

Электрическая неустойчивость кристаллов LiCu_2O_2

© А.А. Буш, К.Е. Каменцев

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет),
117464 Москва, Россия

E-mail: abush@ranet.ru

(Поступила в Редакцию 25 июля 2003 г.)

Изучены температурные зависимости ВАХ, полевые и температурные зависимости электросопротивления и диэлектрической проницаемости кристаллов фазы LiCu_2O_2 . Установлено, что кристаллы относятся к полупроводникам p -типа, их статическое сопротивление в области 80–260 К изменяется по закону Мотта $\rho = A \exp(T_0/T)^{1/4}$ с прыжковым механизмом проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям. При сравнительно низких электрических полях в кристаллах наблюдается явление порогового переключения с характерными S -образными ВАХ, содержащими участок отрицательного дифференциального сопротивления. В области критических напряжений наблюдаются скачкообразные изменения проводимости и диэлектрической проницаемости. Обсуждаются возможные механизмы неупорядоченности и электрической неустойчивости в кристаллах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17798).

Введение

Кристаллы фазы LiCu_2O_2 привлекают внимание в связи с их кристаллохимическим родством с медь-содержащими ВТСП фазами, а также с проявлением в них явлений низкоразмерного магнетизма [1–7]. Эти кристаллы содержат, по данным [1–3], в равных пропорциях как одно- (Cu^+), так и двухвалентные (Cu^{2+}) катионы меди, упорядоченно расположенные в своих структурных позициях.

Кристаллическая структура LiCu_2O_2 имеет ромбическую симметрию (пространственная группа $Pnma$ с $a = 5.730(1)$, $b = 2.8606(4)$ и $c = 12.417(2)$ Å, $z = 4$, рентгеновская плотность $\rho_x = 5.42 \text{ g/cm}^3$), ее можно представить как последовательное чередование вдоль оси c трех слоев: 1) $-\text{Cu}^+(1)-$, 2) $-\text{O}(1)\text{Cu}^{2+}(2)\text{O}(2)\text{Li}-$ и 3) $-\text{LiO}(2)\text{Cu}^{2+}(2)\text{O}(1)-$ [2]. Катионы Cu^+ вместе с ближайшими двумя атомами кислорода образуют $\text{O}^{2-}-\text{Cu}^+-\text{O}^{2-}$ гантели. Соседние слои $-\text{LiCu}^{2+}\text{O}_2-\text{LiCu}^{2+}\text{O}_2-$ образуют сетку квадратных пирамид CuO_5 и LiO_5 , соединенных общими ребрами оснований [2]. Важной особенностью структуры является наличие в ней простирающихся вдоль оси b $\text{Cu}-\text{O}$ -цепочек, образующих так называемые двухцепочечные лестничные структуры (two-leg ladder systems).

Близость отношения a/b к 2 является причиной двойникования кристаллов LiCu_2O_2 [2] с образованием доменов четырех различных ориентаций, повернутых по отношению друг к другу на 90° относительно их общей оси c . Рентгеноструктурные исследования фазы [2,6] указывают также на наличие локальных деформаций ее кристаллической решетки с отклонениями от симметрии $Pnma$, которые связываются либо с внедрением в решетку дополнительных атомов кислорода, либо с взаимными замещениями атомов Li и Cu в слоях $-\text{LiCuO}_2-$.

Особенности магнитных свойств фазы определяются в основном указанными выше $\text{Cu}-\text{O}$ -лестницами, в которых катионы Cu^{2+} являются взаимодействующими гейзенберговскими цепочками спинов $S = 1/2$. Ближайшие друг к другу $\text{Cu}-\text{O}$ -лестницы находятся на значительном расстоянии и изолированы друг от друга ионами Li^+ и слоями немагнитной моновалентной меди Cu^+ . Поэтому в случае идеальных лестничных структур в них не должно возникать дальнего магнитного порядка. Для объяснения наблюдаемого в фазе дальнего антиферромагнитного порядка ниже $T_N \approx 23 \text{ K}$ [5–7] привлекается предположение о частичном перемешивании в структуре ионов меди и лития, приводящее к появлению обменного взаимодействия между изолированными лестничными парами, осуществляемого через атомы меди, внедренные в литиевые цепочки.

Замещения $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ кроме указанного влияния на магнитные свойства фазы должны, очевидно, оказывать существенное влияние и на ее электрические свойства, так как они сопровождаются введением дырок в слои $-\text{LiCuO}_2-$ и изменением зонной структуры. В настоящей работе приводятся результаты изучения электрофизических свойств фазы и влияния постоянного электрического поля на ее резистивные и диэлектрические свойства. К моменту выполнения настоящей работы данные о подобных исследованиях в литературе отсутствовали.

1. Выращивание кристаллов и их анализ

Кристаллы фазы LiCu_2O_2 были выращены в условиях медленного охлаждения расплава смеси $20\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot 80\text{CuO}$ в алундовых тиглях на воздухе. Расплав охлаждали от 1100 до 930°C со скоростью 5.0 deg/h , после чего тигель с закристаллизованным

расплавом закаливали до комнатной температуры. Были получены пластинчатые монокристаллы LiCu_2O_2 размером до $6 \times 10 \times 10 \text{ mm}$. Кристаллы черного цвета, проявляют совершенную спайность вдоль плоскостей (001), эти плоскости имеют зеркальный блеск, они являются наиболее развитыми формами роста кристаллов. Кроме того, проявляются слабо развитые формы роста $\{210\}$; типичные кристаллы имеют вид псевдопрямоугольных параллелепипедов с базисными плоскостями $\{001\}$ и боковыми гранями $\{210\}$. Плотность кристаллов, определенная как результат деления массы параллелепипеда на его объем, составляет 5.2 g/cm^3 . Рентгенограмма порошка полученных кристаллов индицируется на основе ромбической элементарной ячейки с параметрами $a = 5.726(2)$, $b = 2.858(1)$, $c = 12.410(2) \text{ \AA}$, что согласуется с данными [1,2] по кристаллической структуре LiCu_2O_2 .

Термогравиметрический анализ (ТГА), выполненный на дериватографе Q-1500D, показал, что область стабильного существования фазы LiCu_2O_2 составляет $890\text{--}1050^\circ\text{C}$, однако при закаливании фазы от $900\text{--}1050^\circ\text{C}$ до комнатной температуры она сохраняется и может неопределенно долго существовать в нормальных условиях. Установлено, что наблюдаемое увеличение массы образца при разложении фазы $2\text{LiCu}_2\text{O}_2 + 1/2\text{O}_2 \downarrow \rightarrow \text{Li}_2\text{CuO}_2 + 3\text{CuO}$ имеет величину, на 16% меньшую рассчитанной. Это расхождение свидетельствует или о наличии в кристаллах включений других фаз или о том, что в рассматриваемой фазе содержание катионов Cu^+ меньше определяемого стехиометрической формулой $\text{LiCu}^+\text{Cu}^{2+}\text{O}_2$. Микроскопические и рентгенографические исследования указывают на присутствие в кристаллах включений других фаз (главным образом Li_2CuO_2 и LiCu_3O_3), однако их общее содержание не превышало 5%, что затрудняет объяснение уменьшения роста массы при разложении фазы примесными фазами.

Из анализа данных о размерах ионных радиусов лития и меди [8], а также характерных для них координаций в кристаллической решетке наблюдаемый дефицит катионов Cu^+ можно объяснить тем, что часть катионов меди в позиции $\text{Cu}1$ находится в состоянии Cu^{2+} . Замещение Cu^+ катионами Li^+ представляется маловероятным из-за несвойственной Li^+ гантелеобразной координации. О возможности замещения части атомов лития атомами меди указывалось ранее в [4,6] на основе рентгенографических и магнитных исследований. Отметим также, что частичное замещение Cu^{2+} катионами Li^+ в их позициях было установлено ранее в фазах $\text{LiCu}_3\text{O}_3 = (\text{Li}_{0.8}\text{Cu}_{1.2}^+)\text{Cu}^+(\text{Cu}_{0.8}^{2+}\text{Li}_{0.2}^+)\text{O}_3$ [1] и $(\text{La, Sr})_2(\text{Cu, Li})\text{O}_y$ [9–11]. Вероятной причиной повышенного содержания антиструктурных дефектов Cu_{Li} и Li_{Cu} является, по всей видимости, необходимость закаливания кристаллов с $\sim 900^\circ\text{C}$ до комнатной температуры при их получении, обусловленная распадом фазы при медленном охлаждении.

С учетом изложенного выше скорректированная структурная химическая формула фазы приобретает вид $(\text{Li}_{1-u}^+\text{Cu}_u^{2+})(\text{Cu}_{1-v}^+\text{Cu}_v^{2+})(\text{Cu}_{1-t}^{2+}\text{Li}_t^+)\text{O}_{2+\delta}$. Условия электронейтральности кристалла определяют параметр δ равным $\delta = (u + v - t)/2$. Имеющихся данных недостаточно для независимого определения величин u , v и t , эти параметры, характеризующие структуру фазы, нуждаются в дальнейшем уточнении.

Измерения дифференциальной термоэдс кристаллов LiCu_2O_2 показали p -тип проводимости. Их коэффициент термоэдс в области $130\text{--}300 \text{ K}$ положителен, его величина плавно растет с ростом температуры от $+0.15 \text{ mV/K}$ при 130 K до $+0.42 \text{ mV/K}$ при 300 K . Поэтому можно заключить, что акцепторные замещения ($\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$) в фазе преобладают над донорными ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). С учетом данных об измеренной плотности кристаллов вероятный валовый состав фазы может иметь вид $\text{Li}_{1.15}\text{Cu}_{1.85}\text{O}_{2+\delta}$.

Изменения массы кристаллов в области стабильности фазы LiCu_2O_2 ($890\text{--}1050^\circ\text{C}$) не превышали $\pm 1 \text{ mg}$. Отсюда следует, что возможные изменения с температурой кислородного индекса $\Delta\delta$ в $\text{LiCu}_2\text{O}_{2+\delta}$ не превышают 0.01 . Таким образом, заметных изменений содержания кислорода в рассматриваемой фазе с температурой, подобных наблюдаемым в ВТСП фазе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [12], не фиксируется.

2. Электрофизические исследования

2.1. Экспериментальная часть. В электрической цепи используемого для измерений электрофизических свойств стэнда были последовательно соединены источники постоянного U_0 и переменного U_{\sim} напряжения, нагрузочное сопротивление R_n ($5.26 \text{ k}\Omega$) и исследуемый образец (рис. 1). При дискретном наборе

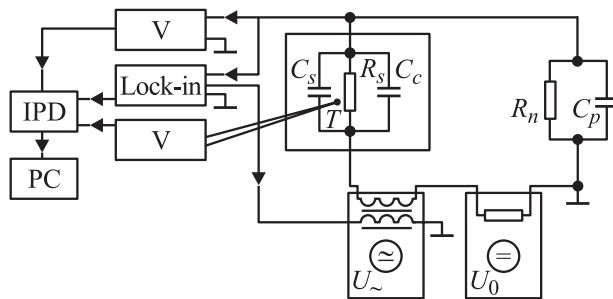


Рис. 1. Электрическая схема, используемая для измерений электрических характеристик кристаллов: V — универсальный цифровой вольтметр ШЦ-300, Lock-in — фазочувствительный нановольтметр PAR-124a, U_{\sim} — источник переменного напряжения, U_0 — источник постоянного напряжения Б-32, IPD — интерфейс физических приборов, PC — персональный компьютер, T — термопара, R_s и C_s — эквивалентные сопротивление и емкость образца, C_c — емкость измерительной ячейки без образца (8.0 pF), R_n — нагрузочное сопротивление ($5.26 \text{ k}\Omega$), C_p — паразитные емкости (проводов и т.д.).

напряжений U_0 ($0 < U_0 < 250 \text{ V}$) и фиксированных частоте и амплитуде переменного напряжения (1.74 kHz , $U_{\sim} = 100 \text{ mV}$) на нагрузочном сопротивлении одновременно измеряли напряжение постоянного тока цифровым вольтметром Щ-300 и напряжение переменного тока поляризации I_p (сдвинутого по фазе на 90°) фазочувствительным нановольтметром PAR-2101. Полученные данные использовали для расчета статического удельного сопротивления ρ_{dc} и диэлектрической проницаемости ϵ образцов при разных температурах и смещающих напряжениях. Измерения сопротивления на переменном токе $\rho(T, \omega)$ проведены с помощью моста переменного тока P5083 в диапазоне $0.1\text{--}100 \text{ kHz}$. Изучение ВАХ выполнено на постоянном токе в области $50\text{--}300 \text{ K}$.

При изучении температурных зависимостей электрофизических свойств в области $10\text{--}300 \text{ K}$ использовали транспортный гелиевый дюар с криостат-вставкой, в которой образец прижимался к холодопроводу, его температура измерялась Au–Au + Fe термонпарой.

Измерения проводили на монокристалле LiCu_2O_2 размером $4.0 \times 2.0 \times 1.8 \text{ mm}$, его боковые поверхности $4.0 \times 2.0 \text{ mm}$ и $4.0 \times 1.8 \text{ mm}$ совпадали соответственно с кристаллографическими плоскостями (001) и (220), ось c кристалла направлена вдоль ребра длиной 1.8 mm . Измерительное поле прикладывалось вдоль оси c или перпендикулярно плоскости (220) (и оси c). Для получения низкоомных электрических контактов с образцом на базисные плоскости пластины были нанесены электроды либо втиранием In–Ga эвтектики, либо путем вжигания серебряной пасты. Результаты, полученные с использованием этих электродов, мало отличались друг от друга. Установлено также, что результаты резистивных измерений, выполненных двух- и четырех-зондовыми методами, практически совпадают. Отсюда следует, что контакты кристалла с электродами имели сопротивление, значительно меньшее объемного сопротивления кристаллов.

2.2. Температурные зависимости электросопротивления. Значения статического удельного сопротивления образцов, измеренного двух- или четырехзондовым методом при комнатной температуре и при напряженностях смещения, не превышающих нескольких V/cm , составляли по порядку величины ~ 1000 и $\sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$ вдоль оси c ($\rho_{\parallel c}$) и в ортогональной к ней плоскости ($\rho_{\perp c}$) соответственно (рис. 2 и 3). С понижением температуры наблюдается экспоненциальный рост ρ , что характеризует кристаллы LiCu_2O_2 как полупроводниковые. Значения $\rho_{\parallel c}$ при 100 K достигали величины 10^7 и резко возрастали до 10^{12} около 20 K . В соответствии со слоистым характером кристаллической структуры LiCu_2O_2 заметна анизотропия их проводимости: в направлении, перпендикулярном слоям (вдоль оси c), величина проводимости на 1–2 порядка ниже проводимости в плоскостях, параллельных слоям (рис. 3).

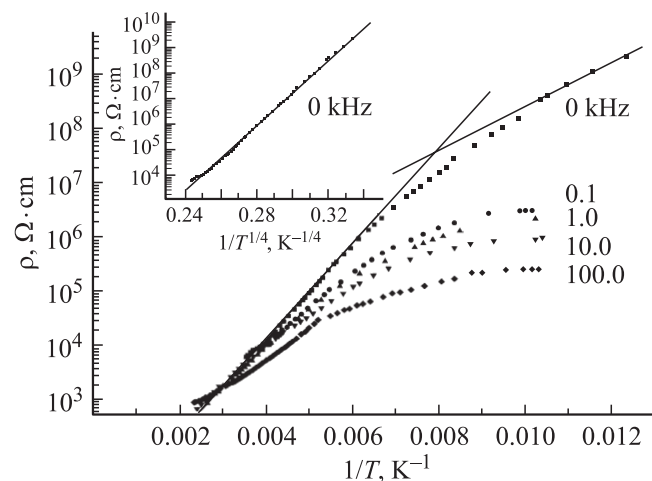


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления ρ кристаллов LiCu_2O_2 вдоль оси c на постоянном токе и на переменном токе на частотах $0.1, 1.0, 10.0$ и 100.0 kHz в координатах $\lg \rho - 1/T$ (на вставке представлена температурная зависимость сопротивления в моттовских координатах — $\lg \rho - 1/T^{1/4}$).

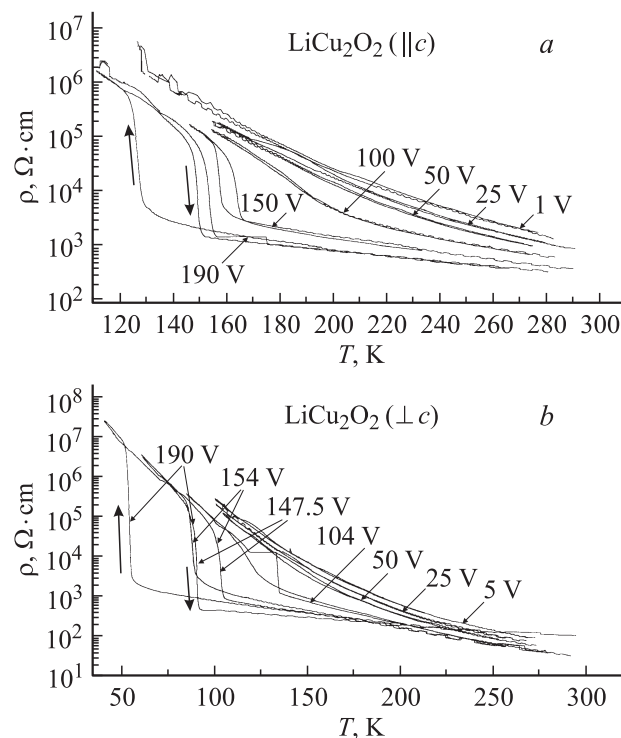


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления ρ_{dc} кристаллов LiCu_2O_2 , измеренные вдоль (a) и перпендикулярно (b) их оси c на постоянном токе при различных смещающих электрических напряжениях U (указаны у кривых).

Измеренные температурные зависимости статического и динамического удельного электрического сопротивления кристалла вдоль оси c представлены на рис. 1 в типичных для полупроводников координатах $\lg \rho - 1/T$. На

клон кривой $d(\lg \rho)/d(1/T)$ уменьшается с понижением температуры, что указывает на постепенное уменьшение дифференциальной энергии активации процесса переноса заряда от 0.17 eV в области температур 180–290 К до 0.08 eV в области 80–100 К (для статической кривой). Увеличение частоты измерительного поля до 100 kHz вызывает заметное уменьшение сопротивления в области 80–250 К. При температурах ниже 80 К измерения затрудняются из-за очень резкого роста ρ .

Плавное изменение наклона кривой $\rho(T)$ в координатах $\lg \rho - 1/T$, а также заметная зависимость проводимости от частоты измерительного поля в низкочастотном диапазоне являются характерными признаками прыжковой проводимости по локализованным электронным состояниям, наблюдаемой во многих сложных оксидах переходных металлов, в том числе и меди [9,13–23]. Модель прыжковой проводимости [13] предсказывает заметные отклонения от линейности сопротивления в координатах $\lg(\rho_{dc}) - 1/T$ при температурах ниже $T_x \approx \Theta_D/2$, где Θ_D — температура Дебая, составляющая для LiCu_2O_2 величину 400 К [7]. В этой модели считается, что при температурах выше дебаевской зарядовый транспорт осуществляется термоактивацией носителей в результате многофононных неупругих столкновительных процессов. В области низких температур ($T < \Theta_D/2$) преобладает прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка (модель Мотта), приводящий к температурной зависимости вида $\rho = A \exp\{(T_0/T)^{1/(1+d)}\}$, где $d = 3$ для трехмерной и $d = 2$ для двухмерной систем.

Как видно из рис. 1, экспериментальные точки на температурной зависимости удельного сопротивления LiCu_2O_2 в области 80–260 К в координатах Мотта $\lg \rho_{dc} - (1/T)^{1/(1+d)}$ при $d = 3$ в пределах точности ложатся на прямую линию с угловым наклоном $T_0^{1/4} = (4.6 \cdot 10^8 \text{ К})^{1/4}$.

Согласно моделям прыжковой проводимости динамическая проводимость является температурно-частотно зависимой величиной со степенным характером зависимости от частоты — $\sigma_{ac}(T, \omega) = \sigma(T, \omega) - \sigma_{dc}(T) = A(T)\omega^s$ [13,16]. Частотные зависимости проводимости σ_{ac} кристаллов LiCu_2O_2 вдоль оси c в области 100–167 К в координатах $\lg \sigma_{ac}(\lg f)$ имеют вид плавных кривых с увеличивающимся с ростом частоты наклоном, что соответствует росту s с частотой. Оценочные значения показателя степени s , полученные из этих кривых при 100 К, составляют $s \sim 0.2$ в области 0.1–1.0 kHz и $s \sim 0.6$ в области 10.0–100.0 kHz. С ростом температуры выше 260 К 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.

2.3. Вольт-амперные характеристики. Измерения ВАХ проведены при прямом (с увеличением

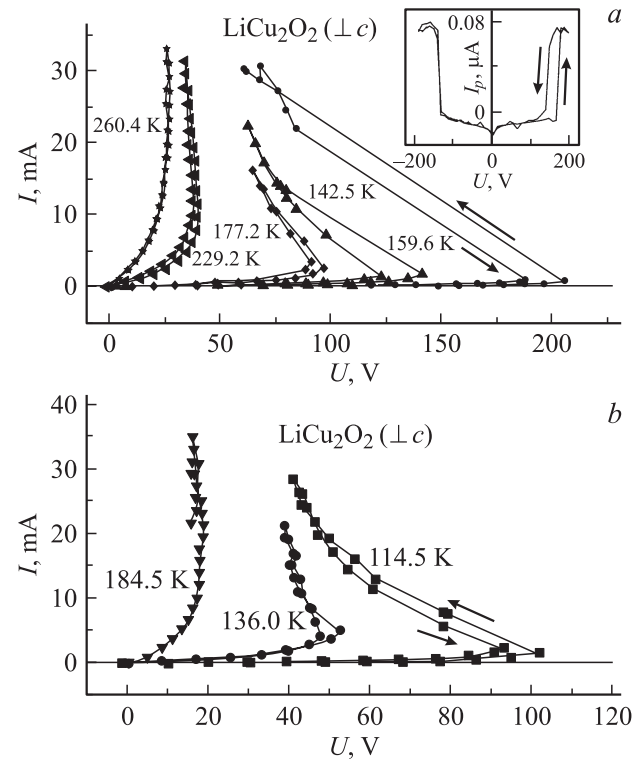


Рис. 4. ВАХ, измеренные вдоль (а) и перпендикулярно (б) оси c кристаллов LiCu_2O_2 (цифры у кривых указывают температуру подложки кристалла, при которой проведены измерения). На вставке приведена зависимость тока поляризации от смещающего напряжения вдоль оси c при 144 К.

прикладываемого постоянного напряжения) и обратном (с уменьшением напряжения) ходе с приложением поля вдоль и перпендикулярно оси c при фиксированных температурах в интервале 50–300 К (рис. 4). Одновременно с ВАХ проводились измерения полевых зависимостей тока поляризации $I_p(U)$ через кристалл. Эти характеристики имеют сугубо нелинейный характер.

С понижением температуры омический участок ВАХ смещается в область более низких токов и более высоких напряжений. При этом кривые с насыщением при так называемом критическом напряжении U_c , при котором касательная к ВАХ параллельна токовой оси, переходят в S-образные кривые с участком отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС). При превышении напряжения U_c на ВАХ происходят скачкообразные увеличение тока и уменьшение напряжения вдоль нагрузочной характеристики ($I = (U_0 - U)/R_n$). Сразу после перехода наблюдается резкий перегрев образца на (1.5–2.0) К из-за выделения джоулевого тепла, а при обратном переходе, наоборот, охлаждение. Измерения дифференциальной термопарой перегрева кристалла выделяющимся джоулевым теплом в процессе измерения ВАХ показали, что повышение температуры кристалла относительно подложки в области всех рассматриваемых полей и температур не превышало 3 К.

S-образные характеристики обратимы, однако при обратном ходе, измеренном после первого прямого хода, критическое напряжение несколько меньше, чем при прямом ходе ($U_{c2} < U_{c1}$). Установлено, что при повторных измерениях без отогрева кристалла независимо от направления приложенного электрического поля к образцу ВАХ не имеют полевого гистерезиса. После отогрева кристалла и повторного охлаждения при первом измерении опять наблюдается гистерезис. С точностью до полевого гистерезиса при первом измерении ВАХ симметрична по отношению к полярности приложенного статического напряжения при неизменной температуре. Полевой гистерезис тока поляризации $I_p(U)$ имеет аналогичные особенности (рис. 4).

Для критической напряженности электрического поля $E_c = U_c/d$ (V/cm) при направлении поля вдоль оси c имеет место эмпирическая зависимость $\lg E_{c\parallel c} = A - BT$, где $A = 3.97$ и $B = 6.96E - 3$. $E_{c\parallel c}$ вдоль оси c , как видно из рис. 4, превышает значения $E_{c\perp c}$ в перпендикулярном оси c направлении при одинаковой температуре примерно в 5 раз.

При увеличении напряжения смещения в области полей E_c наблюдается скачкообразное увеличение тока поляризации, при уменьшении смещающего поля ток поляризации обратимо уменьшается до исходных значений. Кривые зависимостей тока поляризации от смещающего статического напряжения (рис. 4) напоминают сегнетоэлектрические гистерезисные кривые зависимости поляризации от приложенного напряжения, если в качестве смещения принимать полное постоянное напряжение на источнике.

2.4. Влияние электрического поля на электросопротивление. Повышение напряжения постоянного смещающего поля вызывает рост проводимости кристаллов LiCu_2O_2 (рис. 3). Начиная с напряжения $U \approx 50$ В, на кривых $\rho_{\perp c}(T)$ возникают изломы, переходящие при дальнейшем росте поля в резкие скачки понижения сопротивления, при этом температура скачков смещается в область низких температур, их относительная величина достигает $R_{\max}/R_{\min} \sim 10^4$ (при 200 В и $T \sim 80$ К). При уменьшении поля кристалл возвращается в исходное высокоомное состояние. При отогреве образца скачки сопротивления происходят при более высоких температурах, чем при охлаждении. Этот температурный гистерезис увеличивается с напряжением смещения и достигает значений более 30 К при $U = 190$ В (рис. 3).

Отмеченные общие закономерности более выражены для измерений проводимости в перпендикулярном оси c направлении. В этом направлении скачки сопротивления происходят при более низких температурах (рис. 3, *b*). Следует также отметить тенденцию, что все кривые, измеренные при разных напряжениях смещения, ниже температур аномальных скачков сходятся к кривой проводимости, измеренной при малых напряжениях. Вызываемые электрическим полем изломы и скачки на

зависимостях $\rho(T)$ связаны, очевидно, с проявлением S-образного типа ВАХ кристаллов.

2.5. Влияние электрического поля на диэлектрическую проницаемость. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ кристалла при разных напряжениях смещения (рис. 5) были рассчитаны из температурных зависимостей токов поляризации $I_p(T)$. Аналитические выражения для расчета ε , полученные в результате расчета электрической цепи (рис. 1), были проверены и откалиброваны на модельном эксперименте с кристаллами BaTiO_3 .

Положительные значения тока поляризации соответствуют случаю, когда емкостное сопротивление образца зашунтировано его омическим сопротивлением; в точке максимума на кривой $I_p(T)$ сопротивление образца сравнивается с сопротивлением нагрузки 5.26 к Ω . Отрицательные значения I_p возникают в области низких температур, когда из-за сильного возрастания сопротивления образца сильнее проявляются его емкостные (диэлектрические) свойства.

Диэлектрическая проницаемость проявляет сильную температурную и полевою зависимости (рис. 5). При низких напряжениях смещения (< 10 В) зависимость $\varepsilon(T)$ представляет собой монотонно возрастающую с температурой кривую. Увеличение напряжения смеще-

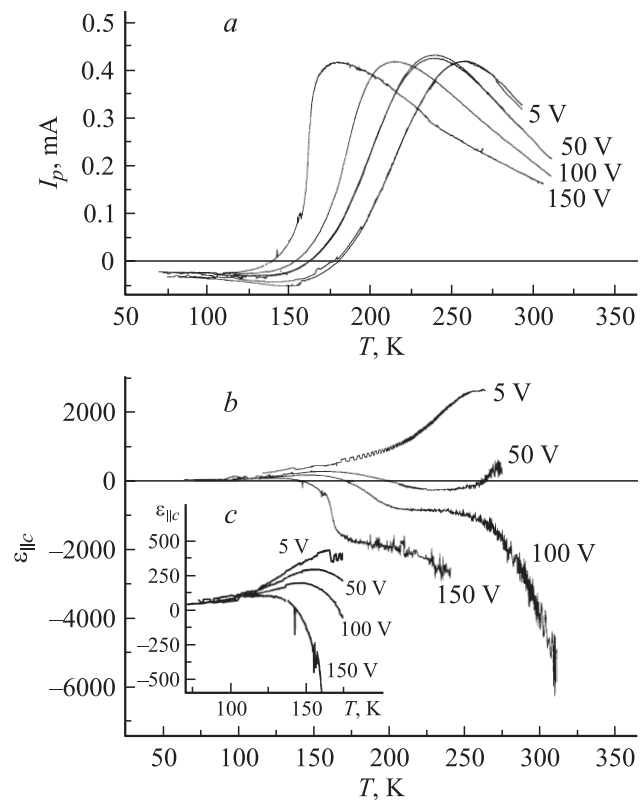


Рис. 5. Температурные зависимости: *a* — токов поляризации $I_p(T)$ при разных смещающих напряжениях (указаны у кривых); *b, c* — диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\parallel c}(T)$, рассчитанной из зависимостей $I_p(T)$. Измерения вдоль оси c кристаллов LiCu_2O_2 на частоте 1.74 kHz.

ния вызывает сдвиг высокотемпературной части диэлектрической проницаемости в сторону отрицательных значений, в результате чего кривые $\varepsilon(T)$ становятся немонотонными. С ростом напряжения смещения на кривых $\varepsilon(T)$ вначале появляются перегибы с плавным переходом от увеличения с температурой величины ε к ее уменьшению, эти перегибы при дальнейшем росте напряжения трансформируются в скачкообразные смещения ε в область отрицательных значений. По положению на температурной шкале и величинам напряжений смещения указанные перегибы и скачки на зависимостях $\varepsilon(T)$ соответствуют перегибам и скачкам на зависимостях $\rho(T)$, а также появлению выраженных нелинейностей на ВАХ.

Рост диэлектрической проницаемости с температурой при низких напряжениях смещения вызван, очевидно, термоактивационным увеличением числа электронных носителей заряда, сопровождающихся ростом проводимости кристаллов. При охлаждении кристалла до 4.2 К для всех напряжений смещения величина ε стремится к $\varepsilon \approx 40$, что, очевидно, соответствует решеточному вкладу в диэлектрическую проницаемость, так как при низких температурах вклад от электронных носителей заряда в данных кристаллах вымораживается.

Отрицательные значения ε , измеряемые на кристаллах в области критических и более высоких напряжений $U \gtrsim U_c$, являются, по всей видимости, результатом проявления индуктивной реакции кристалла с электродами в этой области смещений [24–26]. Известно [26], что необходимым условием возникновения ОДС является наличие внутренней положительной обратной связи по току, охватывающей не менее двух источников изменения проводимости. Поскольку обратная связь не может осуществляться мгновенно, в таких системах ток отстает от напряжения по фазе на угол $180 > \varphi > 90^\circ$, что определяет их индуктивный характер реактивности. Объектами, охваченными внутренней обратной связью, являются физические явления и механизмы, приводящие к изменению проводимости в кристаллах.

3. Обсуждение результатов

Из результатов измерений следует, что по величине удельного электрического сопротивления и его температурной зависимости, по знаку термоэдс кристаллы фазы LiCu_2O_2 являются полупроводниками p -типа. Установленное преобладание в кристаллах прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка в области 80–260 К указывает на наличие некой разупорядоченности их структуры, вызывающей локализацию электронных состояний около уровня Ферми. Выяснение природы этой разупорядоченности имеет важное значение для интерпретации свойств кристаллов.

Основываясь на структурных данных по близким в кристаллохимическом отношении кристаллам фаз LiCu_2O_2 , LiCu_3O_3 , $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$,

$\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ [1,2,9–11,24–26], а также на наших данных ТГА, можно указать следующие возможные причины появления неупорядоченности в кристаллах:

а) высокое содержание в структуре фазы антиструктурных дефектов, обусловленных взаимными частичными замещениями в ней катионов Li^+ , Cu^+ и Cu^{2+} в их структурных позициях;

б) наличие в кристаллах микровключений других фаз, например микрородышей фаз LiCu_3O_3 , Li_2CuO_2 , возникающих при распаде LiCu_2O_2 в процессе ее охлаждения при переходе в метастабильную область, или примесных фаз типа LiCuO [7], почти регулярно распределенных внутри кристаллов LiCu_2O_2 ;

в) возникновение в Cu-O -цепочках кристаллов зарядово-упорядоченных состояний типа волн зарядовой плотности (ВЗП);

г) структурные дефекты, вызванные микродвойникованием кристаллов;

д) вариации валентного состояния меди, сопровождающиеся изменением содержания атомов кислорода.

Наиболее вероятной причиной представляется перераспределение катионов Li^+ , Cu^+ и Cu^{2+} по позициям кристаллической решетки с возникновением композиционной неупорядоченности, отражаемой формулой $(\text{Li}_{1-u}^+ \text{Cu}_u^{2+})(\text{Cu}_{1-v}^+ \text{Cu}_v^{2+})(\text{Cu}_{1-t}^{2+} \text{Li}_t^+) \text{O}_{2+\delta}$. В пользу этого заключения свидетельствуют данные ТГА и кристаллохимического анализа, а также анализ условий образования кристаллов. К перераспределению катионов Li^+ и Cu^{2+} в структурных позициях приводит и начало распада фазы с образованием фазы LiCu_3O_3 , в которой указанные катионы, согласно данным рентгеноструктурного анализа [1], распределены по позициям статистически.

Нельзя исключить, однако, и другие указанные выше возможные причины появления разупорядоченности в кристаллах LiCu_2O_2 . На возможную связь локализации зарядов с образованием ВЗП указывают данные по близкой в кристаллохимическом отношении фазе $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{21}$, в которой прыжковая проводимость, локализация электронных состояний и нелинейность связываются с ВЗП [27–29].

Характеристическая температура в формуле Мотта T_0 при $d = 3$ определяется как $2.1^4 \alpha^3 / k_B N(E_F)$, где $1/\alpha$ — радиус локализации волновой функции, k_B — постоянная Больцмана, $N(E_F)$ — плотность электронных состояний на единицу объема и на единицу энергии на уровне Ферми [13]. Для LiCu_2O_2 величина $T_0 = 4.6 \cdot 10^8$ К попадает в верхний диапазон значений, приводимых для разупорядоченных полупроводников [9,13–23], что указывает либо на низкие значения радиуса локализации ($1/\alpha$), либо на низкую плотность состояний $N(E_F)$. Количественные оценки $1/\alpha$, $N(E_F)$ и других важных для интерпретации механизмов переноса заряда параметров затрудняются неопределенностью природы неупорядоченности в кристаллах.

Получение таких данных, например путем уточнения структуры методами рентгено- или нейтроноструктурного анализа, является актуальной задачей. Ее решение

должно способствовать выяснению механизмов переноса зарядов в рассматриваемой фазе и служить основой целенаправленного модифицирования свойств фазы путем изменений условий ее синтеза, введения различных добавок и т.д. При этом можно надеяться перевести кристаллы в сверхпроводящее состояние, которое, согласно теоретическим представлениям [29], является одним из возможных основных состояний спин-лестничных систем с четным числом цепочек в лестнице. Сравнительно недавно возможность реализации сверхпроводящего состояния в спин-лестничных системах была установлена на примере фазы $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [29].

Результаты изучения влияния электрического поля на свойства LiCu_2O_2 указывают, что эти кристаллы проявляют выраженные нелинейные электрические свойства, наиболее ярко проявляющиеся в их S -образных ВАХ с неустойчивой областью с ОДС.

Эффект электрического переключения из низкоомного в высокоомное состояние в полупроводниковых веществах без специально созданных в них неоднородностей типа p - n -переходов привлекает повышенный интерес после его выявления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) в 1968 г. [27]. К настоящему времени помимо ХСП типа $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{Si}_{12}$ подобный эффект выявлен у множества разнообразных систем, включающих низкоразмерные проводники типа органических комплексов с переносом заряда и халькогенидов типа NbSe_3 , монокристаллы V_2O_5 , TlMX_2 , $M = \text{In}, \text{Ga}$, $X = \text{Se}, \text{Te}$, легированные или облученные кристаллы Ge, AsGa и другие полупроводники [24–26,30–35]. В зависимости от поведения после снятия напряжения различают переключение с памятью, при котором низкоомное состояние после снятия поля сохраняется (бистабильное переключение), и пороговое переключение с возвратом в высокоомное состояние (моностабильное переключение). Пороговое переключение имеет, как правило, электронную природу, а переключение с памятью — термическую. Выполнено множество работ по изучению свойств эффекта переключения, развиты теоретические представления, объясняющие экспериментальные данные [24–26,30–36], однако полного понимания механизмов, приводящих к возникновению переключения, не достигнуто. Отметим, что большинство исследований S -образных ВАХ относится к ХСП, число работ по изучению этого эффекта на монокристаллах значительно меньше.

Имеются две основные группы процессов разного происхождения и характера, вызывающие возникновение S -образных ВАХ: а) чисто электронные процессы и б) электротермические процессы.

Электронные процессы не связаны непосредственно с увеличением температуры образца в области ОДС. При таких процессах ОДС и низкоомное состояние возникают из-за увеличения концентрации неравновесных электронов и/или их подвижности. Это может быть вызвано разными механизмами, такими как эффекты туннелирования, результаты инжекции зарядов

с электродов, токов, ограниченных пространственными зарядами, и т.д. Так, для халькогенидов типа NbSe_3 нелинейность связывается с депиннингом ВЗП и их скользянием под действием электрического поля.

Электротермические процессы играют определяющую роль в возникновении электрической неустойчивости при высокой рассеиваемой энергии в образце. Предполагается, что небольшие локальные отклонения от однородного распределения дефектов вызывают увеличение плотности тока в этих областях, сопровождающееся обычно образованием тонких каналов (шнуров) с высокой плотностью тока, увеличением диссипации джоулевой энергии и разогревом образца. С ростом температуры увеличивается проводимость и соответственно протекающий ток и т.д. Стационарное состояние в таком проводящем канале достигается, когда выделяемая теплота сравнивается с тепловыми потерями. Таким образом, появление ОДС, вызванное электротермическими процессами, должно сопровождаться заметным увеличением температуры образца в области ОДС. Из множества возможных механизмов, ответственных за появление электротермических процессов, наиболее значимым является ударная ионизация.

В случае кристаллов LiCu_2O_2 экспериментальные данные показывают, что в процессе порогового переключения при измерениях S -образных ВАХ увеличение температуры кристалла относительно подложки не превышает 3 К. Вызванный таким невысоким перегревом рост проводимости не может, очевидно, обеспечить условия возникновения ОДС. Важное значение имеет при этом, по-видимому, то, что переключение происходит в области прыжковой проводимости, со свойственной ей низкой подвижностью, минимизирующей джоулевый разогрев.

Можно отметить, что по форме и основным характеристикам наблюдаемые на кристаллах LiCu_2O_2 S -образные ВАХ ближе всего соответствуют данным, полученным на ХСП и кристаллах TlMX_2 , V_2O_5 . Главной общей структурной особенностью этих веществ является наличие в них выделенных квазиодномерных металлических цепочек ($-M-X-$ — в TlMX_2 , $-\text{Te}-\text{Te}-$ — в ХСП). В случае ХСП установлена связь структурной перестройки цепочек с полевым переключением. Отсюда можно предположить, что и в кристаллах LiCu_2O_2 квазиодномерные $\text{Cu}-\text{O}$ -лестницы играют важную роль в формировании нелинейностей их электрических свойств. Существенное значение в возникновении нелинейностей ВАХ и переключении могут играть и локальные запорные слои, возникающие на границах микронеоднородностей, связанных с неупорядоченностью кристаллов.

Таким образом, в кристаллах фазы LiCu_2O_2 выявлена электрическая неустойчивость, проявляющаяся в S -образных ВАХ с участием отрицательного дифференциального сопротивления, в скачкообразных изменениях проводимости и диэлектрической проницаемости в области критических напряжений. В образовании наблюдаемого в кристаллах порогового переключения

электротермические процессы не играют важной роли, за их появление ответственны механизмы электронного происхождения. Конкретные механизмы, вызывающие пороговое переключение в кристаллах, и их связь с особенностями кристаллической структуры на данном этапе исследований пока не выяснены. Для их выявления необходимы дальнейшие исследования данных кристаллов.

Авторы благодарят Э.А. Тищенко и В.В. Сереневу за помощь в измерениях термоэдс и электросопротивления, за участие в обсуждении полученных результатов.

Список литературы

- [1] S.J. Hibble, J. Kohler, A. Simon, S. Paider. *J. Solid State Chem.* **88**, 534 (1990).
- [2] R. Berger, A. Meetsma, S. Smaalen, M. Sundberg. *J. Less-Common Metals* **175**, 119 (1991).
- [3] D.A. Zatsepin, V.R. Galakhov, M.A. Korotin, V.V. Fedorenko, E.Z. Kurmaev. *Phys. Rev. B* **57**, 4377 (1998).
- [4] F.C. Fritschij, H.B. Brom, R. Berger. *Solid State Commun.* **107**, 719 (1998).
- [5] А.М. Воротынов, А.И. Понкрац, Г.А. Петраковский, К.А. Саблина. *ЖЭТФ* **113**, 1866 (1998).
- [6] B. Roessli, U. Staub, A. Amato, D. Herlach, P. Pattison, K. Sablina, et al. *Physica B* **296**, 306 (2001).
- [7] S. Zvyagin, G. Gao, Y. Xin, S. McCall, T. Caldwell, W. Moulton, L.-C. Brunel, A. Angerhofer, J.E. Crow. *Phys. Rev. B* **66**, 06424 (2002).
- [8] R.G. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [9] M.A. Kastner, R.J. Birgeneau, C.J. Chen, J.M. Chiang, D.R. Gable, H.P. Jenssen, T. Junk, C.J. Peters, P.J. Picone, Tineke Thio, T.R. Turston, H.L. Tuler. *Phys. Rev. B* **17**, 111 (1988).
- [10] A.I. Rykov, H. Yasuoka, Y. Ueda. *Physica C* **247**, 327 (1995).
- [11] Y. Yoshinari, P.C. Hammel, J.A. Martindale, E. Moshopoulon, J.D. Thompson, J.L. Sarrao, Z. Fisk. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2069 (1996).
- [12] Н.М. Плакида. *Высокотемпературные сверхпроводники. Международная программа образования.* М. (1996). 288 с.
- [13] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах.* Мир, М. (1974). 472 с.
- [14] G.E. Pike. *Phys. Rev. B* **6**, 1572 (1972).
- [15] M.L. Knotek, M. Pollak. *Phys. Rev. B* **9**, 664 (1974).
- [16] A.R. Long. *Adv. Phys.* **31**, 553 (1982).
- [17] M. Oda, Y. Hidaka, M. Suzuki, Y. Enomoto, T. Murakami, K. Yamada, Y. Endoh. *Solid State Commun.* **67**, 257 (1988).
- [18] M. Aubin, R. Gagnon. *Solid State Commun.* **68**, 271 (1988).
- [19] B. Jayaram, P.C. Lanchester, M.T. Weller. *Physica C* **160**, 17 (1989).
- [20] A. Ghosh, D. Chakravorty. *J. Phys. Condens. Matter.* **2**, 649 (1990).
- [21] K.K. Som, B.K. Chaudhuri. *Phys. Rev. B* **41**, 1581 (1990).
- [22] G.A. Samara, W.F. Hammetter, E.L. Venturini. *Phys. Rev. B* **41**, 8974 (1990).
- [23] S. Mollah, K.K. Som, K. Bose, A.K. Chakravorty, B.K. Chaudhuri. *Phys. Rev. B* **46**, 11075 (1992).
- [24] X.C. Валеев, В.Б. Квасков. *Нелинейные металлооксидные полупроводники.* Энергоиздат, М. (1983). 160 с.
- [25] В.Б. Квасков. *Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью.* Энергоатомиздат, М. (1988). 128 с.
- [26] С.А. Горяинов, Ю.С. Тиходеев. *Физические модели полупроводниковых приборов с отрицательным сопротивлением.* Радио и связь, М. (1997). 276 с.
- [27] B. Goshrshunov, P. Haas, T. Room, M. Dressel, T. Vuletic, B. Korin-Hamzic, S. Tomic. *Phys. Rev. B* **66**, 060508(R) (2002).
- [28] A. Maeda, R. Inoue, H. Kitano, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida. *Phys. Rev. B* **67**, 115115 (2003).
- [29] E. Dagotto. *Rep. Prog. Phys.* **62**, 1525 (1999).
- [30] S.R. Ovshinsky. *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1450 (1968).
- [31] D. Adler, H.K. Henisch, N. Mott. *Rev. Mod. Phys.* **50**, 209 (1978).
- [32] S.V. Subramanian, H. Naik. *Proc. Indian Acad. Sci.* **96**, 499 (1986).
- [33] M.P. Halias, A.N. Anagnostopoulos, K. Kambas, J. Spyridelis. *Phys. Rev. B* **43**, 4135 (1991).
- [34] Ch. Rarakotsou, J.A. Kalomiros, M.P. Halias, A.N. Anagnostopoulos, J. Spyridelis. *Phys. Rev. B* **45**, 11627 (1992).
- [35] M.P. Halias, A.N. Anagnostopoulos. *Phys. Rev. B* **47**, 4261 (1993).
- [36] А.Ф. Волков, Ш.М. Коган. *УФН* **96**, 633 (1968).