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

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

МОСКВА - 2015 год

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН)

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, профессор Кафедры прикладной физики РУДН Тищенко Эдуард Афанасьевич
Научный консультант	доктор технических наук, профессор Кафедры физика конденсированного состояния МИРЭА Буш Александр Андреевич
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией ИМЕТ РАН Шамрай Владимир Федорович
	доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ИФВД РАН Хлыбов Евгений Петрович
Ведущая организация:	Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова

Защита состоится «_24_»_декабря_2105 г. в_15_часов_30_мин. на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, дом 6, строение 2, аудитория А305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ "МИСиС" и на сайте www.misis.ru

Автореферат разослан «_____» _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук, профессор Мухин С.И.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Кристаллы смешанно-валентного купрата лития $LiCu_2O_2=Li^{1+}Cu^{1+}Cu^{2+}\ O^{2-}{}_2$ вызывают интерес как модельные объекты изучения особенностей свойств низкоразмерных антиферромагнетиков (АФМ), обладающих яркими мультиферроидными свойствами [1]. Кроме того, эти кристаллы проявляют эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние при сравнительно низких критических напряжениях [2], а также имеют кристаллохимическое родство с высокотемпературными сверхпроводящими (ВТСП) купратами. Поэтому разработка технологий выращивания монокристаллов подобных веществ, изучение особенностей их структуры, зарядового транспорта и магнитных свойств относятся к актуальным задачам физики конденсированного состояния. В этой связи кристаллы LCO привлекают к себе в последнее время повышенный интерес исследователей, что проявляется в значительном росте числа публикаций, посвященных этим кристаллам. Основные усилия направлены при этом изучение магнитных свойств кристаллов, 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 на их электрические и магнитные свойства. В частности, особый интерес представляет изучение влияния на свойства кристаллов вариаций в них содержания кислорода, которое, как следует из особенностей кристаллической структуры LCO, может изменяться в значительных пределах.

Поэтому тема настоящей диссертации, посвященная определению особенностей зарядового транспорта и магнитных свойств низкоразмерного антиферромагнетика купрата лития $LiCu_2O_2$, изучению влияния на них различных факторов, в том числе допирования кристаллов, является актуальной.

Целью 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.

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 $Li(Cu,Zn)_2O_2$, $(Li,Ag)Cu2O_2$; 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 K 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 K переходит от активационного режима прыжков по ближайшим соседям - ППБС ($\sigma_{DC} = \sigma_o \exp(E_a/k_BT)$) в прыжковый режим проводимости по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям с переменной длиной прыжка (ПППДП), в котором проводимость изменяется по закону Мотта $\sigma_{DC} = A\exp(T_o/T)^{1/4}$. 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***: $\pm_a : \pm_b : \pm_c = 2 : 1 : 10^4$.

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 ($x(Zn) \leq 0,05$, $x(Ag) < 0,02$) 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 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 при $T \leq 150$ K. Отжиг в потоке гелия, изменяя содержание O_δ в кристалле, понижает проводимость, увеличивает структурный беспорядок 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 низкоразмерного магнетизма, развития научных основ синтеза материалов с заданными свойствами, а 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 руководители Э.А. Тищенко. Разработка технологий выращивания монокристаллов, выращивание кристаллов, их рентгенографический и термогравиметрический анализы выполнены лично автором под руководством научного консультанта А.А. Буша (МГТУ МИРЭА).

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

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.

Основное содержание работы

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.

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) [1] (рис. 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. Слои 1) из Cu^{1+} образуют почти квадратную решетку.

Магнитная структура $LiCu_2O_2$ формируется двумя обменно-связанными между собой Cu^{2+}-O цепочками, принадлежащим двум соседним -$LiCuO_2$- слоям, эти цепочки образуют зигзагообразные лестницеподобные структуры, простирающиеся вдоль оси ***b***. Ближайшие обменно-связанные пары цепочек находятся на значительном расстоянии друг от друга и изолированы друг от друга ионами Li^{1+} и слоями немагнитной меди Cu^{1+}, поэтому они магнитно слабо связаны между собой и образуют почти независимые системы спиновых цепей. Имеет место конкуренция ФМ и АФМ обменных взаимодействий ближайших соседних и следующих за ближайшими соседними спинов в Cu-O-цепочках, а также довольно сильным АФМ взаимодействием между соседними цепочками [1]). По этой причине $LiCu_2O_2$ относится к классу фрустрированных квазиодномерных магнетиков. Обменные взаимодействия в цепочках вызывают два последовательных магнитных фазовых перехода при T_{c1} = 24,6 K и T_{c2} = 23,2 K с формированием несоразмерно модулированных спиновых структур: коллинеарной между T_{c1} и T_{c2} и неколлинеарной ниже T_{c2} [1]. Возникновение неколлинеарной спиновой структуры индуцирует вдоль ***c***-оси кристаллов макроскопическую электрическую поляризацию $\boldsymbol{P}_s$. Ниже T_{c2} наблюдается сильный магнитоэлектрический эффект, электрическая поляризация кристаллов может быть обратимо переориентирована приложенным магнитным полем [1].

Проведенный нами анализ с кристаллической структуры $LiCu_2O_2$ позволяет заключить, что слои 1) из Cu^{1+} образуют почти квадратную решетку, центры квадратов которой могут быть вакансиями для аккомодации экстра-кислорода O_δ^{2-}, генерирующих носители р-типа (рис. 1). 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. Эти лигандные дырки могут локализоваться либо на кислородных O2p-, либо на гибридизированных Cu3d-O2p-орбиталях CuO_4. Наличие локальных деформаций кристаллической решетки фазы с отклонениями от симметрии Pmna было зафиксировано рентгеноструктурными исследованиями [3]. Кроме того, допирование монокристаллов LCO может происходить в процессе их синтеза из-за взаимного обмена Cu^{2+} и

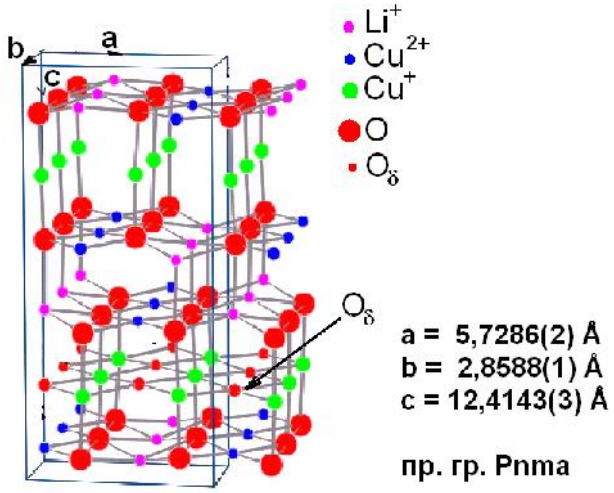


Рисунок 1. Кристаллическая структура $LiCu_2O_2$ (по данным [1]).

Li^+ своими структурными позициями в линейных Cu(Li)-O-Cu(Li) цепях, из-за близости их ионных радиусов, а также при образовании различных твердых растворов на основе LCO.

Важным направлением исследований $LiCu_2O_2$ являются работы, направленные на получение и изучение новых твердых растворов на их основе. Они расширяют круг веществ с интересными физическими свойствами. Данные о закономерностях изменений свойств таких кристаллов с их составом должны способствовать раскрытию механизмов возникновения в них особых электрических и магнитных свойств. Имеющиеся в литературе сведения о твердых растворах на основе $LiCu_2O_2$ ограничиваются данными по системам $(Li,Na)Cu_2O_2$ [4], $Li(Cu,Zn)_2O_2$ и $Li(Cu,Ni)_2O_2$ [5].

На основе проведенного анализа литературных данных сделано заключение, что кристаллы фазы $LiCu_2O_2$ и твердые растворы на ее основе обладают интересными с научной и технической точек зрения физическими свойствами, при этом изучению влияния допирования кристаллов на их электрические и магнитные свойства уделялось мало внимания.

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

Рост кристаллов проводили с использованием двух методов: 1) раствор-расплавной кристаллизации и 2) бестигельной зонной плавкой с оптическим нагревом. При этом зонная плавка выпольнена на установке УРН-2-ЗП конструкции А.М. Балбашова (МЭИ).

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 на излучении медной рентгеновской трубки с длинами волн: $\lambda(CuK_{\alpha 1}) = 1{,}54051$, $\lambda(CuK_{\alpha 2}) = 1{,}54433$, $\lambda(CuK_{\alpha av}) = 1{,}54178$ Å.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ выращенных кристаллов проведен на микроанализаторе “Orbis” фирмы “EDAX” (США) с фокусирующим поликапилляром и Si(Li) детектором, позволяющим определять химические элементы, начиная с Na.

Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли с помощью дериватографа Q1500 D системы F. Paulik, J. Paulic, L. Erdey.

Исследования электрических и диэлектрических свойств кристаллов проводили с использованием измерителя иммитанса Е7-20 в частотном диапазоне 100 Гц – 100 кГц, а также на созданном нами специальном измерительном стенде, в котором сопротивление образца определялось по результатам измерения напряжения на нагрузочном сопротивлении R_l = 5,26 кОм, подключенном последовательно к изучаемому кристаллу.

Магнитные исследования выполнены в области 5 – 300 K на SQUID магнитометре MPMS-XL-7 от Quantum Design Inc в слабом магнитном поле (H = 20 Э) в режимах охлаждения без поля (zero- field-cooled – ZFC) и охлаждения в поле (field-cooled – FC).

В третьей главе приводятся результаты синтеза, РФА, РСФА 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.

3.1. Получение кристаллов, их РФА и РСФА

Фазовая диаграмма системы Li_2CuO_2 - CuO в присутствии кислорода воздуха. По данным РФА и ТГА синтезированных в воздушной атмосфере образцов системы разных составов была построена ее фазовая диаграмма (рис. 2). В системе образуются два промежуточных соединения: $LiCu_2O_2$ и $LiCu_3O_3$, области термической стабильности которых ограничены как сверху (температурами 1323 и 1373 K соответственно) так и снизу (1163 и 1113 K 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 K до комнатной температуры фазы сохраняются и могут неопределенно долго существовало при нормальных условиях.

Выращивание монокристаллов $LiCu_2O_2$. В качестве исходных компонентов использовали CuO марки «ос.ч». и Li_2CO_3 марки «чда». Для получения монокристаллов $LiCu_2O_2$ шихту $xCuO{\cdot}(1\text{-}x)Li_2CO_3$ с $0{,}77 \le x \le 0{,}83$ нагревали за 4 ч до 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 - до 1173 K, при этом происходила кристаллизация расплава. После выдержки при 1173 K в течение 10 - 20 ч закристаллизованный расплав закаливали, путем извлечения тигля из печи и размещения на массивную медную пластину.

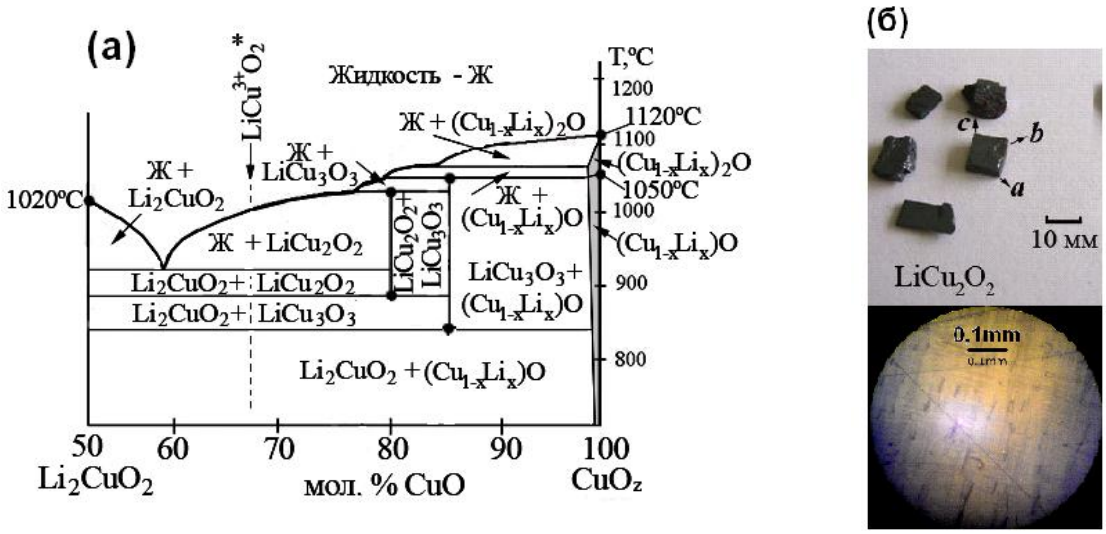


Рисунок 2. а) Фазовая диаграмма системы Li_2CuO_2 – CuO_z в присутствии кислорода воздуха; б) внешний вид монокристаллов $LiCu_2O_2$ (сверху) и двойниковая структура кристаллов $LiCu_2O_2$, наблюдаемая в поляризационном микроскопе (снизу) на грани (001).

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 $LiCu_2O_2$.

Из закристаллизованного расплава можно было выделить пластинчатые монокристаллы $LiCu_2O_2$ черного цвета, размерами до (0,5 – 4)x8x8 мм^3 (рис. 2). Кристаллы проявляют совершенную спайность вдоль плоскостей (001), эти плоскости имеют зеркальный блеск, они являются наиболее развитыми формами роста кристаллов. Имеются также слабо развитые грани (210) и (2-10), типичной формой кристаллов являются псевдопрямоугольные параллелепипеды с базисными гранями {001} и боковыми гранями {210}.

Для кристаллов $LiCu_2O_2$, полученных раствор-расплавной кристаллизацией, характерно наличия полисинтетического двойникования с границами доменов, параллельными плоскостям (120) и (1-20) (рис. 2). Для магнитных и электрических исследований $LiCu_2O_2$ из полученных кристаллов были выбрани образцы размерами несколько миллиметров в поперечнике.

Раствор-расплавная кристаллизация $LiCu_2O_2$ с добавками атомов серебра Ag и цинка Zn проводилась аналогично, описанной кристаллизации LCO. В качестве шихты использовали гомогенизированные смеси составов Li_2CO_3·4(1-x)CuO·4x$AgNO_3$, Li_2CO_3·4(1-x)CuO 4xZnO - I и (1-x)Li_2CO_3·2xZnO 4CuO – II с $0 \le x \le 0,5$, приготовленные из исходных реактивов Li_2CO_3, CuO , $AgNO_3$ и ZnO марок чистоты «хч», «чда», «хч» и «ч» соответственно.

В результате были получены монокристаллы, подобные 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.

Зонная кристаллизация $LiCu_2O_2$. Для зонной плавки предварительно по керамической технологии была получена керамика $LiCu_2O_2$, в виде цилиндрических стержней диаметром 6 мм и длиной 90 мм. Зонную перекристализацию полученных стержней осуществляли в воздушном атмосфере с линейной скоростью 5,0 мм/ч. Полученные кристаллы имели вид цилиндрических буль диаметром 6 мм и длиной 20 мм. 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 наличии на фронде кристаллизации значительного вертикального градиента температуры на кристаллах, полученных методом зонной плавки, двойникование практически не наблюдалось.

Термообработка кристаллов $LiCu_2O_2$ была проведена при температуре ~1113 K в течение 40 минут в воздушной или гелиевой атмосфере методом контролируемого отжига и закалки. До и после термообработки проводился контроль структурных и физических характеристик кристаллов. Кроме того, часть образцов после обработки при 1113 K были дополнительно отожжена в мягком режиме при 400 K в потоке гелия в течении 1 - 4 ч.

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

Термогравиметрические исследования в воздушной атмосфере. Найдено, что при нагреве $LiCu_2O_2$ в воздушной атмосфере , в соответствии с данным [3], в области T = 553–773 K происходит распад фазы $LiCu_2O_2$ на Li_2CuO_2 и CuO. Величина увеличения при этом массы m

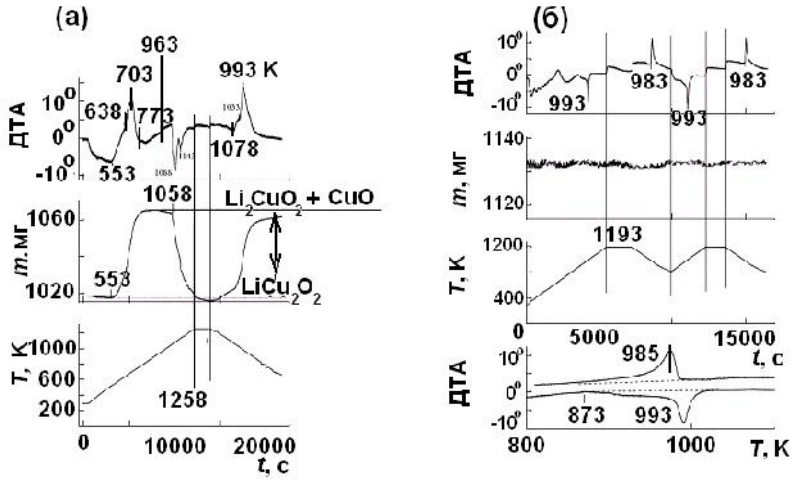


Рисунок 3. Дериватограммы порошка монокристаллов $LiCu_2O_2$: а) полученные в воздушной атмосфере и б) в атмосфере аргона.

образца (рис. 3а) соответствует переходу всего Cu^{+} в состояние Cu^{2+}, что подтверждает стехиометрию фазы $LiCu^{2+}Cu^{+}O_2$ в изучаемых кристаллах. При дальнейшем повышении температуры в области 1073–1223 K происходят реакции образования вначале фазы $LiCu_3O_3$, а затем фазы $LiCu_2O_2$, сопровождающиеся уменьшением массы образца и поглощением теплоты. Дериватограмма $Li(Cu_{0,95}Zn_{0,05})_2O_2$ подобна описанной выше дериватограмме $LiCu_2O_2$.

Таблица. Режимы термообработки кристаллов $LiCu_2O_2$ и обозначения образцов соответствующих кристаллов.

Кристалл	Способ роста	Режим отжига	Мягкий отжиг
PP1	Раствор-расплавный	Без дополнительной термообработки	2ч в потоке гелия при 400 K
PP2	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 4ч в воздушной атмостфере при 400 K
W2	Раствор-расплавный	40 мин. в потоке гелии при 1113 K	

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 K). На кривой ДТА при нагреве при T_{PT} = 993 K наблюдается четкий пик, при этом масса образца не изменяется (рис. 3б). Эти данные свидетельствуют о том, что при указанной температуре происходит фазовой переход первого рода. При охлаждении на кривой ДТА при T = 983 K наблюдается экзотермический пик, указывающий на обратимость этого фазового перехода.

Рентгенофазовый анализ. Принадлежность выращенных кристаллов к фазе $LiCu_2O_2$ и твердым растворам на ее основе подтверждена рентгенографическими исследованиями. Рентгенограммы порошка полученных кристаллов индицируются на основе ромбической элементарной ячейки с параметрами: ***a*** = 5,73, ***b*** = 2,86, ***c*** = 12,41 Å, что согласуется с данными [1] по кристаллической структуре $LiCu_2O_2$. Результаты РФА продуктов кристаллизации шихты с добавками ZnO указывают на то, что из двух предполагаемых вариаетов вхождения Zn решетку $LiCu_2O_2$ ($(Li,Zn)Cu_2O_2$ - I, или $Li(Cu,Zn)_2O_2$) – II реализуется вариант II.

На рис. 4 представлены зависимости размеров элементарной ячейки ***a***, ***b***, ***c*** ромбической элементарной ячейки кристаллов от состава шихт $Li_2CO_3 \cdot 4(1\text{-}x)CuO \cdot 4xAgNO_3$ и $Li_2CO_3 \cdot 4(1\text{-}x)CuO\ 4xZnO$. Рост в шихте содержания Ag вызывает линейные увеличения

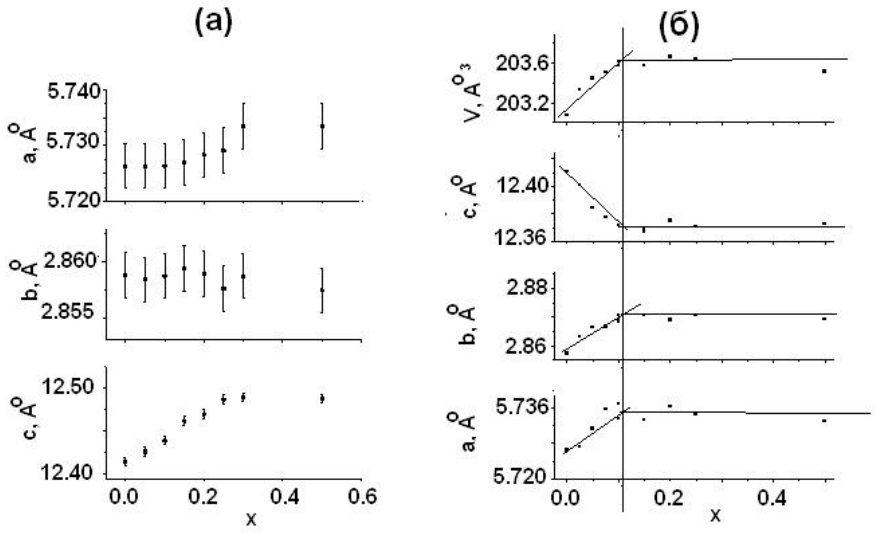


Рисунок 4. Зависимость размеров ромбической элементарной ячейки кристаллов, выращенных из шихт $Li(Cu_{1-x}Ag_x)_2O_2$ (а) и $Li(Cu_{1-x}Zn_x)O_2$ (б) от состава шихты.

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 (рис. 4а).

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 x > 0,12 размеры элементарной ячейки практически не зависят от состава шихты (рис. 4б).

Лазерный масс-спектрометрический анализ и рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РСФА). Результаты лазерного масс–спектрометрического анализа 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. Можно предположить, что данные значения δ = 0,2 - 0,3 соответствуют избыточному кислороду O_δ, который, аналогично ВТСП фазе типа 123, может занимать вакантные октаэдрические позиции в плоскостях одновалентной меди [5].

Результаты РСФА показывают, 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 $Li_2CO_3 \cdot 4(1\text{-}x)CuO$ $4xZnO$ 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 $(Li_{1-x}Ag_x)Cu_2O_2$ с $0 \le x \le 0{,}05$ и $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$ с $0 \le x \le 0{,}12$.

3.2. Магнитные исследования

Магнитные свойства $LiCu_2O_2$. На температурных зависимостях магнитной восприимчивости $\chi(T) = M/H$, измеренных в сильном поле ($H \approx 10$ кЭ), наблюдается широкий пик при $T \approx 40$ K, в парамагнитной области восприимчивость монотонно убывает по закону типа Кюри-Вейса (рис. 5). 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.

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 проявляется из кривых низкотемпературной зависимости $\chi(T)$ в статическом поле H_{DC} = 10 кЭ для кристалла РР1 (рис. 5а). Отжиг при $T <$ 400 K, сохраняющий содержание O_δ, (по данным ТГА) практически не повлиял на форму кривой $\chi(T)$, но заметно уменьшил величину магнитного отклика. Одновременно, измерения низкотемпературной проводимости после такой процедуры на постоянном токе показали ее увеличение.

На рис. 5б показаны кривые $\chi_c(T)$, измеренные в слабом поле (H = 10 Э). Видно, что на фоне типичного АФМ отклика появляется ещё один острый максимум. Максимумы на кривых $\chi(T)$ с $\boldsymbol{H} \| c$ при температурах 148 K и 124,7 K для образцов РР2 и ОЗП2, соответственно, и отсутствие таких особенностей на кривой $\chi(T)$ с $H \| \boldsymbol{b}$ для образца РР2 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).

Внедрение и самоорганизация O_δ способствуют возникновению в слабых магнитных полях ($H \le 10$ Э) при температурах ниже T_c = 150 K в $LiCu_2O_{2+\delta}$ новой магнитной фазы со свойствами слабого ферромагнетизма (рис. 5б) с ориентацией

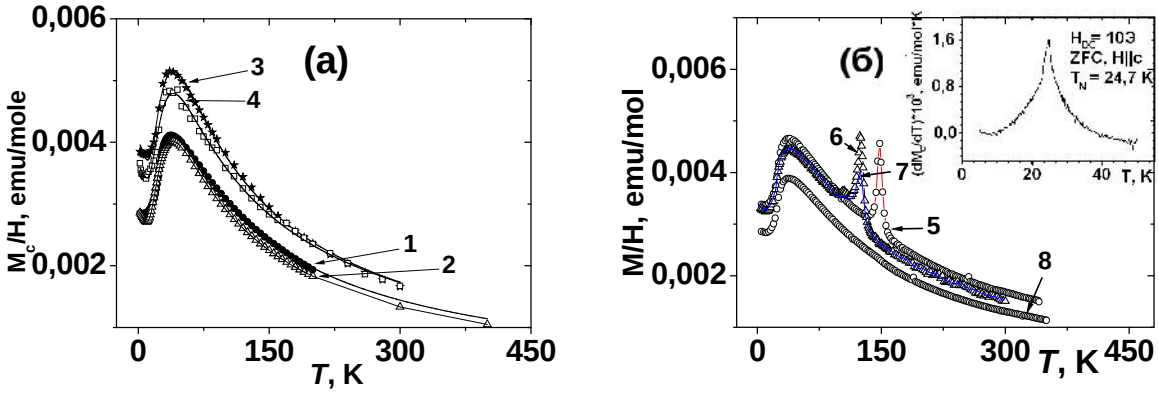


Рисунок 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$:
(а) измерения при $H\|\boldsymbol{c}$ в статическом поле H_{DC} = 10 кЭ, для кристалла РР1 до и после мягкого отжига (кривые 1 и 2 соответственно) и для кристалла ОЗП1 в динамическом режиме на частоте f = 110 Гц с амплитудой переменного поля h_{ac} = 2 Э (кривые 3, 4 соответственно);
(б) измерения 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 К характеризует возникновение дальнего АФМ порядка в основной магнитной структуре $LiCu_2O_2$. направленном вдоль оси $\boldsymbol{c}$.

магнитного момента вдоль оси $\boldsymbol{c}$. Этот отклик обладает температурным и полевым гистерезисом. С ростом содержания O_δ увеличивается величина момента и уменьшается T_c.

Метод контролируемого отжига, быстрой закалки и последующего мягкого отжига в воздушной атмосфере приводит в результате самоорганизации [6] экстра-кислорода в кристаллической матрице $LiCu_2O_2$ к локальной модификации структуры: образованию CuO_6 октаэдров, объединяющихся в кластеры в виде макроскопической двойниковой линейной структуры, периодически распространяющейся вдоль направления [210]. В результате решетка сжимается с уменьшением объема элементарной ячейки и особенно константы вдоль оси $\boldsymbol{c}$, происходит допирование CuO_4 блоков в линейных цепях дырочными носителями [7], локализованными на кислородных орбиталях с образованием синглета Занга-Райса [8] с нулевым спином и зарядом +1. Образование синглетов приводит к уменьшению АФМ момента в парамагнитной фазе, к локальной деформации CuO_4 блоков с нарушением симметрии и возникновению АФМ антисимметричного анизотропного взаимодействия Дзялощинского между вторыми соседними моментами в цепях. Это порождает слабый ферромагнетизм благодаря эффекту кантования взаимодействующих спинов.

На рис. 6(а и б) видно, что ФМ отклик возникает только в направлении оси $\boldsymbol{c}$ и отсутствует вдоль осей $\boldsymbol{b}$ и $\boldsymbol{a}$ (кривая, измерена вдоль оси $\boldsymbol{a}$ не показана из-за её наложения на кривую вдоль оси $\boldsymbol{b}$).

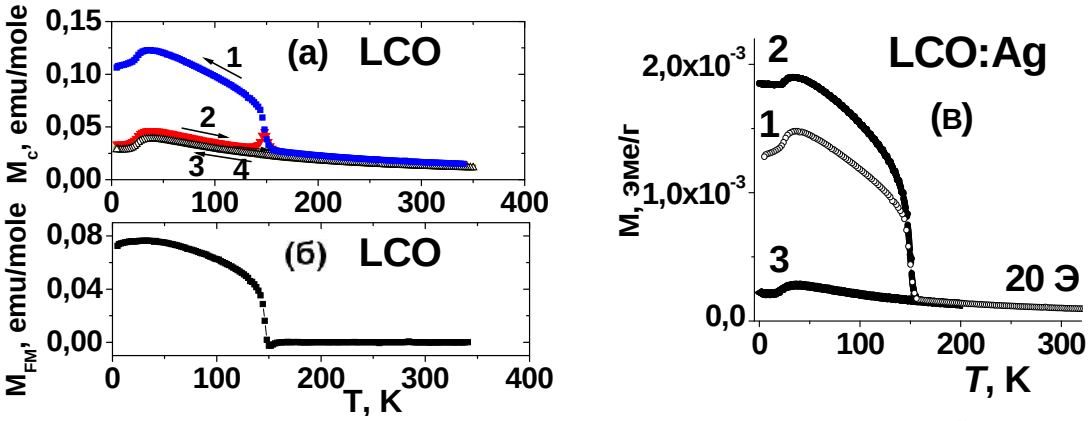


Рисунок 6. Температурная зависимость намагниченности $LiCu_2O_2$ (а) ($H \parallel \boldsymbol{c}$, H_{DC} = 10 Э: кривая (1) соответствует режиму FC; кривая (2) соответствует режиму ZFC, $H \parallel \boldsymbol{b}$, H_{DC} = 10 Э: кривая (3) соответствует режиму ZFC; кривая (4) соответствует режиму FC.) и спонтанного магнитного момента $M_{FM} = M_{FC} - M_{ZFC}$ (б) в слабом поле для монодоменного образца PP2.
(в) для 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.

Магнитные свойства кристаллов $LiCu_2O_2$ с добавками 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 зависимости $M(T)$ выполнены в области 5–300 K в слабом магнитном поле (H=20 Э), приложенном вдоль оси **c** кристаллов в режимах ZFC и FC. На ZFC и FC кривых $M(T)$ наблюдается довольно широкий максимум в области T = 37 K (рис. 6в), низкотемпературные магнитные фазовые переходы при T_{c1} и T_{c2} проявляются только на производных $dM(T)/dT$. Эти данные по низкотемпературным зависимостям $M(T)$ подобны приведенным выше для $LiCu_2O_2$.

На FC зависимости $M(T)$ кристаллов с x = 0,05, кроме того, четко проявляется излом в области T_{c3} = 150 K. 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. 6в).

3.3. Электрофизические исследования

Электрофизические свойства монокристаллов $LiCu_2O_2$. Температурная зависимость статической проводимости $\sigma(\omega{=}0) = \sigma_{DC}$ кристаллов LCO (рис. 8а) в области температур T >300 K подчиняется термоактивационному закону $\sigma_{DC} = \sigma_o \exp(-E_a/kT)$ с энергией активации E_a, равной 0,35 - 0,44 эВ (режим ППБС), а в области 100 – 300 K – мотовскому закону $\sigma_{DC}=\sigma_o \exp(-T_o/T)^{1/4}$ с $T_o=10^6 – 10^8$ K (режим ППЛДП). При температурах ниже 25 K характер DC проводимости резко изменяется: в этой области она опять

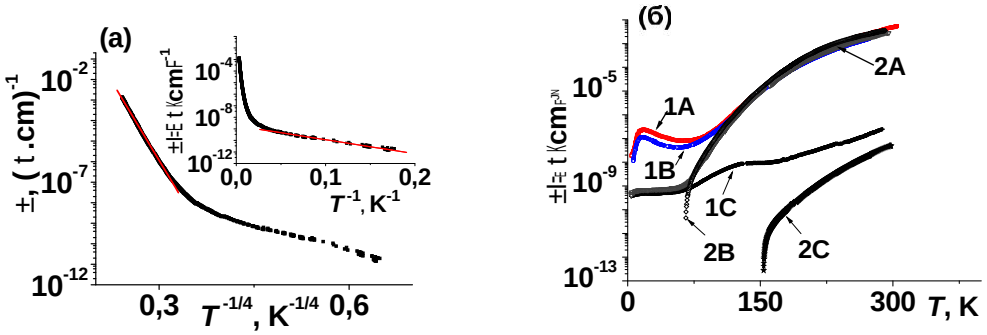


Рисунок 7. а) Типичная температурная зависимость статической проводимости $\sigma(0)$ кристалла $LiCu_2O_2$ по двум шкалам: моттовской $T^{-1/4}$ и активации T^{-1} (на вставке); б) Анизотропия АС и DC проводимостей (кривые 1А, 1В и 1С измерены при переменном напряжении частотой 10 кГц и амплитудой ~1 В, вдоль ***a, b***, ***c***; кривая 2А - при частоте 4,5 Гц и амплитуде 0,3 В, кривые 2В и 2С - на постоянном токе при напряжении смещения ~10 В, кристалл М1).

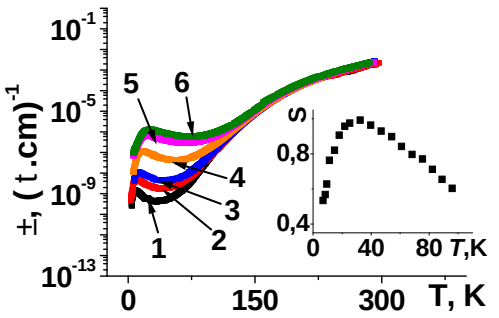


Рис.8

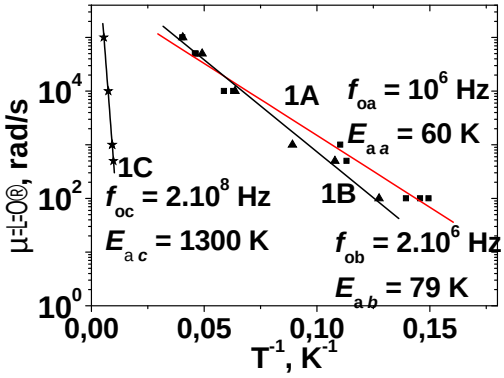


Рис.9

Рисунок 8. Зависимости а) $\sigma(T,\omega)$ кристалла $LiCu_2O_2$ по оси ***b*** (кривые 1, 2, 3, 4, 5 и 6 соответствуют частотам 0,1, 0,5, 1, 10,50 и 100 кГц соответственно) и $s(T)$ (на вставке).
Рисунок 9. Зависимости частоты релаксации от обратной температуры для трех процессов релаксации, наблюдаемых на кристаллах М1 вдоль осей ***a*** – 1А, ***b*** -1В, ***c*** – 1С.

подчиняется термоактивационному закону Аррениуса с энергией активации E_a ~5 - 6 мэВ, что может быть связано с активацией носителей заряда через магнитную жесткую щель.

Кристаллы характеризуются выраженной анизотропией проводимости (рис. 8б) – их сопротивление 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***.

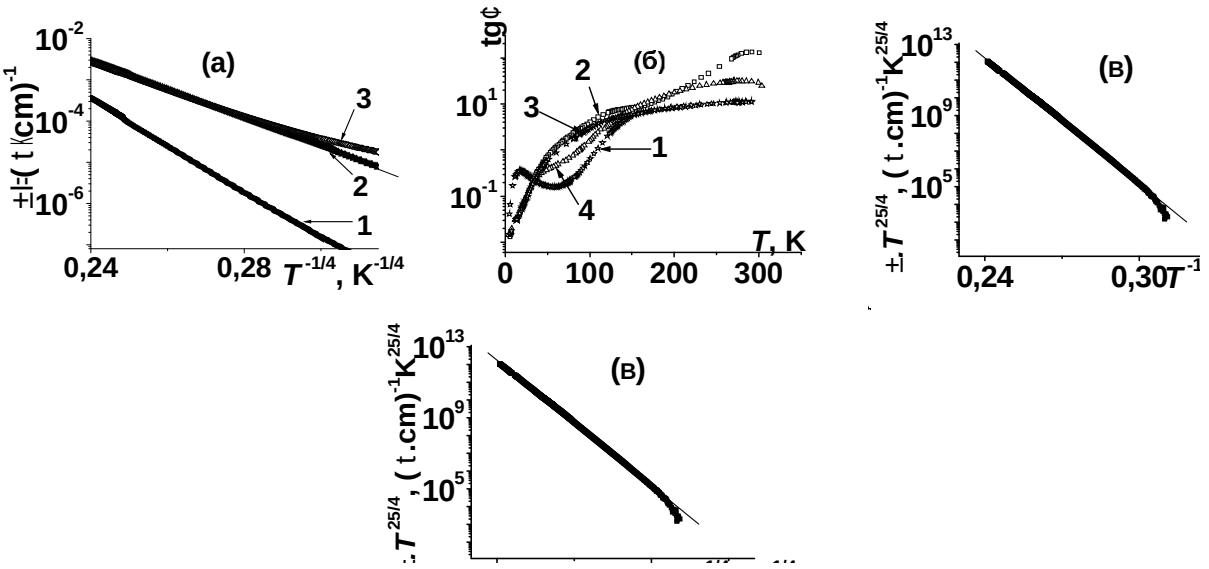
Дифференциальная активационная энергия E_D = -d(lnσ)/d(1/T), полученная дифференцированием экспериментальных кривых, монотонно убывает с уменьшением температуры. Кроме того она уменьшается с ростом приложенного напряжения. Например, для транспорта вдоль оси ***a*** при T ~200 К имеем для E_D значения 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 (lnσ ~ 1/T) к режиму ПППДП (lnσ ~ $T^{-1/4}$).

При T < 30 K в плоскости ***ab***, где имеют место сильные спиновые корреляции и устанавливается дальний АФМ порядок, в проводимости вдоль обеих ***a*** и ***b*** осей видны релаксационные максимумы при 16,6 и 15,7 K, соответственно. Вдоль оси ***c*** релаксационный максимум наблюдается при более высоких температурах - T ~134 K. Положения этих максимумов смещаются с частотой в сторону высоких температур.

На рис. 8 представлены кривые $\sigma(T,\omega)$, измеренные на кристалле М1 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 $\sigma(T,\omega) = AT^n\omega^s$) с s ~1, который следует рассматривать как признак прыжкового (активационного или туннельного) транспорта заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Определенная из этих данных кривая $s(T)$ (на вставке) имеет максимум при T = 30 K, который не описывается в рамках существующих моделей. В этой области происходит АФМ переход, который и вызывает смену механизма проводимости на постоянном токе.

Зависимости частоты, при которой наблюдаются релаксационные максимумы $\mathrm{tg}\delta(T)$ по осям ***a***, ***b***, ***c***, от обратной температуры максимума, в координатах $\lg f$ – $1/T_{max}$, аппроксимируются прямыми линиями (рис. 9). Такое поведение соответствует дебаевской 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***, $2\cdot10^8$ – по оси ***c***. Значения $f_{oa,b}$ соответствуют характерным частотам спиновых возбуждений (магнонам), энергии активации $E_{a,\boldsymbol{a,b}}$ близки к соответствующим обменным константам между спинами вдоль CuO_2 цепочек (ось ***b***) и между ними (ось ***a***) [1]. Для релаксации по оси ***c*** параметр f_{oc} близок к величинам продольных зарядовых флуктуаций (фазонам). Мы полагаем, что эти процессы при T < 30 K осуществляются прыжками малых связанных магнитных поляронов, при T >30 K – решеточных поляронов.

Влияние термообработки в воздушной атмосфере. Термообработка кристаллов повышает DC проводимость при 295 K в ***ab*** плоскости примерно на 20%, по ***c*** оси - на порядок и изменяет общий вид температурной зависимости. Эта термообработка не изменяет содержание экстра–кислорода в образце (судя по данным ТГА), но приводит к его 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 должно уменьшаться (рис. 10а). С ростом приложенного к образцу напряжения повышается



проводимость и уменьшается значение 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.

На зависимости tgδ(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. 10б). Мы считаем, что в результате отжига кристалл переходит в состояние типа спинового стекла, в котором время релаксации очень большое, так что $\omega\tau >> 1$ и релаксация при низких температура не возникает.

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 К, а вдоль оси ***c*** - при ~100 К. 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 ППППДП получается только при значении показателя степени температурной зависимости предэкспоненты m = 25/4 и T_o = 6,75.10^7 К (рис. 10в), это соответствует изменению формы волновой функции локализованного зарядового носителя [9], которое, возможно, происходит в результате взаимного обмена Li^+ и Cu^{2+} своими позициями или возникновения других структурных дефектов, вызывающих дополнительный микроскопический структурный беспорядок в решетке $LiCu_2O_{2+\delta}$.

Монокристалл $LiCu_2O_2$ с добавками атомов серебра и цинка. 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. Температурные зависимости DC электропроводности кристаллов при T < 240 K подчиняются закону Мотта. В области температур магнитных фазовых переходов T ~25 K на зависимостях σ_{AC}(T) имеются аномалии в виде ступенек.

Кристаллы, выращенные из шихты с низким содержанием Ag (x = 0,05), проявляют S-образные вольт амперные характеристики (рис. 11а), аналогичные наблюдаемым на номинально чистых кристаллах $LiCu_2O_2$ [1]. На кристаллах, полученных из шихты с x > 0,05 и имеющих низкое удельное сопротивление, S образные ВАХ не проявляются, тем не менее, эти кристаллы проявляют весьма выраженные электрические нелинейности: их проводимость возрастает в 4 раза при приложении электрического поля 100 В/см (рис. 11б).

Кристаллы $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$проявляют выраженные нелинейности ВАХ (рис. 12а). Введение в кристаллы Zn заметно повышает величину критического электрического поля, переводящего кристаллы из высокоомного в низкоомное состояние (рис. 12б).

Резкий рост проводимости легированных образцов с ростом концентрации примесей x можно объяснить механизмом прыжковой проводимости. В режиме локализации волновые

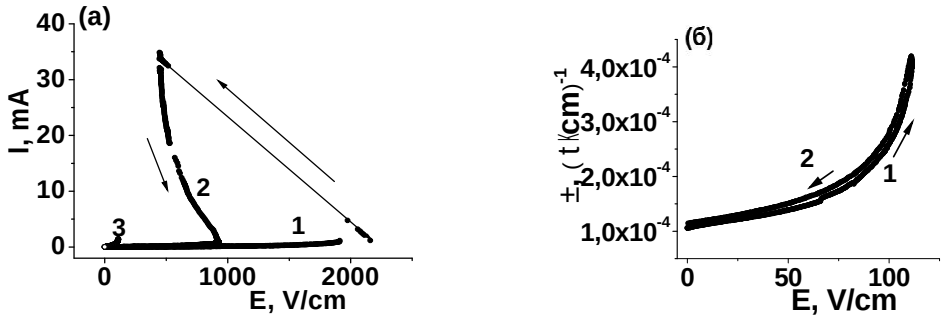


Рисунок 11. а) ВАХ кристаллов, выращенных из $Li(Cu_{1-x}Ag_x)_2O_2$ с x = 0,05 (1, 2) и 0,15 (3), измеренные вдоль (1, 2) и перпендикулярно (3) оси ***c*** кристаллов при 78 K. б). Полевая зависимость проводимости кристаллов, выращенных из $Li(Cu_{1-x}Ag_x)_2O_2$ с x=0,15 (измерения на постоянном токе в плоскости ***ab*** при 78 K).

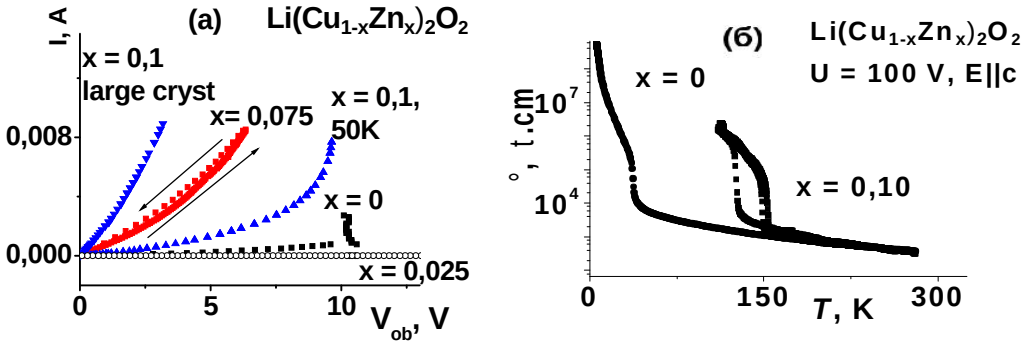


Рисунок 12. а) ВАХ кристаллов $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$ вдоль оси ***c*** при комнатной температуре; б) Зависимости ρ(T) кристаллов $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$, измеренные по оси ***c*** на частоте 1 кГц с приложением вдоль оси постоянного электрического напряжения 100 В.

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, экспоненциально убывают вероятности прыжков и, сдедовательно, электропроводность. Кроме того, с ростом концентрации примесей изменяется энергия активации. Её начальный рост связан с увеличением кулоновского случайного потенциала, создаваемого заряженными примесями. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к усилению перекрытия волновых функций соседних центров и уменьшению активационной энергии вплоть до появления металлической проводимости.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

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 ($H \le 10$ 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 $x \le 0{,}05$ 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 ($\sigma=\sigma_o\exp(-T_o/T^{1/4})$, $T_o = 10^6$-10^8 K), ниже 25 K 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 цитируемой литературы

1. Wang K.F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders / K.F. Wang, J.M. Liu, Z.F. Ren // Adv. Phys. 2009. V. 58. – №04. – P. 321–448.

2. Буш А.А. Электрическая неустойчивость кристаллов $LiCu_2O_2$ / А.А. Буш, К.Е. Каменцев // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. вып. 3. – С. 433–440.

3. Roessli B. Magnetic Phase Transitions in the Double Spin-Chains Compound $LiCu_2O_2$ / B.

Roessli, U. Staub, A. Amato [и др.] // Physica B. 2001. V. 296. – P.306–311.

4. Буш А.А. Выращивание и свойства кристаллов системы $LiCu_2O_2$-$NaCu_2O_2$ / А.А. Буш, К.Е. Каменцев, Э.А. Тищенко, В.М. Черепанов // Неорганич. материалы. 2008. Т. 44. – №6. – С. 720–726.

5. Chao W.H. Characterization of multiferroic $LiTM_xCu_{2-x}O_2$ (TM=Ni and Zn) single crystals / W.H. Chao, K.W. Yeh [и др.] // J. Phys. Chem. Solids. 2011. V. 72. – №5. – P.601–603.

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

7. Ратнер А.М. Двухмасштабная электронная структура медно-оксидных сверхпроводников и механизм притяжения дырок / А.М. Ратнер // ФНТ. 1999. Т. 21, вып. 2. – С. 208 – 218.

8. Zhang F. C. Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides / F. C. Zhang and T. M. Rice // Phys. Rev. B. 1988. V. 37, – P. 3759–3761.

9. 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 [и др.] // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. – P.8043–8055.

Список основных работ, опубликованных по теме дисстертационной 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.