

## О Т З Ы В

официального оппонента д.ф.-м.н. Хлыбова Е.П.

на диссертацию Дау Ши Хьеу «Исследования особенностей зарядового транспорта и магнитных свойств низкоразмерного антиферромагнетика  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , связанного с его допированием», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Начиная с открытия явления высокотемпературной сверхпроводимости (1986г.) большое внимание исследователей привлекает класс купратов. Не только высокотемпературная сверхпроводимость вызывает повышенный интерес к этим соединениям, в классе купратов проявляются и другие важные задачи физики конденсированного состояния. Так кристаллы смешанно-валентного купрата лития  $\text{LiCu}_2\text{O}_2 = \text{Li}^{1+}\text{Cu}^{1+}\text{Cu}^{2+}\text{O}_2^{2-}$  могут быть использованы как модельные объекты для изучения особенностей свойств низкоразмерных антиферромагнетиков (АФМ), обладающих яркими мультиферроидными свойствами. Кроме того, на этих кристаллах наблюдается эффект порогового переключения по электрическому полю из высокоомного в низкоомное состояние при сравнительно низких критических напряжениях. Все это, а также их кристаллохимическое родство с высокотемпературными сверхпроводящими (ВТСП) купратами, делает разработку технологий выращивания монокристаллов подобных веществ, изучение особенностей их структуры, зарядового транспорта и магнитных свойств актуальной задачей физики конденсированного состояния. Поэтому, кристаллы  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  привлекают к себе в настоящее время повышенный интерес исследователей, что вызывает значительный рост числа публикаций, посвященных исследованиям этих кристаллов. Основные усилия были направлены, в основном, на изучение магнитных свойств кристаллов этих соединений, что само по себе представляет большой интерес; однако, изучению их электрических свойств уделялось незаслуженно мало внимания. Данные о

транспортных свойствах кристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  уделялось весьма слабое внимание, практически не было изучено влияние легирования кристаллов на их электрические и магнитные свойства.

Следует особо отметить, что в семействе ВТСП, как купратов так и ВТСП на основе железа (пниктидах и селенидах), легирование и отклонение от стехиометрии играет решающую роль, происходит переход от диэлектрической к ВТСП фазе.. Не исключено, что соединения на основе  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  можно перевести в металлическую фазу со свойствами ВТСП?

В частности, особый интерес представляет изучение влияния на свойства соединений  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  изменений в них содержания сверхстехиометрического кислорода, которое, как следует из особенностей кристаллической структуры  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , так и купратов вообще, может изменяться в значительных пределах.

Тема настоящей диссертации, посвященная исследованию:

- особенностей зарядового транспорта и магнитных свойств низкоразмерного антиферромагнетика купрата лития  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , изучению влияния на них различных факторов, в том числе допирования кристаллов, а также поставленные в диссертационной работе задачи безусловно являются **актуальными**. Основные результаты получены впервые и представляют несомненный интерес для специалистов, работающих в области физики конденсированного состояния.

Диссертация изложена на 118 страницах машинописного текста, включая 59 рисунков, 5 таблиц и список цитируемой литературы из 99 наименований.

**Во введении** автором Дау Ши Хьеу обоснована актуальность темы работы, сформулирована цель и задачи работы, её практическая значимость и положения, выносимые на защиту. Обоснован выбор объектов исследований, научная новизна и практическая значимость полученных результатов,

приведены сведения о личном вкладе автора, его публикациях по теме работы и ее апробации.

**В первой главе** диссертации дан литературный обзор по теме низкоразмерных электронно-коррелированных систем. Особое внимание уделено купратам, классу соединений с уникальными физическими свойствами, включая и высокотемпературную сверхпроводимость.

Рассмотрены особенности структуры и физические свойства низкоразмерных купратов. При этом, особое внимание уделено купратам со связанными общими ребрами  $\text{CuO}_4$ -блоками с так называемыми лестничными структурами (ladder compound). Отмечено, что в таких системах сильная связь носителей заряда с магнитными, зарядовыми и решеточными степенями свободы деформируемой среды приводит их к автолокализации с образованием поляронов и к прыжковому механизму транспорта. На основе анализа современных моделей механизмов прыжкового транспорта автором показано, что измерение низкотемпературных  $DC$  и  $AC$  проводимостей в таких условиях является эффективным инструментом для изучения подщелевой электронной энергетической структуры вблизи уровня Ферми в исследуемых материалах. Для сравнения приводятся сведения о методах, результатах синтеза, структуре и физических свойствах относящихся к этому классу материалов купрата лития  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и твердых растворов на его основе.

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

1. Описаны методы изготовления образцов для исследования и их характеристика. Рост кристаллов проводили двумя методами: раствор-расплавной кристаллизации и бестигельной зонной плавкой с оптическим нагревом. Качество синтезированных образцов характеризовались с помощью рентгено-фазового, рентгеноспектрального, флуоресцентного, термогравиметрического анализов, лазерной масс-спектропии и

поляризационного оптического микроскопа. Фазовая диаграмма системы  $\text{Li}_2\text{CuO}_2 - \text{CuO}_x$ , которая играет важную роль в технике синтезов кристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  и других твердых растворов на их основе, построена на основе результатов этих анализов.

2. Приведены используемые методы исследования магнитных и электрофизических свойств кристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и твердых растворов на его основе. Измерения выполнялись на SQUID магнитометре MPMS-XL-7 от Quantum Design Inc и с использованием измерителя иммитанса (полного комплексного сопротивления) - E7-20 в частотном диапазоне 100 Гц – 100 кГц, а также на созданном автором специальном автоматизированном измерительном стенде для измерения низкотемпературной *DC* и *AC* проводимостей в диапазоне температур 4.2-295 К.

**Третья глава диссертации** посвящена проделанной диссертантом работе. В ней представлены результаты синтеза исследованных объектов, анализ РФА, РСФА и ТГА монокристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и твердых растворов на их основе, изучения электрофизических и магнитных свойств полученных кристаллов и влияния на них допирования.

Среди достоинств **третьей главы** отметить достижения диссертанта, выполненные в ходе его работы:

- построена фазовая диаграмма системы  $\text{Li}_2\text{CuO}_2 - \text{CuO}_x$  на основе РФА, РСФА и ТГА монокристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ .
- представлено влияние допирования и термообработки на кристаллические структуры.
- представлены температурные зависимости намагниченности  $M(T)$ , влияние на них термообработки и вариаций химического состава кристаллов. Найдено, что внедрение и самоорганизация сверхстехиометрического кислорода  $\text{O}_\delta$  способствуют возникновению в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  при ( $H \leq 10$  Э) ниже  $T_c = 150$  К состояния слабого ферромагнетизма с ориентацией  $\mathbf{M} \parallel c$ . Рост содержания  $\text{O}_\delta$  вызывает увеличение величины момента и понижение  $T_c$ .

- определены температурные и температурно-частотные зависимости проводимостей монокристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и твердых растворов на их основе, влияние на них термообработки и вариаций химического состава исследуемых соединений.
- установлено, что при  $\sim 300$  К происходит переход от термоактивационного механизма проводимости с прыжками по ближайшим соседям к прыжковой проводимости по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям; ниже 25 К проводимость снова изменяется по закону Аррениуса с активацией носителей заряда через магнитную щель. На температурно-частотных зависимостях  $\sigma(T, f)$  и  $\text{tg}\delta(T, f)$  обнаружены максимумы, указывающие на наличие релаксационных процессов дебаевского типа, параметры которых соответствуют спиновым возбуждениям (магнонам) и продольным зарядовым флуктуациям (фазонам), осуществляемых прыжками малых связанных магнитных и решеточных поляронов. Добавки атомов Ag и Zn в кристаллы  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  приводят к существенным влиянием на их электрические свойства: электропроводность кристаллов с  $x > 0,05$  повышается на  $\sim 3$  порядка. Эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние проявляют в кристаллах с  $x < 0,05$ ; а при  $x > 0,05$  с повышенной проводимостью этот эффект отсутствует, хотя и эти кристаллы также характеризуются выраженной электрической нелинейностью. Отжиг LCO в воздушной атмосфере, не изменяя содержания  $\text{O}_\delta$ , вызывает перераспределение его в решетке, что приводит к сжатию решетки вдоль оси  $c$ , к 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  $\text{O}_\delta$  в кристалле, понижает проводимость, увеличивает структурный беспорядок и изменяет характеристики наблюдаемых в кристаллах релаксационных процессов.

**В выводах** сформулированы основные результаты диссертационной работы Дау Ши Хьеу. Результаты, представленные автором в диссертационной работе, получены впервые.

**Список литературы** представляет собой полную библиографическую информацию по научным и технологическим вопросам, которые учитывались при проведении диссертационного исследования. Следует отметить большое число зарубежных литературных источников по  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ .

**Научная новизна** диссертационной работы Дау Ши Хьеу состоит в том, что, автор также получил новые данные о фазовой диаграмме системы  $\text{Li}_2\text{CuO}_2\text{--CuO}_x$ , данные об образовании 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 определение предела растворимости в системах твердых растворов  $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ ,  $(\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{Cu}_2\text{O}_2$ . В работе получены данные о температурной зависимости проводимости на постоянном токе, об анизотропии магнитных и электрических свойств кристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  по главным кристаллографическим осям, о нелинейных электрических свойствах кристаллов твердых растворов  $\text{Li}(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{O}_2$ ,  $(\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{Cu}_2\text{O}_2$ . Приведены данные о влиянии термообработки, при температуре близкой к температуре фазовой устойчивости фазы, кристаллов LCO в воздушной и гелиевой атмосферах на их структурные, транспортные и магнитные свойства. На основе этих данных автор дал заключение о влиянии применённых методов термической модификации структуры  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и её легирования атомами Ag, Zn и  $\text{O}_8$  на ширину зоны, ее размерность и заполнение носителями заряда, на факторы которые важны для достижения металлического состояния.

**Диссертация** имеет смысловое единство глав, хорошо оформлена и в целом носит завершённый характер. Сформулированные в диссертации научные положения и основные выводы представляются достаточно **обоснованными**, так как опираются на широкий спектр проведенных исследований, использование в ряде случаев большого числа экспериментальных образцов, применением разнообразных взаимодополняющих измерительных методик, соответствием экспериментальных данных. Всем вышеперечисленным определяется и

достоверность выводов **диссертации**. Результаты работы **важны** для ряда практических и научных областей.

По материалам диссертационной работы опубликованы 9 работ, 4 из которых напечатаны в журналах рекомендованных ВАК. Материалы диссертации доложены на национальных и международных конференциях.

Содержание диссертационной работы соответствует специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Вместе с тем, работа не свободна от недостатков. Возникают вопросы, на которые хотелось бы иметь ответ:

1. Что является источником носителей заряда в полупроводниковой матрице  $\text{LiCu}_2\text{O}_{2+\delta}$ , каков их тип и механизм возникновения, их пространственная локализация в элементарной ячейке?
2. Есть ли доказательные признаки прыжковой проводимости на основе данных температурной, частотной и полевой зависимости низкотемпературной проводимости?
3. Из каких соображений выбран контролируемый режим отжига и закалки образцов: вставка в зону отжига в потоке гелия, затем отжиг в воздушной атмосфере в течение часа при 1093-1113 К (820-840° С) и затем быстрая закалка снова в потоке гелия, очищенного от кислорода.

Отмеченные недостатки не снижают той высокой оценки, которую заслуживает данная работа. Она определяет в значительной мере направления для проведения последующих научных исследований, для разработки новых технологических приёмов, для улучшения формулировок в будущих публикациях.

В автореферате сформулированы актуальность, цели и задачи исследований, научная новизна, научная ценность и практическая значимость результатов выносимых на защиту, он правильно и в полном объеме отражает содержание диссертации.

Диссертация Дау Ши Хьеу «Исследования особенностей зарядового транспорта магнитных свойств низкоразмерного антиферромагнетика  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , связанного с его допированием», соответствует всем критериям, установленным Порядком присуждения ученых степеней ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Дау Ши Хьеу заслуживает присуждения ему степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния,

Официальный оппонент,

доктор физико-математических наук,

ведущий научный сотрудник Института физики высоких давлений РАН

Хлыбов Евгений Петрович



Е.П.Хлыбов

142190, г.Москва, г.Троицк, ИФВД РАН, Калужское шоссе, стр. 14

Тел. (495)-851-07-35

E-mail: ekhlybov@rambler.ru

Подпись Е.П.Хлыбова

ЗАВЕРЯЮ:

Ученый секретарь ИФВД РАН



к.ф.м.н. Т.В.Валянская