плоскости ***ab*** имеет величину ~10^{-10} (Ом·см)$^{-1}$ уже при ~50 K, а вдоль оси ***c*** - при ~100 K. Видимо, при понижении температуры нарушается условие однородности плотности состояний вблизи уровня Ферми с возникновение щели (типа кулоновской). После модификации, в плоскости ***ab*** при низких температурах линейная подгонка к ПППДП получается только при значении показателя степени температурной зависимости предэкспоненты m = 25/4 и T_o = 6,75.10^7 K (рис. 3.33). это соответствует изменению формы волновой функции локализованного зарядового носителя [35] которое, возможно, происходит в результате взаимного обмена Li^+ и Cu^{2+} своими позициями или возникновения других структурных

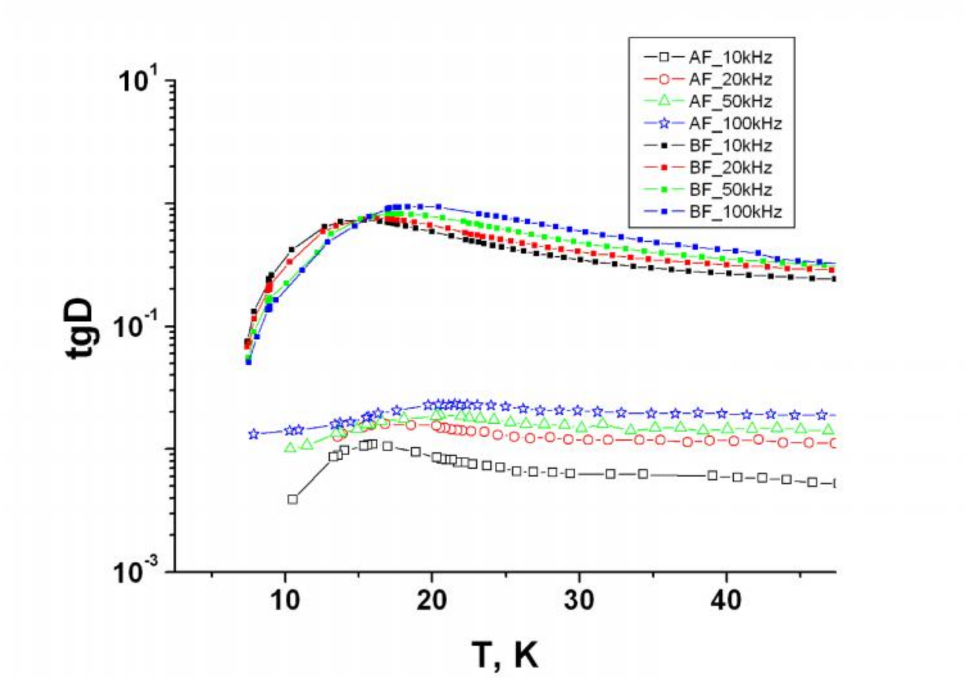


Рисунок 3.35 Зависимость tgδ(T) W2 в ***ab*** плоскости до и после отжига

дефектов, вызывающих дополнительный микроскопический структурный беспорядок в решетке $LiCu_2O_{2+\delta}$.

АС проводимость подтверждает характер анизотропии. Однако, вдоль оси ***c*** магнитные релаксации при $T < T_N$ не наблюдаются (рис. 3.34а). Интересен результат сравнения транспортных свойств исходного образца с его свойствами после термообработки. Так сравнение величин показателей экспоненты, энергии активации, полученных из кривых DC проводимости в плоскости ***ab***, показывает, что после закалки число локализованных состояний в окрестности Ферми уровня, дающих вклад в проводимость, значительно сократилось, возникают случайное распределение барьеров поляронов вокруг уровень Ферми. В тоже время из данных для аналогичных DC кривых проводимости вдоль оси ***c*** следует, что это число активных состояний также уменшается. Поэтому уменьшение проводимости после термообработки при T ~300 K почти в ~100 раз как в плоскости ***ab***, так и вдоль оси ***c*** можно объяснить уменьшением в такое же число раз плотности носителей заряда. Этот факт подтверждается и АС измерениями: амплитуда tgδ_{max}, пропорциональная плотности носителей [35, 52, 99], после термообработки также уменьшается на два порядка для магнитных релаксаций в плоскости ***ab*** (рис. 3.35).

После термообработки релаксация наблюдаются только в плоскости ***ab*** и не видно по оси ***c***.

3.5.3 Монокристалл $LiCu_2O_2$ с добавлением серебра и цинка

3.5.3.1 Кристаллы $Li(Cu_{1-x}Ag_x)_2O_2$

На кристаллах с использованием автоматизированных LCR-метра MT-4090 фирмы Motech и миллиомметра GOM-802 изучены температурные зависимости электропроводности на переменном (AC) и постоянном (DC) токе. Низкотемпературные измерения электропроводности и вольт-амперных характеристик проведены на установке, описанной в [80].

Установлено, что рост в шихте $Li(Cu_{1-x}Ag_x)_2O_2$ содержания Ag до x = 0,15 повышает электропроводность σ полученных кристаллов на ~3 порядка.

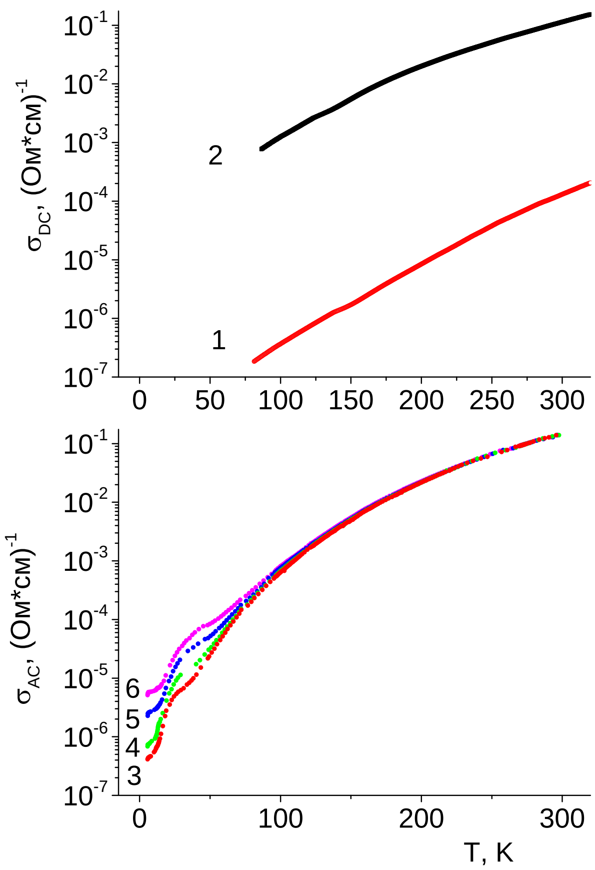


Рисунок. 3.36 Температурные зависимости удельной проводимости кристаллов с x=0 (1) и 0,15 (2 - 6), измеренные на постоянном (1, 2) и переменном токе на частотах 10 кГц (кривая 3), 20 кГц (4), 50 кГц (5) и 100 кГц (6) вдоль оси ***c*** кристаллов.

Температурные зависимости DC электропроводности кристаллов при T < 240 K подчиняются закону Мотта. В области температур магнитных фазовых переходов T ~25 K на зависимостях $\sigma_{AC}(T)$ имеются аномалии в виде ступенек. (рис. 3.36).

Кристаллы, выращенные из шихты с низким содержанием Ag (x = 0,05),

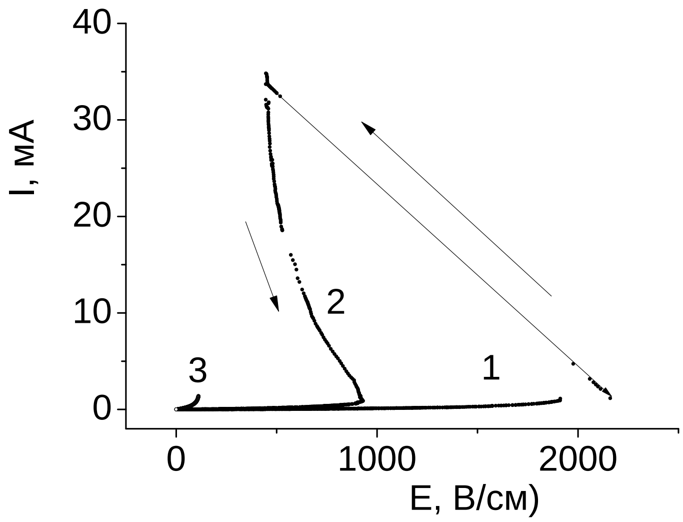


Рисунок 3.37. ВАХ кристаллов, выращенных из $Li(Cu_{1-x}Ag_x)_2O_2$ с x = 0,05 (кривые 1, 2) и 0,15 (кривая 3), измеренные вдоль (кривые 1, 2) и перпендикулярно (кривая 3) оси ***c*** кристаллов при 78 K.

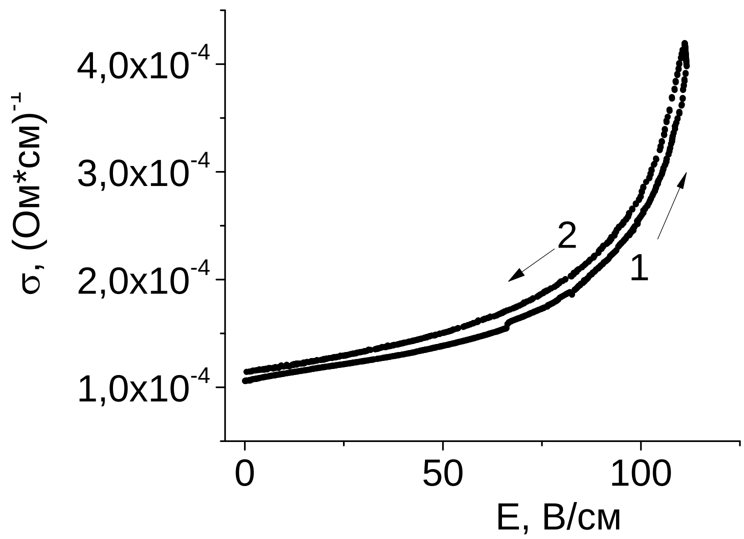


Рисунок 3.38. Полевая зависимость проводимости кристаллов, выращенных из $Li(Cu_{1-x}Ag_x)_2O_2$ с x = 0,15 на постоянном токе в плоскости ***ab*** при 78 K.

проявляют S-образные вольт амперные характеристики (рис. 3.37), аналогичные наблюдаемым на номинально чистых кристаллах $LiCu_2O_2$ [29]. На кристаллах, полученных из шихты с x > 0,05 и имеющих низкое удельное сопротивление, S – образные ВАХ не проявляются, тем не менее, эти кристаллы наблюдают весьма выраженные электрические нелинейности: их проводимость возрастает в 4 раза при приложении электрического поля 100 В/см (рис. 3.38).

3.5.3.2 Кристаллы $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$

Кристаллы $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$ проявляют выраженные нелинейности ВАХ (рис. 3.39а). Введение в кристаллы Zn заметно повышает величину критической температуры, переводящего кристаллы из высокоомного в низкоомное состояние (рис. 3.39б).

Резкий рост проводимости легированных образцов с ростом концентрации примесей x можно объяснить механизмом прыжковой проводимости. В режиме локализации волновые функции носителей на расстояниях много больших боровского радиуса спадают экспоненциально. Поэтому интегралы перекрытия между примесями экспоненциально убывают с ростом расстояния между ними. При уменьшении концентрации растет среднее расстояние между примесями,

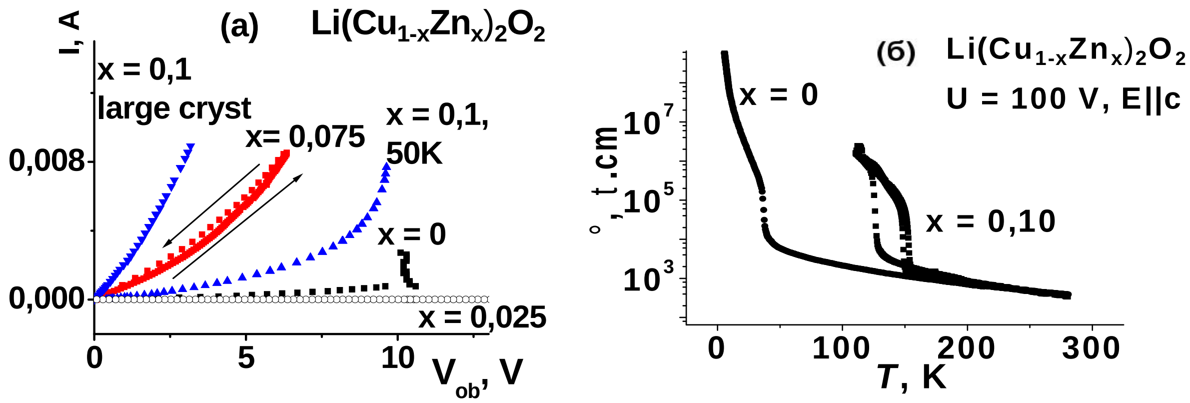


Рисунок 3.39. (а) ВАХ кристаллов $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$ вдоль оси ***c*** при комнатной температуре. (б) Зависимости $\rho(T)$ кристаллов $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$, измеренные по оси ***c*** на частоте 1 кГц с приложением вдоль оси постоянного электрического напряжения 100 В.

экспоненциально убывают вероятности прыжков и, сдедовательно, электропроводность.

Признаком прыжковой проводимости (ППБС и ПППДП) является ее частотная и полевая зависимости, как результат динамической релаксации между парными центрами локализации. Вклад в проводимость на переменном токе дают и статическая и динамическая составляющие, поэтому при увеличении первой с ростом концентрации примесей вторая составляющая уменьшается.

Основные результаты и выводы

1. Для обоснованного выбора режима кристаллизации фазы $LiCu_2O_2$ и получения ее в виде монокристаллов, по результатам РФА, ТГА и литературным данным построена фазовая диаграмма системы Li_2CuO_2-CuO_x в присутствии кислорода воздуха.

2. Методами раствор-расплавной кристаллизации и зонной плавкой в воздушной атмосфере выращены монокристаллы $LiCu_2O_2$ и твердые растворы $(Li,Ag)Cu_2O_2$, $Li(Cu,Zn)_2O_2$ пластинчатого габитуса, размерами до 3х 10 х10 мм.

3. По данным РФА, РСФА установлено, что в кристаллическую структуру LCO возможно внедрение до 12 ат.% Zn (по отношению к содержанию Cu) и 4% Ag (по отношению к Li). Получены данные о влиянии указанных внедрений на размеры элементарной ячейки.

4. Изучены температурные зависимости намагниченности $M(T)$, влияние на них термообработки и вариаций химического состава кристаллов. Найдено, что внедрение и самоорганизация сверхстехиометрического кислорода O_δ способствуют возникновению в $LiCu_2O_2$ при ($H \leq 10$ Э) ниже T_c =150 К состояния слабого ферромагнетизма с ориентацией $\mathbf{M} \parallel \boldsymbol{c}$. Рост содержания $O_{\boldsymbol{\delta}}$ вызывает увеличение величины момента и понижение T_c.

Внедрение Ag в $(Li_{1-x}Ag_x)Cu_2O_2$ слабо влияет на его низкотемпературные ($T < 50$ К) магнитные свойства, не изменяя существенно температуры магнитных фазовых переходов. Кристаллы с $x \leq 0,05$ проявляют аномальные изменения на температурной зависимости намагниченности в области 150 К, которые с ростом в кристаллах содержания атомов серебра деградируют.

5. Изучены температурные – частотные - полевые зависимости диэлектрических характеристик и проводимости кристаллов LCO в области 4,2 - 300 К и 0,1 – 10,0 кГц.

   5а. Установлено, что при ~300 К происходит переход от термоактивационного механизма проводимости с прыжками по ближайшим соседям ($\sigma=\sigma_o\exp(-E_a/kT)$, E_a= 0,35 – 0,44 эВ) к прыжковой проводимости по локализированным вблизи уровня Ферми состояниям ($\sigma=\sigma\ \exp(-T_o/T^{1/4})$, $T_o=10^6$-10^8 K), ниже 25 К проводимость снова изменяется по закону Аррениуса с E_a=5 – 6 мэВ с активацией носителей заряда через магнитную щель. Увеличение поля вызывает рост проводимости и переход от термоактивационного режима $\lg\sigma\sim 1/T$ к прыжковому с $\lg\sigma \sim T^{1/4}$.

5б. Кристаллы LCO, в соответствии с анизотропией их кристаллической структуры, проявляют выраженную анизотропию проводимости σ: $\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c = 2 : 1 : 10^4$. (при 295 K).

5в. На температурно-частотных зависимостях $\sigma(T,f)$ и $\mathrm{tg}\delta(T,f)$ обнаружены максимумы, указывающие на наличие релаксационных процессов дебаевского типа, параметры которых - E_a=60 - 79 K, $f_r=10^6$ Гц и E_a=1300 K, $f_r=2\cdot10^8$ Гц соответствуют спиновым возбуждениям (магнонам) и продольным зарядовым флуктуациям (фазонам), осуществляемых прыжками малых связанных магнитных и решеточных поляронов.

6. Добавки атомов Ag и Zn в кристаллы $LiCu_2O_2$ оказывают существенное влияние на их электрические свойства: электропроводность кристаллов с x > 0,05 повышается на ~3 порядка. Кристаллы с x < 0,05 проявляют эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние; на кристаллах с x > 0.05 с повышенной проводимостью этот эффект отсутствует, хотя и эти кристаллы также характеризуются выраженной электрической нелинейностью.

7. Получены данные о влиянии термообработки кристаллов LCO в воздушной и гелиевой атмосферах на их структурные и электрические свойства, вызванные изменениями содержания и распределения сверхстехиометрического кислорода O_δ в структуре кристаллов.

Отжиг LCO в воздушной атмосфере, не изменяя содержания O_δ, вызывает перераспределения его в решетке, что приводит к сжатию решетки вдоль оси ***c***, изменению типа доменной структуры, повышению проводимости на 1 – 2 порядка, изменению общего вида ее температурной зависимости и возникновению состояния слабого ферромагнетизма. Отжиг в потоке гелия, изменяя содержание O_δ в кристалле, понижает проводимость, увеличивает структурный беспорядок и изменяет характеристики наблюдаемых в кристаллах релаксационных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morosan, E. Strongly correlated materials / E. Morosan, D. Natelson [et. al] // Adv. Mater. 2012. V. 24. – P. 4896–4923.

2. Izyumov Yu.A. Materials with strong electron correlations / Yu.A. Izyumov, E.Z. Kurmaev // Phys.-Usp. 2008. V. 51. – P. 23–56.

3. Изюмов Ю.А. Сильно коррелированные электроны: t-J-модель / Ю.А. Изюмов // УФН. 1997. Т.167. – №5. – С. 465–497.

4. Москвин А.С. Электронная структура дырочных центров в CuO_2 плоскостях купратов / А.С. Москвин, Ю.Д. Панов //Физика низких температур. 2011. Т. 37. – №3. – С. 334–343.

5. Wollan E.O. Neutron difraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-tipe compounds $(La_xCa_{(1-x)})MnO_3$ / E.O. Wollan, W.C. Koehler // Phys. Rev. 1955. V. 100. – №2. – P. 545-563.

6. Anokhin A.O. On the effect of strong electron correlations on various superconductivity mechanisms / A.O. Anokhin, V.Yu. Irkhin, M.I. Katsnelson // Physica C: Superconductivity. 1991. V. 179. – №.1. – P. 167-175.

7. Bao J.-K. Superconductivity in quasi-one-dimensional $K_2Cr_3As_3$ with significant electron correlations / Bao J.-K., Liu J.-Y. [et. al] // Phys. Rev. X. 2015. V.5. – P. 011013 (6 pages).

8. Bednorz J.G. Perovskite-type oxides: the new approach to high-Tc superconductivity / J.G. Bednorz, K.A.Muller // Rev. Mod. Phys. 1988.V. 60, – P. 585–600.

9. Mills A.G. Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskite / A.G. Mills // Nature. 1998.V. 392. – P. 147–150.

10. Metfessel S. Handbuch der Physic V. 18,- P.1 / S. Metfessel, D.C. Mattis – Eds.: Wijn H.P.-Verlag, Berlin, Heidelberg: Springer. 1968. – 389 p.

11. Von Helmholt R. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ ferromagnetic films / R. Von Helmholt, J. Wecker [et. al.] // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71, – P. 2331–2333.

12. Jin S. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films / S. Jin, T. Tiefel [et. al.] // Science.1994. V. 264, – №5157. – P. 413–415.

13. Shapira Y. Resistivity and Hall effect of EuSe in fields up to 150 kOe / Y. Shapira, S. Foner [et. al.] // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. – P. 4765–4780.

14. Maekawa S. Physics of transition metal oxides / S. Maekawa, T. Tohyama, S.E. Barnes [et. al.]. – New York, USA: Springer, 2004. – 337 p.

15. Gruner G. The dynamics of charge-density waves / G. Gruner // Rev. Mod. Phys.1988. V. 60, – №4. – P. 1129–1181.

16. Gruner G. The dynamics of spin-density waves / G. Gruner // Rev. Mod. Phys. 1994. V. 66, – №1. – P. 1–24.

17. Degiorgi L. Complete excitation spectrum of charge-density waves: Optical experiments on $K_{0.3}MoO_3$ / L. Degiorgi, B. Alavi, O. Mihali [et. al.] // Phys. Rev. B.1991. V. 44, – №15. – P. 7808–7819.

18. Maeda A. Switching of $K_{0.3}MoO_3$ at low temperatures. I. Response to the dc electric field / A. Maeda, M. Notomi, K. Uchinokura // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. – №6. – P. 3290–3301.

19. Notomi M. Switching of $K_{0.3}MoO_3$ at low temperatures. II. ac conductivity in the highly conducting state / M. Notomi, A. Maeda, K. Uchinokura // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. - №6. – P. 3302–3306.

20. Cava R. Dielectric response of the charge-density wave in $K_{0.3}MoO_3$ / R.J. Cava, R.M. Fleming, P. Littlewood [et. al.] // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. – №6. – P. 3228–3239.

21. Kim C. Separation of spin and charge excitations in one-dimensional $SrCuO_2$ / C. Kim, Z.-X. Shen, N. Motoyama [et. al.] // Phys.Rev. B. 1997. V. 56. – №24. – P. 15589–15595.

22. Taguchi Y. Dielectric breakdown of one-dimensional Mott insulators Sr_2CuO_3 and $SrCuO_2$ / Y. Taguchi, T. Matsumoto, Y. Tokura // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. – №11. – P. 7015–7018.

23. Azuma M. Switching of the gapped singlet spin-liquid state to an antiferromagnetically ordered state in $Sr(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_3$ / M. Azuma, Y. Fujishiro, M.

Takano [et. al] // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. – №14. – P. R8658–R8661.

24. Vuletic T. The spin-ladder and spin chain system $(La,Y,Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$: electronic phases, charge and spin dynamics / T. Vuletic, B. Korin-Hamsic, T. Ivek [et. al] // Physics Reports. 2006. V. 428. – P. 169–258.

25. Lee P. A. Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity / P. A. Lee, N. Nagaosa, X.-G. Wen // Rev. Mod. Phys. 2006. V. 78, - №1. – P. 17–85.

26. Kou S.-P. Self-localization of holes in a lightly doped Mott insulator / S.-P. Kou, and Z.-Y. Weng // Eur. Phys. J. B. 2005. V. 47, – P. 37–46.

27. Kou S.-P. Holes as dipoles in a doped antiferromagnet and stripe instabilities / S.-P. Kou, and Z.-Y. Weng // Phys. Rev. B. 2003. V. 67, – №14. – P. 115103 (10 pages).

28. Kivelson S. A. How to detect fluctuating stripes in the high-temperature superconductors / S.A. Kivelson, I.P. Bindloss, E. Fradkin [et. al] // Rev. Mod. Phys. 2003. V. 75, - №10. – P. 1201–1241.

29. Emin David. Current-driven threshold switching of a small polaron semiconductor to a metastable conductor / David Emin // Phys. Rev. B 2006. V. 74. – P. 035206 (10 pages).

30. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. – Москва: Наука. Физ-мат лит. 1967. – 492 с.

31. Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов / С.И. Пекар. – М. Л: Гос. Изд. Тех.-Тео. Лит. 1951. – 258 с.

32. Emin D. Adiabatic Theory of an Electron in a Deformable Continuum / D. Emin and T.Holstein // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 36, - №6. – P. 323 – 326.

33. Petukhov A.G. Bound magnetic polaron hopping and giant magnetoresistance in magnetic semiconductors and nanostructures / A.G. Petukhov, and M. Fogel // Phys. Rev. B. V.62, - №1, – P. 520–531

34. Emin D. Low-temperature ac conductivity of adiabatic small-polaronic hopping in disordered systems / D. Emin // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. – P. 9419–9427.

35. Iguchi E. Polaronic conduction in n-type $BaTiO_3$ doped with La_2O_3 or Gd_2O_3 / E. Iguchi, N. Kubota, T. Nakamori, K.J. Lee. // Phys. Rev. B. 1991.V. 43. – P. 8646–8649.

36. Thomas P. Low Temperature Polaronic Hopping Conduction / P. Thomas and D. Wuertz // Phys. stat. sol. (b). 1978. V. 86. – P. 541–548.

37. Laiho R. Variable-range hopping conductivity in $La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Fe_yO_3$: evidence of a complex gap in density of states near the Fermi level / R. Laiho, K.G.Lisunov, E. Lahderanta, [et. al.] // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. – P. 8043-8055.

38. Lago J. Non-adiabatic small polaron hopping in the n = 3 Ruddlesden-Popper compound Ca4Mn3O10 / J. Lago, P.D. Battle, M. J. Rosseinsky [et. al] // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. – P. 6817 (29 pages).

39. Naikt I.K. Small-polaron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide / I.K. Naikt, T.Y. Tien // J. Phys. Chem. Solids. 1978. V. 39. – P. 311–315.

40. Banerjee A. Adiabatic and non-adiabatic small-polaron hopping conduction in $La_{1-x}Pb_xMnO_{3+\delta}$ ($0,0 \le x \le 0,5$)-type oxides above the metal–semiconductor transition / A. Banerjee1, S. Pal [et. al] // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. – P. 9489.

41. Yildiz A. Non-adiabatic small polaron hopping conduction in Nb-doped TiO_2 thin film / A. Yildiz, S.B. Lisesivdin [et. al] // Physica B: Condensed Matter. 2009. V. 404. – №8–11. – P. 1423–1426.

42. Ghosh A. Transport mechanism in semiconducting glassy silicon vanadates / A. Ghosh // Journal of Applied Physics 1993. V. 74. – P. 3961–3965.

43. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. ЭфроС. – Москва: Наука. Физ-мат лит. 1979. – 416 с.

44. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2-х томах / Н. Мотт, Э. ДэвиС. –Москва: Мир. 1982. – 658 с. – 2 т.

45. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. / В.Ф. Гантмахер. –Москва: Физматлит. 2005. – 232 с.

46. Böttger H. Hopping conductivity in ordered and disordered solids / H. Böttger, V.V. Bryksin // Phys Status Solidi (b). 1976. V. 78. – P. 9–56.

47. Elliott S.R. A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors / S.R. Elliott // Adv. Phys. 1987. V. 36. – №2. – P. 135-217.

48. Foygel M. Variable-Range Hopping of Spin Polarons: Magnetoresistance in a Modified Mott Regime / M. Foygel, R. D. Morris, A. G. Petukhov // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. – P. 134205 – 134226.

49. Mott N.F. Conduction in glasses containing transition metal ions / N.F. Mott // Journ. non-cryst. Solids. 1968. V. 1. – P. 1–17.

50. Захвалинский В. С. Прыжковая проводимость $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ / В.С. Захвалинский, R. Laiho, A.V. Lashkul [и др.] // Научные Ведомости, Серия: Математика. Физика. 2011. - №11(106). Вып.23. – С.24–43.

51. Long A.R. Frequency-dependent loss in amorphous semiconductor / A.R. Long // Adv. Phys. 1982. V. 31. – №5. – P. 553–637.

52. Dominik L.A.K. Dielectric relaxations in reduced rutile (TiO_{2-x}) at low temperatures / L.A.K. Dominik, R.K. MacCrone // Phys. Rev. 1967. V. 163. – P. 756–768.

53. Klein R. J. Modeling electrode polarization in dielectric spectroscopy: Ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes / R.J. Klein, S. Zhang, S. Dou [et. al.] // J. Chem. Phys. 2006. V. 124, – P. 144903.

54. Van Houten S. Transition Metal Compounds 2^{nd} ed. edited by E. R. Schatz, Gordon and Breach / S. Van Houten, A.J. Bosman // New York, 1968. – 123 p.

55. Hibble J. $LiCu_2O_2$ and $LiCu_3O_3$: new mixed valent copper oxides / J. Hibble, J. Kohler [et. al.] // J. Solid State Chem. 1990. V. 88. – №2. – P. 534–542.

56. Berger R. The structure of $LiCu_2O_2$ with mixed-valence copper from twin-crystal data / R. Berger, A. Meetsma, S. Smaalen [et. al.] // J. Less-Common Metals. 1991. V. 175. – №1. – P. 119–129.

57. Berger R. A note on Li-Cu-O system / R. Berger // J. Less-Common Metals. 1991. V. 169. – №1. – P. 33–43.

58. Berger R. Structure refinements of $LiCu_2O_2$ and $LiCu_3O_3$ / R. Berger, O. Onnerud, R. Tellgren // J. Alloys and Compounds. 1992. V. 184. – №2. – P. 315–322.

59. Zatsepin D.A. Valence states of copper ions and electronic structure of $LiCu_2O_2$ / D. A. Zatsepin, V. R. Galakhov, M. A. Korotin [et. al.] // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. - №8. – P. 4377–4381.

60. Fritschij F.C. NMR and susceptibility characterization of two oxocuprates with antiferromagnetic Cu-chains: $LiCuO_2$ and $LiCu_2O_2$ / F.C. Fritschij, H.B. Brom, R. Berger // Solid State Com. 1998. V. 107, – P. 719–723.

61. Воротынов А.М. Магнитные и резонансные свойства монокристаллов $LiCu_2O_2$ / А.М. Воротынов, А.И. Понкрац [и др.] // ЖЭТФ. 1998. Т.113. – №5. – С. 1866–1876.

62. Zvyagin S. Dimer liquid in the quantum antiferromagnet compound $LiCu_2O_2$ / S. Zvyagin, G. Cao, Y. Xin [et. al.] // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. – №6. – P. 064424 (5 pages).

63. Choi K.Y. Coexistence of dimerization and long-range magnetic order in the frustrated spin-chain system $LiCu_2O_2$: Inelastic light scattering study / K.Y. Choi, S.A. Zvyagin [et. al.] // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. – P. 104421 (5 pages).

64. Roessli B. Magnetic phase transitions in the double spin-chains compound $LiCu_2O_2$ / B. Roessli, U. Staub, A. Amato [et. al.] // Physica. B. 2001. V. 296. – №4. – P. 306–311.

65. Wang K.F. Multiferroicity, The coupling between magnetic and polarization / K.F. Wang, J.-M. Liu, Z.F. Ren // Adv. Phys. 2009. V. 58. – №.4. – P. 321–448.

66. Masuda T. Spin waves and magnetic interactions in $LiCu_2O_2$ / T. Masuda, A. Zheludev, B. Roessli [et. al.] // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. – №1. – P. 014405 (7 pages)

67. Gippius A.A. NMR and local-density-approximation evidence for spiral magnetic order in the chain cuprate $LiCu_2O_2$ / A.A. Gippius, E.N. Morozova, A.S. Moskvin [et. al.] // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. – №2. – P. 020406 (4 pages)

68. Rusydi A. Multiferroicity in the spin-1/2 quanturn matter of $LiCu_2O_2$ / A. Rusydi, I. Mahns, S. Müller [et. al.] // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. – №26. – P. 262506 (3 pages).

69. Park S. Ferroelectricity in an S=1/2 chain cuprate / S. Park, Y.J. Choi, C.L. Zhang [et. al.] // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. – №5. – P. 057601 (4 pages).

70. Hsu H.C. Disrupted long range spin-spiral ordering and electric polarization in the Zn-substituded quantum helimagnet $LiCu_{2-x}Zn_xO_2$ / H.C. Hsu, J.-Y. Lin [et. al.] // Phys. Rev. 2010. V. B81. – №21. – P. 212407 (4 pages).

71. Huang S.W. Magnetic Ground State and Transition of a Quantum Multiferroic $LiCu_2O_2$ / S.W. Huang, D.J. Huang, J. Okamoto [et. al.] // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. – №7. – P. 077205 (4 pages).

72. Seki S. Correlation between spin helisity and an electric polarization vector in quantum-spin chain magnet $LiCu_2O_2$ / S. Seki, Y. Yamasaki, M. Soda [et. al.] // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. – №12. – P. 127201 (4 pages).

73. Yasui Y. Studies of multiferroic system $LiCu_2O_2$: I. Sample characterization and relationship between magnetic properties and multiferroic nature / Y. Yasui, K. Sato [et. al.] // J. Phys. Soc. Japan. 2009. V. 78. – №8. – P. 084720 (5 pages).

74. . Kobayashi Y. Studies of multiferroic system $LiCu_2O_2$: II. Magnetic structures of two ordered phases with incommensurate modulations / Y. Kobayashi, K. Sato, Y. Yasui [et. al.] // J. Phys. Soc. Japan. 2009. V. 78. – №8. – P. 084721 (5 pages).

75. Qin M.H. Does ferroelectric polarization in $LiCu_2O_2$ uniquely originate from spiral spin order? / M.H. Qin,Y.J. Guo [et. al.] // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. – №7. – P. 07D908 (3 pages).

76. Fang C. Magnetoelectric coupling in the multiferroic compound $LiCu_2O_2$ / C. Fang, T. Datta, J. Hu // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. – №1. – P. 014107 (11 pages).

77. Huang D.-J. Magnetic transitions of multiferroic frustrated magnets revealed by resonant soft x-ray magnetic scattering / D.-J. Huang, J. Okamoto, S.-W. Huang [et. al.] // J. Phys. Soc. Japan. 2010. V. 79. – №1. – P. 011009 (9 pages).

78. Hsu H.C. Disrupted long range spin-spiral ordering and electric polarization in the Zn-substituded quantum helimagnet $LiCu_{2-x}Zn_xO_2$ / H.C. Hsu, J.-Y. Lin, W.L. Lee [et. al.] // Phys. Rev. 2010. V. B81. – №21. – P. 212407 (4 pages).

79. Буш А.А. Выращивание, термическая стабильность и электрические свойства монокристаллов фазы $LiCu_2O_2$ / А.А. Буш, К.Е. Каменцев, Э.А. Тищенко // Неорганические материалы, 2004. Т.40. – С. 51–57.

80. Буш А.А. Электрическая неустойчивость кристаллов $LiCu_2O_2$ / А.А. Буш, К.Е. Каменцев // ФТТ. 2004. Т.46, вып. 3. – С. 433–440.

81. Буш А.А. Физико-химические основы и методы роста монокристаллов, выращивание кристаллов Al_2O_3 бестигельной зонной плавкой: методические указания по выполнению лабораторной работы по курсу «Физическая химия материалов и процессов электронной техники» для студентов, обучающихся по специальностям 210104 и 210106. Электронное издание на 1 CD-R. Зарегистрировано в ФГУП НТЦ «Информрегистор». Рег. свид. – №25404. Номер гос. регистрации эл. изд. 0321200637 от 07 марта 2012 г. Производитель ФГБОУ ВПО МГТУ МИРЭА. – 38 с.

82. Balbashov A.M. Apparatus for growth of single crystals of oxide compounds by floating zone melting with radiation heating / A.M. Balbashov, S.K. Egorov // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. Part 2. – P. 498–504.

83. Савицкий Е.М. Физико-химические основы получения сверхпроводящих материалов / Е.М. Савицкий, Ю.В. Ефимов, Я. Кружляк [и др.] – Москва: Металлургия. 1981. – 480 С.

84. Туркина Т.М. Устойчивость плоского фронта кристаллизации при выращивании монокристаллов твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (где M=Ca, Sr, Ba; R – редкоземельный элемент из расплава) / Т.М. Туркина, П.П. Федотов, Б.П. Соколов // Кристаллография. 1986. Т. 31. – №1. – С. 146–152.

85. Cima M.J. Influence of growth parameters on microstructure of directionally solidified $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ / M.J. Cima, X.P. Jiang, H.M. Chow [et. al.] // J. Mater. Res. 1990. V. 5. – № 5. – P. 1834–1849.

86. Буш А.А. Методы дериватографического и рентгеновского фазового анализов. Методические указания и контрольные задания по выполнению лабораторных работ по курсу «Физическая химия материалов и процессов электронной техники». МИРЭА, 2010. – №0968. – 40 с.

87. Косоротов В.Ф. Пироэлектрический эффект и его практические применения / В.Ф. Косоротов, Л.С. Кременчугский, В.Б. Самойлов, Л.В. Щедрина. – Киев.: Наукова думка. 1989. – 224 с.

88. Powder diffraction files of the International Centre for Diffraction Data (ICDD). 1999.

89. Basic Demonstration of CELREF Unit-Cell refinement software on a multiphase system [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/celref.htm. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 23.06.2015).

90. Каменцев К.Е. Высокотемпературный структурный фазовый переход в мультиферроике $LiCu_2O_2$ / К.Е. Каменцев, А.А. Буш, Э.А. Тищенко, С. А. Иванов, M. Ottosson, R. Mathieu, P. Nordblad // ЖЭТФ. 2013. Т.14. – №2(8). С. 371–378.

91. Parfionov O.E. Influence of structural changes on electronic states in the 1–2–3 HTSC system / O.E. Parfionov and A.A. Konovalov // Physica C, 1992, V. 202, – P. 385–392.

92. Fratini M. Scale-free structural organization of oxygen interstitials in La_2CuO_{4+y} / M. Fratini, N. Poccia [et. al.] // Nature. 2010. V. 466, – P .841–844.

93. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Cryst. 1976. V. A32. – №5. – P. 751– 767.

94. Hsu H.C. Nonmagnetic impurity perturbations in the quasi-two-dimensional helimagnet $LiCu_2O_2$ / H.C. Hsu, J.-Y. Lin, W.L. Lee [et. al.] // Phys. Rev. B 82, – P. 094450 (13 pages).

95. Tishchenko E.A. Spontaneous magnetization and antiferromagnetic correlations in low-dimensional quantum (S=1/2) single crystal $LiCu_2O_{2+\delta}$ / E.A.

Tishchenko, O.E. Omelyanovskii, A.V. Sadakov [et. al.] / Solid State Phenomena. 2011. V. 168–169. – P. 497–500.

96. Bush A.A. Magnetic structure of the frustrated S = 1/2 chain magnet $LiCu_2O_2$ doped by nonmagnetic Zn / A.A. Bush, N. Büttgen, A.A. Gippius [et. al.] // Phys. Rev. 2013. V. 88. – №10. – P. 104411 (9 pages).

97. Ivanov S.A. Temperature evolution of structural and magnetic properties of stoichiometric $LiCu_2O_2$: Correlation of thermal expansion coefficient and magnetic order / S.A. Ivanov, P. Anil Kumar, R. Mathieu [et. al.] // Solid State Sciences. 2014. V. 34. – №1. – P. 97–101.

98. Foygel M. Bipolaron ac conductivity in amorphous semiconductors and dielectrics / M. Foygel, A.G. Petukhov, A.S. AndreyeV. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. – P. 17018–17030.

99. Jung W.H. Polaronic transport properties in $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ systems (0,05 $\leq$x$\leq$ 0,3) / W.H. Jung, E. Iguchi // J. Phys.: Condens. Matter. 1995. V. 7. – №6. – P. 1215–1227.