

## ОТЗЫВ

*официального оппонента на диссертационную работу ДАУ Ши Хьеу «Исследования особенностей зарядового транспорта и магнитных свойств низкоразмерного антиферромагнетика  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , связанных с его допированием», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»*

Интерес к соединению  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  обусловлен, прежде всего, как к низкоразмерному антиферромагнетику, обладающему выраженными мультиферроидными свойствами, кристаллы которого проявляют эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние. Особое внимание при исследовании этих кристаллов уделялось магнитным свойствам. Исследования их транспортных характеристик представлены в литературе явно недостаточно. Практически отсутствуют работы, в которых исследовался такой важный фактор, как влияние легирования на зарядовый транспорт. Перспективности таких исследований определяется тем, что легирование позволяет изменять зарядовое состояние катионов, изменять число свободных носителей, создавать различного типа дефекты и, тем самым, оказывать существенное влияние на магнитные и электрофизические свойства кристаллов. Следует также отметить, что могут представлять интерес легированные кристаллы соединения  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , в связи с разработкой сенсоров магнитного поля, устройств записи/считывания информации, переключательных устройств и др. В связи с этим актуальность проведенного исследования сомнений не вызывает.

*Структура и содержание диссертации.* Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов. Она изложена на 119 страницах, содержит 59 рисунков, 5 таблиц и список цитируемой литературы (суммарно 99 наименований).

Во введении показана актуальность проблемы, которой посвящена диссертация, и обосновывается выбор объектов исследования.

Глава 1 содержит обзор литературы по теме диссертации. Рассмотрены модели механизмов прыжкового транспорта, применимых, в том числе, для низкоразмерных электронно-коррелированных систем, таких как  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Показано, что в этих материалах измерения низкотемпературной проводимости на постоянном и переменном токе являются эффективным инструментом для изучения структуры электронного спектра вблизи уровня Ферми.

Значительное место в литературном обзоре занимает анализ кристаллической структуры соединения  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , имеющей лестничный характер, и вытекающих из нее, возможных вариантов ферромагнитных и антиферромагнитных обменных взаимодействий.

Отмечается, что на характер этих взаимодействий существенное влияние оказывают отклонения от стехиометрического состава. Так, один из основных элементов структуры  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , квадратные сетки  $\text{Cu}^+$ , способны аккумулировать экстра-кислород, который генерирует носители р-типа. К изменениям электронной энергетической структуры вблизи уровня Ферми способно привести, очевидно, замещение меди на разновалентные катионы. Подобные изменения могут быть зафиксированы только при исследовании достаточно совершенных кристаллов. Особенности синтеза таких кристаллов, являющегося составной частью работы, однако, очень слабо освещены в литературном обзоре.

**В главе 2** приведены сведения об основных экспериментальных методиках, и оборудовании, на котором проведены исследования.

Экспериментальная база по росту кристаллов представлена установками, позволяющими выращивать кристаллы методами раствор-расплавной кристаллизации и бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом (установка УРН-2-3П конструкции А.М.Балбашова). Контролируемый отжиг кристаллов в кислородной и инертной атмосферах проводили на установке разработанной и изготовленной с участием автора. Рентгенофазовый анализ проводили по результатам съемки на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-4, для химического анализа использовали микроанализатор Orbis фирмы EDAX, лазерный масс-спектрометр Эмал-2.

Измерения магнитных свойств кристаллов при температурах  $5 < T < 300$  К выполнены на SQUID магнитометре MPMS-XL-7 фирмы Quantum Design Inc с использованием измерителя иммитанса E7-20 в частотном диапазоне 100 Гц – 100 кГц.

Для исследования электрических и диэлектрических свойств кристаллов использовали измеритель иммитанса E7-20 в частотном диапазоне 100 Гц – 100 кГц, а также созданный при участии автора автоматизированный измерительный стенд для измерения низкотемпературной DC и AC проводимостей в диапазоне температур 4.2-295 К.

Результаты исследований собраны в **главе 3**.

В *разделе 3.1* представлены:

- результаты по выращиванию монокристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и твердых растворов на его основе, содержащих атомы серебра ( $(\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{Cu}_2\text{O}_2$   $0 \leq x \leq 0,05$ ) и цинка ( $(\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$   $0 \leq x \leq 0,12$ ). Монокристаллы  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  получены, как методом раствор-расплавной кристаллизации, так и методом зонной плавки. Монокристаллы на основе  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , допированные серебром и цинком получены методом раствор-расплавной кристаллизации.

- результаты термогравиметрических исследований измельченных кристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , отожженных в воздушной атмосфере и в среде аргона, позволившие уточнить фазовую диаграмму  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{--CuO}_x$  для воздушной среды и скорректировать режимы кристаллизации. Установлено, что допирование цинком не приводит к существенным изменениям термических характеристик соединения  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , а в среде аргона оно сохраняет устойчивость до температуры плавления (1320 К) и характеризуется фазовым переходом первого рода при 983 К.

- результаты рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов полученных кристаллов. То, что в решетке  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  происходит замещение атомов Li и Cu на атомы Ag и Zn подтверждается, как изменением периодов элементарных ячеек, установленных методом рентгеновской дифракции, так и элементным составом кристаллов, установленным методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии.

Результаты измерений магнитной восприимчивости в температурном интервале  $5 < T < 300$  К при напряженности магнитного поля  $H=0; 0,5; 10$  Э и 10 кЭ в режимах FC (охлаждение в магнитном поле) и ZFC (охлаждение без магнитного поля) приведены в разделе 3.2. При измерениях в сильном магнитном поле (10 кЭ) на зависимостях  $\chi(T)$  для всех кристаллов фиксировали широкий максимум, характерный для низкоразмерных антиферромагнетиков при  $T \approx 25$  К. В слабых магнитных полях на этих зависимостях проявлялся острый максимум при  $T \approx 150$  К. Присутствие таких максимумов на зависимости  $\chi(T)$  связывается с особенностями кристаллической структуры соединения: наличием обменно-связанных  $\text{Cu}^{2+}$  - O цепочек, образующих лестничнообразный мотив, и квадратных сеток меди, способной аккумулировать кислород, генерирующий носители p-типа.

Из результатов измерений электрофизических свойств, выполненных, в том числе, на бездвойниковых кристаллах  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , следует, что они представляют собой диэлектрики с выраженной кристаллографической анизотропией проводимости и сильной локализацией носителей p-типа на структурных дефектах. Активационный и моттовский характеры зависимостей проводимости на постоянном токе и степенная частотная зависимость проводимости на переменном токе, указывают на то, что механизм зарядового транспорта – прыжковый. Максимумы на температурно-частотных зависимостях проводимости и тангенса реактивных потерь свидетельствует о дебаевском характере релаксационных процессов.

Рост проводимости  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  при допировании Ag и Zn рассмотрен автором с использованием механизма прыжковой проводимости в режиме локализации волновых функций носителей, спадающих экспоненциально на расстояниях много больших боровского радиуса.

При малых концентрациях примеси они не перекрываются и кристаллы демонстрируют диэлектрические свойства. Увеличение ее концентрации приводит к усилению перекрытия волновых функций соседних центров вплоть до появления металлической проводимости. С ростом концентрации примесей возрастает также энергия активации, начальный рост которой обусловлен увеличением кулоновского случайного потенциала, создаваемого заряженными примесями.

В заключительной части диссертации сформулированы выводы, полностью соответствующие поставленным во вступительной части диссертационной работы задачам, логично вытекающие из результатов проведенных автором исследований.

Следующие замечания необходимо сделать по работе.

1. При обсуждении результатов экспериментов по транспорту заряда диссертант ограничился рассмотрением носителей р-типа, генерируемых экстра-кислородом, локализованным в сетках одновалентной меди. Неясно, учитывалась ли возможность существования в исследованных системах других носителей.

2. В разделе 3.4.1, где рассматриваются вопросы, связанные с установлением магнитного порядка, следовало указать пути обменных взаимодействий медь-кислород с существующими оценками величин обменных констант для различных вариантов.

3. К достоинствам работы следует отнести то, что большой экспериментальный материал получен, как на кристаллах с выраженной двойниковой структурой, так и бездвойниковых кристаллах  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Следовало обсудить, каким образом проявилась эта разница в электрофизических и магнитных свойствах.

Сделанные замечания не снижают качества диссертации и не влияют на общую положительную оценку диссертации ДАУ Ши Хьеу, а также не подвергают сомнению ее научную и практическую ценность.

*Научная новизна, достоверность и степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации.* Научная новизна диссертационной работы ДАУ Ши Хьеу состоит в том, что в ней получены новые данные о зарядовом транспорте в кристаллах  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и его твердых растворах  $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ ,  $(\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{Cu}_2\text{O}_2$ , расширяющих возможности модификации подцелевой электронной структуры и достижения перехода в металлическую фазу. Уточнены фазовая диаграмма системы  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{--CuO}_x$ , определены пределы растворимости в системах твердых растворов  $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ ,  $(\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{Cu}_2\text{O}_2$  и условия их образования.

Достоверность определяется использованием стандартизированных методик и оборудования, подтверждается логической связностью результатов, единством описания. В ходе

выполнения работы ее результаты были своевременно доложены и обсуждены на российских и международных конференциях. Они не противоречат существующим представлениям и литературным данным. Основные выводы сделаны автором на основе обширного и добротного экспериментального материала, достоверность которого не вызывает сомнений.

*Практическая значимость полученных автором диссертации результатов* определяется тем, что полученные данные о проявлении в кристаллах  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и твердых растворов на их основе эффекта порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние, могут быть использованы для создания варисторов и переключателей электрического тока. Результаты этих исследований важны также для разработки управляемых индуктивных элементов и различных релаксационных генераторов. Они, безусловно, будут востребованы при построения теоретических моделей низкоразмерных магнетиков, а также как справочный материал.



*Соответствие содержания диссертации указанной специальности и требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК.* Диссертация ДАУ Ши Хьеу «Исследования особенностей зарядового транспорта и магнитных свойств низкоразмерного антиферромагнетика  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , связанных с его допированием» выполнена на высоком научном уровне, полностью раскрывает тему, является завершенным научно-квалификационным исследованием. Она соответствует паспорту научной специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния». Ее результаты вносят заметный вклад в развитие актуального научного направления: теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств неорганических соединений и диэлектриков в зависимости от их химического состава. По своему объему, достигнутым результатам, научной и практической значимости она полностью удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния», а ее автор, ДАУ Ши Хьеу, заслуживает присуждения ему этой степени.

Автореферат и 9 опубликованных работ, 4 из которых напечатаны в журналах рекомендованных ВАК, полностью отражают содержание диссертации.

Зав. лабораторией кристаллоструктурных исследований ИМЕТ РАН, проф. д.ф.-м.н.

Подпись В.Ф.Шамрая удостоверяю  
Ученый секретарь ИМЕТ РАН, к.т.н.



 В.Ф.Шамрай  
 О.Н.Фомина