



ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РФ  
Филиал Акционерного общества  
«Ордена Трудового Красного Знамени  
научно-исследовательский физико-химический  
институт имени Л.Я. Карпова»

Россия, 105064, Москва, пер. Обуха, дом 3-1/12, стр. 6  
Тел. (495) 917-32-57, факс (495) 917-24-90

Исх. № \_\_\_\_\_

На № \_\_\_\_\_

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_\_ г.

«УТВЕРЖДАЮ»



Заместитель директора по науке -  
руководитель филиала  
АО «НИФХИ им. Л. Я. Карпова»  
кандидат химических наук

Беданок А.Ю.

« 01 » 12 2015 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации – филиала АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» - на диссертационную работу Дау Ши Хьеу «Исследования особенностей зарядового транспорта и магнитных свойств низкоразмерного антиферромагнетика  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , связанных с его допированием», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - «Физика конденсированного состояния».

Диссертационная работа Дау Ши Хьеу «Исследования особенностей зарядового транспорта и магнитных свойств низкоразмерного антиферромагнетика  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , связанных с его допированием», посвящена изучению структуры, электропроводящих и магнитных свойств кристаллов купрата лития  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Кристаллы смешанно-валентного купрата лития  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  ( $\text{Li}^{1+}\text{Cu}^{1+}\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}_2$ ) вызывают интерес как модельные объекты для изучения особенностей свойств низкоразмерных антиферромагнетиков, проявляющих свойства мультиферроиков. Эти кристаллы проявляют также эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние при сравнительно низких критических напряжениях. Очевидно, что разработка технологий выращивания монокристаллов подобных веществ, изучение особенностей их структуры и функциональных свойств относятся к актуальным задачам физики конденсированного состояния.

Кристаллы купрата лития привлекают повышенный интерес исследователей, подтверждаемый ростом числа публикаций, начиная с 2000 г. При этом основные усилия были направлены на изучение магнитных свойств кристаллов, а изучению электрических свойств уделяли мало внимания. Данные о транспортных свойствах кристаллов купрата лития представлены в литературе весьма слабо, практически не было изучено влияние легирования кристаллов на их электрические и магнитные свойства. Особый интерес представляет также изучение влияния на свойства кристаллов изменяющегося содержания сверхстехиометрического кислорода.

Таким образом, тема рассматриваемой диссертации, посвященной исследованию особенностей зарядового транспорта и магнитных свойств низкоразмерного антиферромагнетика купрата лития  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , изучению влияния допирования кристаллов, является актуальной.

Диссертация Дау Ши Хьеу состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Материал диссертации изложен на 119 страницах, содержит 3 таблицы и 59 рисунков, список литературы из 99 наименований.

**Во введении** Дау Ши Хьеу обосновывает актуальность темы и выбор объектов исследований, формулирует основные цели и задачи работы, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту. В этой главе приведены сведения о личном вкладе автора, данные об апробации работы и список публикаций по теме работы.

**Первая глава** диссертации является обзорной. В данной главе приведены сведения о структуре и физических свойствах купрата лития  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и твердых растворов на его основе. Диссертантом представлен обзор литературы по теме исследования низкоразмерных электронно-коррелированных систем, в котором рассмотрены особенности структуры и физические свойства низкоразмерных купратов, структура которых характеризуется наличием связанных общими ребрами блоков  $\text{CuO}_4$  с зигзагообразными «лестничными» структурами (ladder system). Отмечено, что сильная связь носителей заряда в таких системах с магнитными, зарядовыми и решеточными степенями свободы приводит их к автолокализации с образованием поляронов и к прыжковому механизму транспорта. На основе анализа современных моделей механизмов прыжкового транспорта автором показано, что измерение низкотемпературных *dc*- и *ac*-проводимостей является эффективным инструментом для изучения электронной энергетической структуры вблизи уровня Ферми в исследуемых материалах. В выводах из литературного обзора сформулированы цели и задачи работы.

**Во второй главе** приведены данные об экспериментальных методиках, использованных при исследованиях в диссертационной работе. Описаны методики



выращивания монокристаллов раствор-расплавной кристаллизацией и бестигельной зонной плавкой с оптическим нагревом, приведены данные об использованных для определения фазового и химического состава синтезированных кристаллов методах рентгенофазового, рентгеноспектрального флуоресцентного и термогравиметрического анализов, лазерной масс-спектропии и метода поляризационной микроскопии для исследования морфологии поверхности кристаллов.

Приведено описание разработанной при участии автора установки для термической модификации структуры кристаллов в различных газовых атмосферах (кислородной и инертной) с помощью контролируемого метода отжига и закаливания образцов из зоны термической устойчивости фазы  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  в выше температуры структурного перехода порядок-беспорядок (993 K).

Исследования магнитных и электрофизических свойств кристаллов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и твердых растворов на его основе проведены с использованием SQUID магнитометра MPMS-XL-7 (Quantum Design Inc.) и измерителя иммитанса E7-20 в диапазоне частот 100 Гц – 100 кГц, а также на созданном при участии автора автоматизированном измерительном стенде для измерения *dc*- и *ac*-проводимостей в диапазоне температур 4.2 - 295 K.

**В третьей главе** приведены результаты выращивания монокристаллов купрата лития и твердых растворов на его основе, данные об их характеризации с использованием методов РФА, РСФА, ТГА и ЛМС и о результатах измерения электрофизических и магнитных свойств. В результате выполненного комплекса исследований Дау Ши Хьеу получены ценные в научном и прикладном отношении результаты, и по ним сделаны обоснованные выводы, достоверность которых обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов исследования.

Отметим полученные автором **новые научные результаты приоритетного характера**.

Построена уточненная фазовая диаграмма системы  $\text{Li}_2\text{CuO}_2 - \text{CuO}_2$  при синтезе на воздухе.

Определено влияние допирования и термического модифицирования на параметры элементарной ячейки купрата лития и перестройку его доменной двойниковой структуры. Установлено преимущественное сжатие решетки вдоль ромбической оси *c* в результате отжига и закаливания. Выявлено преобразование разориентированной микроскопической доменной структуры, наблюдаемой в поляризованном свете в плоскостях *ab*, в мезоскопическую в виде линейной решетки из светлых и темных полос, ориентированных параллельно одной из естественных граней кристалла. С использованием данных поляризационной микроскопии и рентгеноструктурного анализа показано, что доменная структура является двойниковой. При этом вытянутость доменов в плоскости *ab*

свидетельствует о том, что напряжения в решетке, возникающие на междоменных границах, ориентированы вдоль оси  $c$ .

Получены новые данные об особенностях температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$ , о влиянии на них термообработки и изменения состава кристаллов. Установлено, что внедрение и самоорганизация сверхстехиометрического кислорода  $O_\delta$ , наличие которого подтверждено методом ЛМС, способствуют возникновению в  $LiCu_2O_2$  при  $H \leq 10$  Э ниже  $T_C = 150$  К состояния слабого ферромагнетизма с ориентацией  $M \parallel c$ . Рост содержания  $O_\delta$  способствует увеличению магнитного момента и понижению  $T_C$ .

Впервые на недвойниковых кристаллах  $LiCu_2O_2$  диссертантом проведены измерения  $dc$ - и  $ac$ - проводимостей вдоль главных кристаллических осей в диапазоне температур 4.2 - 295 К, в интервале частот 100 Гц - 200 кГц. Показано, что кристалл является диэлектриком с выраженной анизотропией проводимости по главным осям как в базовой плоскости, так и вдоль ромбической оси  $c$ . Носители заряда  $p$ -типа с низкой подвижностью локализованы из-за структурных дефектов и сильной связи с кристаллической и магнитной подрешетками, приводящей к поляронному эффекту. Прыжковый механизм зарядового транспорта подтверждается активационной и моттовской температурными зависимостями  $dc$ -проводимости и степенной частотной зависимостью  $ac$ -проводимости.

Установлен при  $\sim 300$  К переход от термоактивационного механизма проводимости с прыжками по ближайшим соседям ( $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ ,  $E_a = 0,35 - 0,44$  эВ) к прыжковой проводимости по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям ( $\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T^{1/4})$ ,  $T_0 = 10^6 - 10^8$  К). Показано, что ниже 25 К проводимость снова изменяется по закону Аррениуса с  $E_a = 5 - 6$  мэВ с активацией носителей заряда через магнитную щель. На температурно-частотных зависимостях электропроводности  $\sigma(T, f)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan \delta(T, f)$  обнаружены максимумы, указывающие на наличие релаксационных процессов дебаевского типа, параметры которых соответствуют спиновым возбуждениям (магнонам) и продольным зарядовым флуктуациям (фазонам), осуществляемых прыжками малых связанных магнитных и решеточных поляронов. При этом энергии активации для релаксаций связанных малых магнитных поляронов вдоль осей  $a$  и  $b$  при  $T < 25$  К близки к обменным константам между вторыми магнитными моментами.

В диссертации показано, что введение катионов Ag и Zn определяет существенное изменение электрических свойств твердых растворов  $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$  и  $(Li_{1-x}Ag_x)Cu_2O$ . Так, электропроводность кристаллов с  $x > 0,05$  повышается на  $\sim 3$  порядка. Эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние проявляется в кристаллах с  $x < 0,05$ , а при  $x > 0,05$  и повышенной проводимости этот эффект отсутствует.

Показано, что отжиг кристаллов купрата лития на воздухе не изменяет содержания  $O_\delta$ , но вызывает его перераспределение в решетке, приводящее к сжатию решетки вдоль оси  $c$ ,



изменению типа доменной структуры, повышению проводимости на несколько порядков при сильном понижении ее анизотропии, изменению общего вида ее температурной зависимости и возникновению состояния слабого ферромагнетизма. Отжиг в потоке гелия изменяет содержание  $O_\delta$  в кристалле, способствуя понижению проводимости, увеличению структурного беспорядка и изменению параметров наблюдаемых в кристаллах релаксационных процессов.

**В заключительном разделе** автор обсуждает возможности использования разработанных методов допирования и контролируемой закалки в воздушной атмосфере для модифицирования подцелевой электронной структуры – формирования примесной зоны, заполнения ее носителями и понижения анизотропии.

Таким образом, **научная новизна** диссертационной работы Дау Ши Хьеу состоит в том, что в ней получены новые данные о фазовой диаграмме системы  $Li_2CuO_2-CuO_x$ , об условиях образования твердых растворов  $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$  и  $(Li_{1-x}Ag_x)Cu_2O_2$ , о пределах растворимости в них. Диссертантом получены новые данные о температурных зависимостях проводимости на постоянном и переменном токе, об анизотропии магнитных и электрических свойств кристаллов  $LiCu_2O_2$ , о нелинейных электрических свойствах кристаллов твердых растворов  $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$ ,  $(Li_{1-x}Ag_x)Cu_2O_2$ , о влиянии термообработки фазы LCO в воздушной и гелиевой атмосферах на структурные, транспортные и магнитные свойства. На основе полученных данных сделано заключение об особенностях зарядового транспорта в кристаллах  $LiCu_2O_2$  и твердых растворах  $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$ ,  $(Li_{1-x}Ag_x)Cu_2O_2$ .

**Практическая значимость** диссертационной работы Дау Ши Хьеу определяется полученными данными о проявлении в кристаллах  $LiCu_2O_2$  и твердых растворах на его основе эффекта порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние, представляющими интерес для создания варисторов. Полученные экспериментальные данные об особенностях структуры и физических свойств кристаллов  $LiCu_2O_2$  и твердых растворов  $Li(Cu_{1-x}Zn_x)_2O_2$ ,  $(Li_{1-x}Ag_x)Cu_2O_2$  важны для разработки на основе этих кристаллов активных элементов переключающих устройств, управляемых индуктивных элементов, релаксационных генераторов, для разработки новых материалов электронной техники. Эти данные должны также способствовать построению теоретических моделей низкоразмерного магнетизма, развитию научных основ синтеза материалов с заданными свойствами и могут быть использованы как справочный материал.

Результаты диссертации Дау Ши Хьеу представляют научный интерес для физического материаловедения и твердотельной электроники, могут быть рекомендованы для использования в ОАО «Элпа» (г. Москва, 124460, Зеленоград, Панфиловский просп., д.10), Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» (197376, г. Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, д. 5), ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (344090 г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42), Воронежском

государственном университете (394006 г. Воронеж, Университетская пл., д.1), Тверском государственном университете (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35), ГОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет» (394026, г. Воронеж, Московский пр., 14), Московском государственном университете информационных технологий, радиотехники и электроники МИРЭА (119454, г. Москва, пр. Вернадского, д.78), Институте физики металлов Уральского отделения РАН, (г. Екатеринбург, 620990, ул. С. Ковалевской, 18), ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51), Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого (195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29), АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» (105064, Москва, пер. Обуха, дом 3-1/12, стр. 6) и других организациях, в которых получают и исследуют новые материалы для электронной техники.

Высокая степень достоверности результатов диссертации обусловлена использованием современного оборудования и стандартизированных методов исследования магнитных, электрофизических свойств полученных кристаллов, согласованностью экспериментальных результатов исследований с фундаментальными положениями.

По содержанию и оформлению диссертации Дау Ши Хьеу можно сделать ряд замечаний.

1. На рис. 3.13 и 3.14 не указаны погрешности определения экспериментальных значений.

2. В разделе 3.3.2.2 автор не объясняет присутствие примеси атомов С, концентрация которых на порядок превышает концентрацию примеси Al (таблицы 3.2 и 3.3).

3. В разделе 3.5.2 автор не объяснил причин выбора температуры термообработки кристаллов (1113 К) и продолжительности каждой термообработки.

4. Практически все измерения магнитных и электрофизических свойств кристаллов выполнены при температурах ниже комнатной температуры. Измерения свойств в интервале температур выше комнатной могли бы расширить возможности их интерпретации.

5. В тексте диссертации много опечаток, встречаются стилистические неточности (стр. 24, 30 35, 37, 41, 52, 66, 70, 72, 76, 81, 82, 96, 97, 98, 99, 100, 106).

Сделанные замечания не подвергают сомнению принципиальные выводы работы и, не снижают хорошего впечатления о диссертационной работе Дау Ши Хьеу, которая в полном объеме удовлетворяет современным требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сделанные выводы отражают основное содержание диссертации, в них показана новизна и обоснованность результатов.

Автореферат диссертации Дау Ши Хьеу в полной мере отражает содержание и



выводы диссертационной работы, основные результаты которой опубликованы в статьях в рецензируемых журналах по списку ВАК РФ (4 статьи), в материалах всероссийских и международных конференций (3 статьи в сборниках трудов конференций), а также представлены на 5 всероссийских и международных конференциях.

Диссертация Дау Ши Хьеу соответствует паспорту научной специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»; формулам паспорта специальности - «теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств неорганических соединений, диэлектриков в твердом состоянии в зависимости от их химического состава, температуры и давления» (п. 1); «изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния (п. 3); «разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами (п. 6).

Диссертация Дау Ши Хьеу «Исследования особенностей зарядового транспорта и магнитных свойств низкоразмерного антиферромагнетика  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , связанных с его допированием» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой проведены исследования особенностей структуры, электрических и магнитных свойств кристаллов купрата лития и твердых растворов на его основе и которая по актуальности, достоверности, научной новизне и практической значимости отвечает критериям Положения о присуждении ученых степеней (п. 9 – п. 14), утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор **Дау Ши Хьеу** заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - «Физика конденсированного состояния».

Диссертационная работа Дау Ши Хьеу представлена и обсуждена на семинаре Лаборатории оксидных материалов АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» 30 ноября 2015 г. Отзыв на диссертацию Дау Ши Хьеу утвержден по результатам обсуждения на семинаре (протокол № 2 от 30 ноября 2015 г.).

Зав. лабораторией оксидных материалов  
филиала АО «Ордена Трудового Красного Знамени  
научно-исследовательский  
физико-химический институт  
имени Л.Я. Карпова»,  
доктор физ.-мат. наук, профессор

Екатерина Дмитриевна Политова

105064, г. Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6  
Телефон: (495)917-32-57  
E-mail: [politova@cc.nifhi.ac.ru](mailto:politova@cc.nifhi.ac.ru)

