

На правах рукописи



МАТАСОВ АНТОН ВЛАДИМИРОВИЧ

**ЭФФЕКТ ПОРОГОВОГО ПО ЭЛЕКТРИЧЕСКОМУ ПОЛЮ
ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ИЗ ВЫСОКООМНОГО В НИЗКООМНОЕ
СОСТОЯНИЕ В ОБРАЗЦАХ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ СО СТРУКТУРОЙ
ДЕЛАФОССИТА**

Специальность **1.3.11** – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в научно-исследовательском институте материалов твердотельной электроники ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

Научный руководитель: **Буш Александр Андреевич**
доктор технических наук, профессор, директор
научно-исследовательского института
материалов твердотельной электроники ФГБОУ
ВО «МИРЭА – Российский технологический
университет»

Официальные оппоненты: **Таланов Михаил Валерьевич**
доктор физико-математических наук, ведущий
научный сотрудник, ФГАОУ ВО «Московский
физико-технический институт (национальный
исследовательский университет)»

Орлов Валерий Георгиевич
кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник, ФГБУ
"Национальный исследовательский центр
"Курчатовский институт"

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Казанский (Приволжский)
федеральный университет"

Защита состоится «12» декабря 2025 г. в 14:00 на заседании диссертационного
совета 24.1.111.01 (Д 002.231.01) на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт радиотехники и электроники им. В.А.
Котельникова Российской академии наук по адресу: 125009, Москва, ул.
Моховая, д. 11, корп. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИРЭ им. В.А. Котельникова
РАН и на сайте <http://www.cplire.ru/rus/dissertations/Matasov/dissertation.pdf>.

Автореферат разослан “ ” _____ 2025 г

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.111.01 (Д002.231.01)
доктор физико-математических наук, доцент

Кузнецова
Ирен Евгеньевна

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Фаза со структурой делафоссита CuCrO_2 обладает весьма интересными с научной и прикладной точек зрения свойствами (полупроводниковыми, каталитическими, фото-, магнито-, термоэлектрическими и др.), поэтому она интенсивно исследуется последние десятилетия [1–23]. Одним из наиболее перспективных направлений возможных применений этой фазы является использование ее для создания прозрачного проводящего оксида с проводимостью p -типа [1–5]. Прозрачные проводящие оксиды (ППО) представляют собой особый класс материалов, для которых одновременно характерны высокие значения электропроводности и прозрачности в видимом диапазоне. На рынке прозрачной электроники в качестве таких материалов доминируют полупроводники n -типа In_2O_3 , ZnO , SnO_2 и т.п. Они используются в качестве электродов для фотоэлектрических элементов, активного слоя прозрачных тонкопленочных транзисторов, УФ-светодиодов, газовых датчиков и других прозрачных электронных устройств [1]. Несмотря на достаточное наличие коммерчески успешных фаз ППО n -типа, подходящий аналог с проводимостью p -типа, необходимый для создания p – n -переходов, на данный момент отсутствует [2]. Разработка таких материалов позволила бы создавать приборы прозрачной электроники нового поколения, способствуя изготовлению полностью прозрачных активных устройств, основанных на p – n -переходах, комплементарных транзисторах [3]. Было исследовано большое количество материалов в качестве возможных ППО p -типа [4], однако они демонстрируют либо низкую проводимость, либо низкую прозрачность. Одним из наиболее перспективных соединений для применения в качестве ППО p -типа является фаза со структурой делафоссита CuCrO_2 с наилучшими зарегистрированными на данный момент значениями электропроводности $278 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре и с пропусканием 69% в видимом диапазоне [5].

Тем не менее, стоит отметить ряд важных вопросов, касающихся данных о величине запрещенной зоны [4], диэлектрических свойствах [6], нелинейности электропроводности, остающейся слабо или совсем не изученными, приводимые в литературе данные по этим вопросам во многих случаях противоречивы. Остаются до конца не решенными вопросы, связанные с внутренними дефектами, которые определяют концентрацию основных носителей заряда, механизм электропроводности. Таким образом, *актуальность исследования* настоящего диссертационного исследования определяется необходимостью изучения нелинейных свойств электропроводности, полупроводниковых и диэлектрических свойств фазы CuCrO_2 и твердых растворов на ее основе $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$. Такие исследования будут способствовать развитию физики конденсированного состояния, раскрытию особенностей механизмов, определяющих диэлектрические и проводящие свойства рассматриваемых фаз, созданию научных основ синтеза новых материалов с заданными физическими свойствами, получению новых материалов, перспективных для применений в электронной технике.

Исследования по диссертационной работе проводились в рамках проектов № FSFZ-2023-0005 и № FSFZ-2022-0007 по тематике «Новые материалы и новые физические эффекты для создания перспективных устройств электронной компонентной базы» и «Разработка полифункциональных пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрических материалов для новых перспективных устройств электронной техники», выполняемых в рамках Госзаданий Минобрнауки РФ высшим учебным заведениям в сфере научной деятельности.

Цель работы – получение керамических и монокристаллических образцов фазы CuCrO_2 со структурой делафоссита, керамических образцов твердых растворов на ее основе $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, изучение их кристаллической структуры, полупроводниковых, диэлектрических и нелинейных электрических свойств.

Задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной в работе цели:

1. Определение режимов синтеза, получение керамических и монокристаллических образцов CuCrO_2 , керамических образцов твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, изучение термической устойчивости и фазовых переходов CuCrO_2 методами дериватографического анализа и мессбауэровской спектроскопии.

2. Изучение особенностей атомно-кристаллической структуры монокристаллов CuCrO_2 методом рентгеноструктурного анализа, кристаллической структуры и микроструктуры керамических образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии; определение стехиометрии фаз в синтезированных образцах методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и оже-спектроскопии.

3. Изучение диэлектрических, полупроводниковых и нелинейных электрических свойств полученных фаз, влияние на них химического состава, метода синтеза.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые:

1. В результате выполненного рентгеноструктурного анализа монокристаллов уточнены параметры кристаллической структуры ромбоэдрической модификации фазы CuCrO_2 при 293 К. Определена заселенность позиций Cu, Cr, O, разностная электронная плотность. Получены структурные данные для $3R\text{-CuCrO}_2$ при $T=120$ К.

2. Обнаружен эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние в керамических и монокристаллических образцах $3R\text{-CuCrO}_2$. Это переключение проявляется в виде выраженных скачков электросопротивления, значительной нелинейности электропроводимости и S-образных вольт-амперных характеристик (ВАХ). Наблюдаемые особенности электропроводящих свойств впервые качественно объясняются поляронным состоянием носителей заряда в изучаемых фазах и переходом поляронов под действием температуры и внешнего электрического поля в квазисвободное состояние.

3. Установлено что: диэлектрические свойства керамических и монокристаллических образцов CuCrO_2 проявляют диэлектрическую релаксацию в области 180-250 К; при понижении температуры в области ~200 К происходит переход от активационного механизма проводимости к прыжковому по локализованным состояниям около уровня Ферми.

4. Установлено, что при высокотемпературном твердофазном синтезе керамических образцов в системе $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ образуется неограниченный ряд твердых растворов со структурой ромбоэдрического делафоссита. Получены новые данные о влиянии химического состава таких твердых растворов на их структурные и электропроводящие свойства. Установлено, что изменение состава твердых растворов не оказывает выраженного влияния на эффект переключения сопротивления.

Научная и практическая значимость работы

Полученные экспериментальные результаты диссертационной работы по изучению физико-химических процессов, определяющих нелинейные свойства проводимости керамических $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ и монокристаллических образцов CuCrO_2 имеют научную и практическую значимость, а результаты исследования их структурных и электрофизических характеристик, позволяют получать фазы с характеристиками, которые перспективны для создания приборов прозрачной электроники нового поколения. Сравнительно низкие величины критического напряжения переключения делают полученные фазы перспективными для применений их в качестве активных элементов переключающих устройств, индуктивных элементов, управляемых электрическим полем, релаксационных генераторов и др.

Результаты диссертационной работы представляют интерес для развития научных основ синтеза ППО р-типа с заданными свойствами, а также в качестве справочного материала, который может использоваться при разработке новых материалов электронной техники. Результаты работы используются в учебном процессе НИУ "МЭИ" при чтении курса лекций «Основы технологии материалов электронной техники».

Полученные и охарактеризованные в процессе выполнения работы керамические $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ и монокристаллические образцы CuCrO_2 использовались при проведении фундаментальных научных и прикладных исследований в ряде ведущих научных и научно-производственных организаций страны: РТУ МИРЭА, НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ, институте физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, физико-технологическом институте имени К.А. Валиева РАН, институте элементоорганических

соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Обеспечение этих исследований подходящими образцами позволило получить ряд новых приоритетных научных результатов.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta(T)$ в области температур 90–250 К для керамики 3R-CuCrO_2 и в области 200–220 К для монокристаллов 3R-CuCrO_2 на частотах 120 Гц–1 МГц проявляют ступенчатые максимумы релаксационного характера. Процесс релаксации описывается в рамках модели Дебая с энергией активации $E_a=0.31(2)$ эВ для керамики и $E_a=0.51(3)$ эВ для монокристаллов.

2. Керамические и монокристаллические образцы 3R-CuCrO_2 , а также керамические образцы твердых растворов $3\text{R-CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ характеризуются полупроводниковым характером проводимости. При температурах $T \lesssim 200$ К проводимость осуществляется по прыжковому механизму с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи энергии Ферми, подчиняясь закону Мотта $\rho=\rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$. При температурах $T \gtrsim 200$ К проводимость осуществляется по термоактивационному механизму и подчиняется закону Аррениуса $\rho=\rho_0 \cdot \exp(E_A/k_B T)$ с энергией активации $E_A=0.30(2)$ эВ для керамики CuCrO_2 и $E_A=0.47(4)$ эВ для монокристаллов.

3. Увеличение напряженности электрического поля выше 1 кВ/см вызывает в керамических и монокристаллических образцах 3R-CuCrO_2 , а также в керамических образцах твердых растворов $3\text{R-CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ пороговое по электрическому полю обратимое переключение из высокоомного в низкоомное состояние, которое проявляется в области температур 90–275 К в виде скачков электросопротивления до 6 порядков величины, а также в виде S-образных ВАХ. Особенности переключения, диэлектрических и полупроводниковых свойств качественно объясняются поляронным состоянием носителей заряда в изучаемых фазах и переходом поляронов под действием температуры и внешнего электрического поля в квазисвободное состояние с резким ростом их подвижности.

Методы исследования и достоверность полученных результатов

Для синтеза образцов использовалась обычная керамическая технология и метод раствор-расплавной кристаллизации. Характеризация образцов проводилась методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии, оже-электронной, мессбауэрской спектроскопии. Измерения электрического сопротивления и вольт-амперных характеристик постоянного тока проводились с использованием последовательной цепи, включающей источник постоянного электрического напряжения, исследуемый образец и сопротивление нагрузки.

Достоверность и обоснованность основных результатов и выводов диссертационной работы обеспечивалась использованием различных взаимодополняющих друг друга современных апробированных экспериментальных методов исследований и метрологически аттестованной измерительной аппаратуры; проведением повторных измерений исследуемых образцов, подтверждающих воспроизводимость результатов; согласием полученных результатов с теоретическими расчётами и данными известными из литературы.

Личный вклад соискателя

Обозначение направлений, постановка задач исследований и анализ полученных результатов проведены диссертантом совместно с научным руководителем. Синтез керамических и монокристаллических образцов, проведение экспериментов по их термогравиметрическим, рентгенографическим, диэлектрическим, исследованиям полупроводниковых и нелинейных свойств электропроводимости выполнены лично автором. Часть работы по детальному рентгеноструктурному анализу монокристаллов выполнена под руководством к. ф.-м. н. А.И. Сташа (Институт элементоорганических соединений им. А.М. Несмеянова РАН). Часть работы по мессбауэровской спектроскопии выполнена под руководством д. ф.-м. н. В.А. Андрианова (НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ). Часть работы по сканирующей электронной микроскопии и элементному анализу выполнена под руководством к. ф.-м. н. А.Е. Рогожина (ФТИАН им. К.А. Валиева РАН).

Апробация работы и публикации

Результаты диссертации были доложены на научных конференциях: - Российская научно-техническая конференция с международным участием «Инновационные технологии в электронике и приборостроении», 5–12 апреля 2021 г., Москва; - VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии», 22–25 марта 2022г., Москва; - 6-ая Национальная научно-техническая конференция с международным участием «Перспективные материалы и технологии», 10–15 апреля 2023 г., Москва; - Международная научно-техническая конференция «Оптические технологии, материалы и системы» («Оптотех-2023»), 11–15 декабря 2023 г., Москва.

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 7 печатных работах, включающих 3 статьи в журналах, входящих в базы данных WOS, Scopus и РИНЦ и перечень изданий рекомендованных ВАК РФ и 4 публикации в трудах международных и российских конференций.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, а также списка цитированной литературы в количестве 166 наименований. Общий объем диссертации составляет 120 страниц, включающих 47 рисунков и 12 таблиц.

Содержание работы

Во **Введении** обосновывается актуальность темы и выбор объектов исследований, сформулированы основные цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, их апробации, положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе автора, его публикациях по теме работы, ее апробации.

В **Главе 1** дан обзор литературы по теме исследований, в котором рассмотрены литературные данные о прозрачных проводящих оксидах, особенностях кристаллической структуры делафосситов, полупроводниковых, диэлектрических свойств фазы CuCrO_2 .

В **Главе 2** приводится описание экспериментальных методов и оборудования, используемых при исследованиях в диссертационной работе.

Синтез керамики осуществляли в воздушной атмосфере по обычной керамической технологии. При этом использовали камерную электропечь СНОЛ 12/16 ("Технотерм", Россия) с микропроцессорным регулятором температуры. В качестве исходных компонентов синтеза использовали оксиды Cr_2O_3 (марки «ч. д. а.»), CuO («ч. д. а.»), Al_2O_3 («ч. д. а.»).

Выращивание монокристаллов проводили методом раствор-расплавной кристаллизации с использованием алундовых тиглей. В качестве флюса использовали оксид Bi_2O_3 («ч. д. а.»).

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на автоматизированном дериватографе Q-1500D системы Ф. Паулика, Дж. Паулика и Л. Эрдеи (Венгрия) с использованием Pt тиглей и прокаленного при $T=1473$ К порошка Al_2O_3 в качестве эталонного вещества.

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) синтезированных образцов и определение кристаллографических характеристик, содержащихся в них фаз, проводили на сочлененном с компьютером рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 (НПП «Буревестник», Санкт-Петербург) с использованием CuK_α -излучения и порошка кристаллов Ge в качестве внутреннего эталона. Дифрактограммы были сняты для измельченных в порошок керамических и монокристаллических образцов.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проведен на Bruker APEX-II с детектором PHOTON-II при 120 К и 293 К (графит-монокроматизированное излучение MoK_α , $\lambda=0.71073$ Å, ω -сканирование). Структура кристалла была определена с использованием программного пакета Bruker SHELXTL Apex3 и программы XPREP для определения пространственной группы, а также программ XT и XL для определения и уточнения кристаллической структуры соответственно.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) синтезированных образцов проводилась с использованием сканирующего электронного микроскопа СЭМ Zeiss Ultra 55 при ускоряющем напряжении 10 кВ. *Энергодисперсионная рентгеновская*

спектроскопия (СЭМ-ЭРС) проводилась в течении 50 с при напряжении 10 кВ, картируя все обнаруживаемые элементы.

Оже-электронная спектроскопия проводилась с использованием спектрометра Jamp-9510F фирмы JEOL. Угол наклона образца по отношению к электронному пучку составлял 30 градусов. Ускоряющее напряжение электронов составляло 10 кэВ, ток пучка – 34 нА.

Мёссбауэровские спектры (МС) исследовались классическим методом пропускания с использованием мессбауэровского спектрометра на базе многоканального анализатора Nokia LP 4840, работающего в режиме постоянного ускорения. МС спектры измерены для измельченной в порошок керамики.

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\tan\delta$ и проводили с использованием измерителя иммитанса Е7-20 производства МНИПИ, Минск в диапазоне частот измерительного поля $f=25\text{--}10^6$ Гц, амплитуда напряжения электрического поля составляла при этом 1 В/см.

Измерения электрического сопротивления ρ_{DC} и вольт-амперных характеристик (ВАХ) на постоянном токе проводились с использованием последовательной цепи, включающей источник постоянного электрического напряжения U_0 , исследуемый образец и сопротивление нагрузки ($R_n=5470$ Ом). Сопротивление образца ρ_{DC} при различных температурах определялось по результатам измерения напряжения U_x на сопротивлении нагрузки, ρ_{DC} рассчитывалось по формуле: $\rho_{DC}=\pi D^2(U_0-U_x)R_n/4hU_x$. Скорость изменения температуры при измерениях составляла 0.1 К/с, D , h – диаметр и толщина образца.

В Главе 3 методом обычной керамической технологии синтезированы керамические образцы фазы CuCrO_2 со структурой ромбоэдрического делафоссита. Полученные образцы охарактеризованы методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа, мёссбауэровской спектроскопии (на примесных атомах ^{57}Fe), а также диэлектрическими и электрофизическими исследованиями. Обнаружен эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние в интервале температур 170–200 К и электрических полей $E \geq 1$ кВ/см. Эффект проявляется в виде гигантских скачков сопротивления (до ~ 2.6 порядков по величине) на температурной зависимости, а также в виде S-образных вольт-амперных характеристик, демонстрирующих область отрицательного дифференциального сопротивления. Дана интерпретация обнаруженного эффекта переключения на основе поляронного механизма проводимости.

Синтез образцов

Гомогенизацию смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CuO}$ проводили путем растирания порошков в агатовой ступке в среде этанола. Шихту подвергали 4-кратному обжигу с последовательным нагревом от 900 °С до 930 °С, затем до 950 °С и до 980 °С с выдержкой по 2 ч при каждой температуре. Из измельченных продуктов обжига с помощью гидравлического пресса формовали таблетки под одноосным давлением 15 МПа. В синтезированные порошки вводили связующее в виде 5 мас. % водного раствора поливинилового спирта. Спекание образцов проводили при 1300 °С в течение 1 ч с охлаждением в режиме выключенной печи.

В результате были получены керамические образцы в виде цилиндрических таблеток диаметром $D=10$ мм и толщиной $h=1\text{--}2$ мм, плотность полученной керамики составила 93 % от рентгеновской. Для электрофизических исследований на плоские поверхности таблеток наносили электроды путем вжигания серебросодержащей проводящей пасты.

Рентгенофазовый анализ

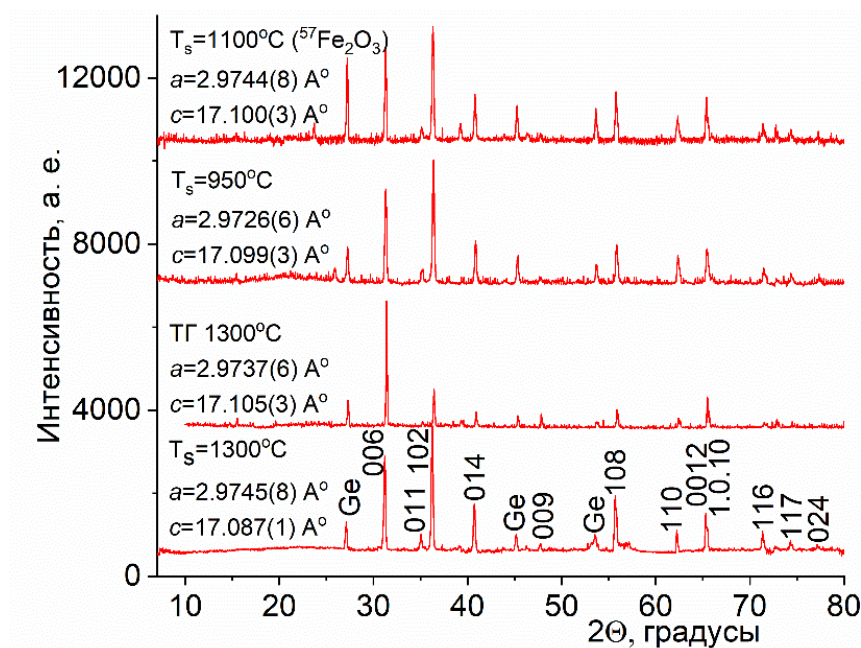


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов CuCrO_2 и $\text{Cu}(\text{Cr}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04})\text{O}_2$ с добавлением кристаллического порошка Ge в качестве эталона. В левой части рисунка приведены данные об условиях получения образцов (T_s – температура синтеза, ТГ – образцы после термогравиметрического анализа) и параметрах элементарной ячейки.

Все рефлексы дифрактограмм (рис. 1) керамики CuCrO_2 , спеченной при 1300°C , хорошо идентифицируются на основе гексагональной элементарной ячейки с параметрами $a=2.9745(8) \text{ \AA}$, $c=17.087(2) \text{ \AA}$, что соответствует литературным данным по ромбоэдрическому 3R-политипу фазы CuCrO_2 [7].

Термогравиметрический анализ

Данные дифференциального термического анализа (ДТА) и ТГ (температурная зависимость массы образца m) (рис. 2) при нагреве до 1340°C не показывают резких изменений, характерных для фазовых переходов и/или изменения валентного состояния атомов меди или хрома. Необратимость уменьшения массы образца (до 1.1 масс.%) обусловлена летучестью компонентов фазы (CuO и/или Cr_2O_3), что согласуется с работой [8], согласно которой содержание кислорода в CuCrO_2 не изменяется при нагревании до 1100°C на воздухе. Устойчивость фазы CuCrO_2 по отношению к включению значительного количества сверхстехиометрических атомов кислорода в слои Cu^+

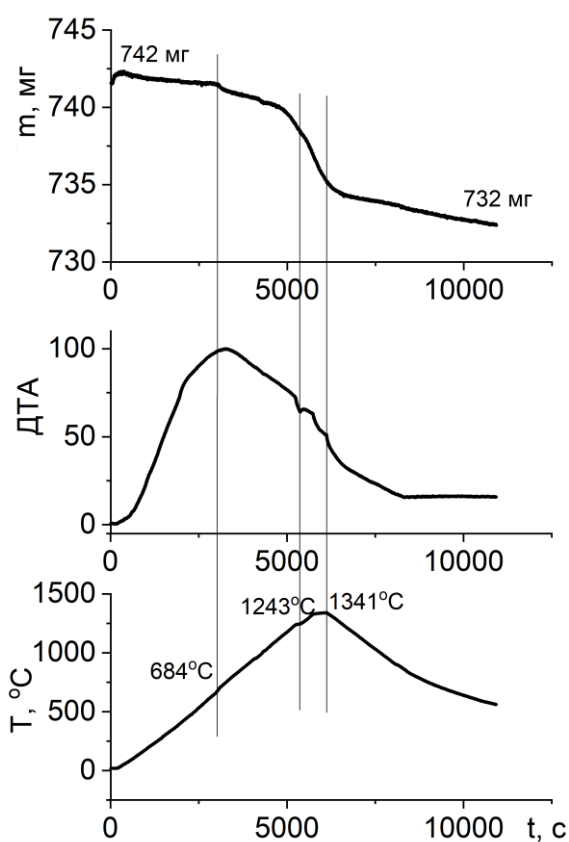


Рис. 2. Результаты термогравиметрического анализа порошка керамики CuCrO_2 , спеченной при 1300°C .

кристаллической структуры делафосита объясняется тем, что ионный размер катиона Cr^{3+} меньше критического значения, равного $0.70 \text{ \AA}$ [9]. Результаты проведенного нами рентгенофазового анализа образцов CuCrO_2 после их нагрева в процессе ТГА до 1300°C показывают, что образцы сохраняют свою однофазность.

Мёссбауэровская спектроскопия

В диапазоне температур 80–300 К МС показывают один квадрупольный дублет (рис. 3) с параметрами при комнатной температуре: изомерный сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$ $\text{IS}=0.348(2) \text{ мм/с}$, квадрупольное расщепление $\text{QS}=0.611(4) \text{ мм/с}$, ширина линии на полувысоте $\text{FWHM}=0.317(4) \text{ мм/с}$.

Установлено, что катионы железа находятся в высокоспиновом 3^+ -валентном состоянии и замещают катионы Cr^{3+} в регулярных узлах кристаллической решетки.

При температурах ниже 130 К наблюдаются отклонения изомерного сдвига от линейной зависимости (рис. 4а), что свидетельствует об изменении электронного состояния атомов Fe. Температурная зависимость QS (рис. 4б) имеет аномальный вид, поскольку QS увеличивается с температурой. Такое поведение объясняется отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР) для параметров ячейки c и положительным КТР для параметра a CuCrO_2 [10]. Результаты исследования МС согласуются с данными, полученными в области 5–33 К [11] и при комнатной температуре [12].

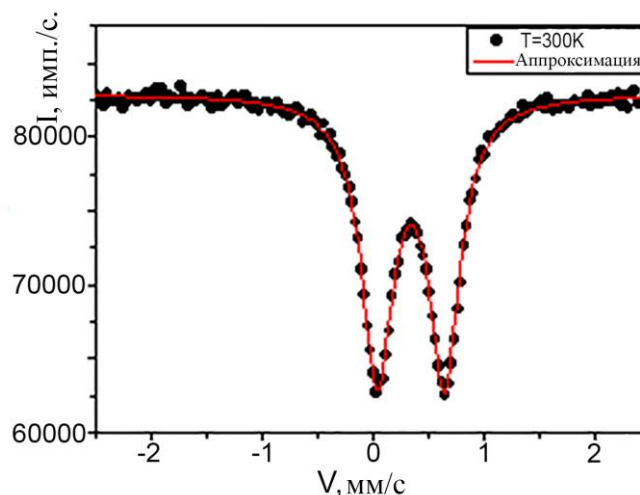


Рис. 3. Мессбауэровские спектры $\text{Cu}(\text{Cr}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})\text{O}_2$ при комнатной температуре.

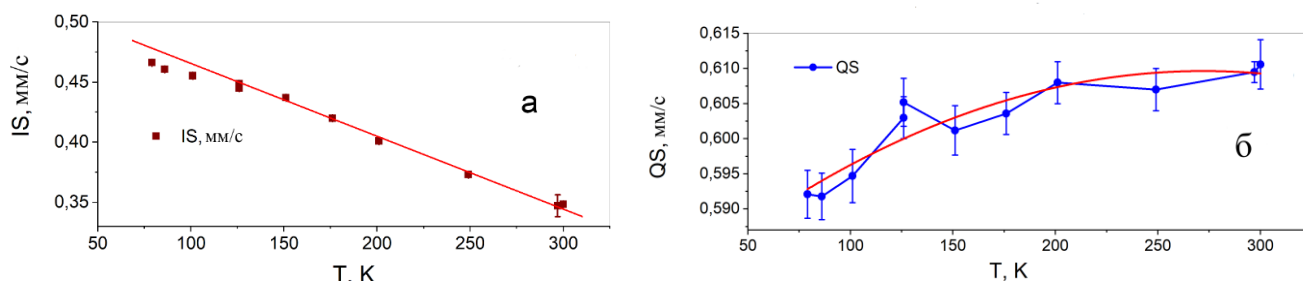


Рис. 4. Температурные зависимости изомерного сдвига IS (а) и квадрупольного расщепления QS (б) $\text{Cu}(\text{Cr}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})\text{O}_2$.

Диэлектрические свойства

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$, измеренные в диапазоне температур 80–290 К при частотах зондирующего поля f , равных 0.12, 0.5, 1, 10, 100 и 1000 кГц, представлены на рис. 5. Зависимости $\epsilon(T, f)$ и $\text{tg}\delta(T, f)$ в диапазоне температур 180–250 К имеют ступенчатый характер, положения T_m этих ступенек смещаются с частотой в сторону более высоких температур, что свидетельствует об их релаксационной природе [13]. Температурная зависимость времени релаксации $\tau(T)$, определяемая из соотношения $2\pi f\tau=1$ (при $T=T_m$), справедливого в рамках модели Дебая [14], подчиняется активационному закону Аррениуса $\tau=1/2\pi f=\tau_0\exp(E_a/k_B T)$, с энергией активации релаксационного процесса $E_a=0.31(2) \text{ эВ}$ и $\tau_0=7.4(3)\cdot 10^{-15} \text{ с}$. Найденное нами значение E_a согласуется с $E_a=0.32 \text{ эВ}$ из работы [6], полученной в области 200–250 К.

Наблюдение низкотемпературной диэлектрической релаксации, по всей видимости, связано с прыжками поляронов, которые являются носителями заряда, что эквивалентно переориентации электрических диполей, а также переориентацией связанных поляронов [15].

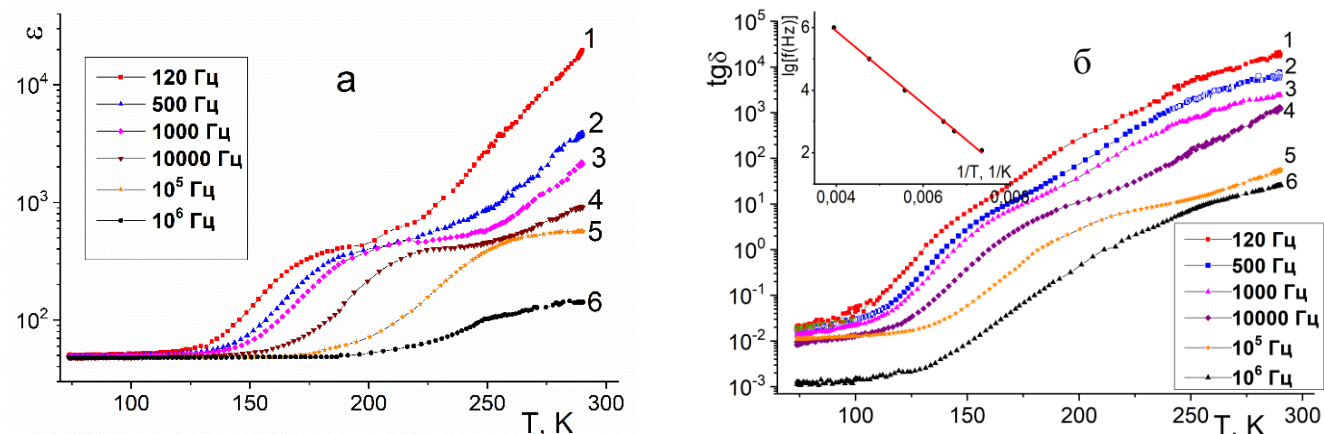


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε (а) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (б) керамики CuCrO_2 , измеренные на частотах: 0.12 (кривая 1), 0.5 (2), 1 (3), 10 (4), 100 (5) и 1000 кГц (6). На вставке показана аппроксимация зависимости $f(T_m)$ законом Аррениуса.

Измерения электросопротивления на постоянном токе

В области низких температур ($T < \sim 210$ K) зависимость $\rho_{\text{DC}}(T)$, измеренная при малых напряжениях U_0 ($U_0 < 50$ В), хорошо аппроксимируется формулой Мотта $\rho_{\text{DC}} = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ с характерной температурой Мотта $T_0 = 5.9 \cdot 10^9$ K (рис. 6), что свидетельствует о преобладании в этом температурном диапазоне 3D прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми [16]. При высоких температурах ($T > \sim 200$ K) и $U_0 \leq 50$ В зависимость $\rho_{\text{DC}}(T)$ описывается формулой Аррениуса $\rho_{\text{DC}} = \rho_0 \exp(E_a/k_B T)$ с энергией активации $E_a = 0.30(2)$ эВ (рис. 6). Близость найденных нами значений энергии

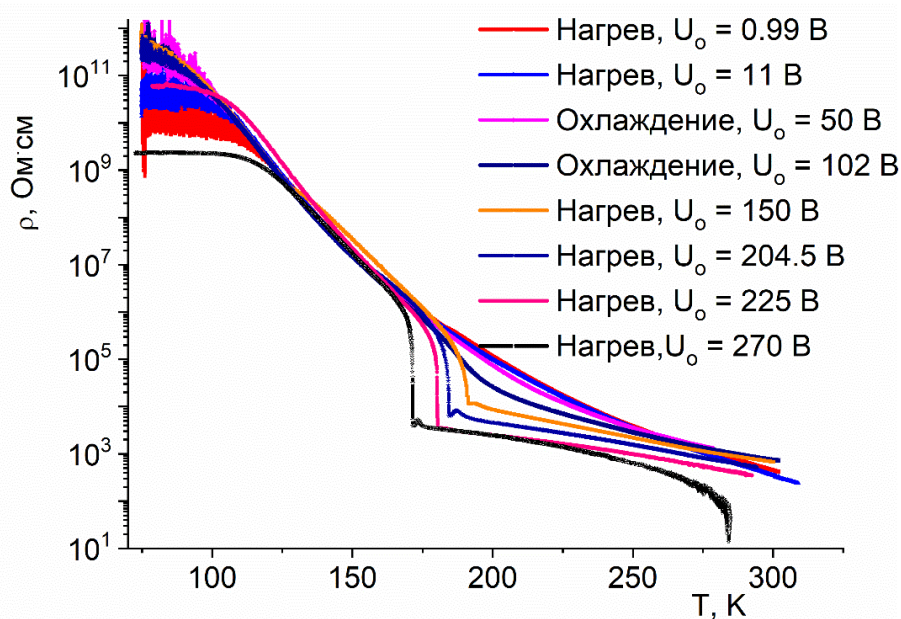


Рис. 6. Температурные зависимости сопротивления на постоянном токе керамики CuCrO_2 , измеренные в процессе охлаждения или нагрева при напряжениях U_0 : 1, 11, 50, 102, 150, 204,5, 225, 270 В.

активации диэлектрической релаксации (0.31 эВ) и энергии активации проводимости (0.30 эВ) свидетельствует о том, что обе они определяются прыжковыми движениями поляронов.

При повышении напряжения U_0 свыше 102 В в области 170–190 К появляются скачки электросопротивления (рис. 6), которые качественно воспроизводятся в режиме нагрева и охлаждения керамики. Насыщение электросопротивления при температурах ниже 120 К связаны с пределом измерения прибора.

Эффект порогового переключения из высокоомного в низкоомное состояние в образцах CuCrO_2 проявляется также в виде их S-образных вольт-амперных характеристик, содержащих участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением (рис. 7).

Таким образом, установлено, что керамика CuCrO_2 обладает рядом необычных диэлектрических и проводящих свойств: 1) диэлектрическая релаксация в области 180–250 К, 2) переход от активационного к прыжковому механизму проводимости при низких температурах, 3) эффект порогового переключения из высокоомного в низкоомное состояние под действием электрического поля, 4) значительная нелинейность электропроводности и S-образная ВАХ. Все эти особенности можно объяснить тем, что носители заряда в CuCrO_2 находятся в состоянии поляронов малого радиуса с малой подвижностью из-за прыжкового механизма переноса заряда. Инжекция носителей заряда в образец, представляющий собой неоднородную среду (по отношению к электродам и подводящим проводам) с сильным эффектом самолокализации, увеличивает концентрацию поляронов малого радиуса в фазе. При достижении концентрации поляронов критического значения, система из-за взаимодействия между поляронами становится неустойчивой относительно превращения поляронов в квазисвободные носители неполярного типа со значительно большей подвижностью. В результате происходит пороговое по электрическому полю переключение из высокоомного в низкоомное состояние [17].

В Главе 4 образцы системы $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ с $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ синтезированы по обычной керамической технологии. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют об образовании в системе неограниченного твердого раствора с кристаллической структурой дельтафосфита ($a = 2.97\text{--}2.95 \text{ \AA}$, $c = 17.1\text{--}16.9 \text{ \AA}$, пр. гр. R-3m). Данные сканирующей электронной микроскопии показывают, что в образцах с $x = 0.25, 0.5, 0.75$ зерна крупных и мелких размеров внедрены друг в друга. Рассчитанные средние размеры зерен образцов варьируются от 1.2 до 7.5 мкм. Исследованы температурные зависимости электросопротивления образцов на постоянном токе в диапазоне температур от 77 до 300 К при напряженностях электрического поля 0.001, 0.94, 1.27 и 1.5 кВ/см. Вольт-амперные характеристики образцов исследованы в диапазоне напряженностей электрического поля до 4.5 кВ/см при температурах 120, 175 и 220 К. Установлено, что приложение постоянного электрического поля напряженностью 0.94, 1.27 и 1.5 кВ/см приводит к переключению из высокоомного в низкоомное состояние. Это переключение проявляется в виде гигантских скачков электросопротивления (до 6 порядков по величине) в диапазоне температур 90–200 К, а также в виде S-образных вольт-амперных характеристик, содержащих область отрицательного дифференциального сопротивления. Дана интерпретация наблюдаемого эффекта переключения на основе поляронного механизма проводимости.

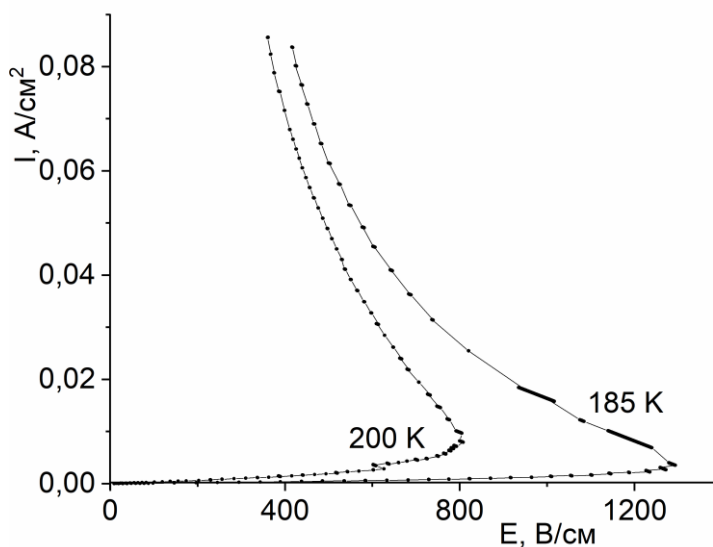


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики керамики CuCrO_2 , измеренные при 185 К и 200 К.

Синтез образцов

Керамические образцы $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ и 1) были получены методом твердофазной реакции по обычной керамической технологии в воздушной атмосфере. Смесь состава $(1-x)\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CuO}$ (где $x=0.25, 0.5, 0.75, 1$) обжигали при температуре 1040°C в течение 40 ч. Различные режимы синтеза для образцов CuCrO_2 и образцов, содержащих Al, обусловлены тем, что без длительного обжига фазы с Al не образовывались. Подготовка таблеток для электрофизических измерений проводилась аналогично, как и для керамики CuCrO_2 (см. выше).

Рентгенофазовый анализ

Все дифракционные пики на рентгенограммах (рис. 8), синтезированных керамических образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ и 1), хорошо индицируются на основе гексагональной элементарной ячейки (пространственная группа R-3m) с параметрами решетки, показанными на рис. 8, соответствующей структуре делафоссита [7]. Полученные результаты свидетельствуют об однофазности образцов, их принадлежности к структурному семейству делафоссита и образовании неограниченных твердых растворов в системе $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$.

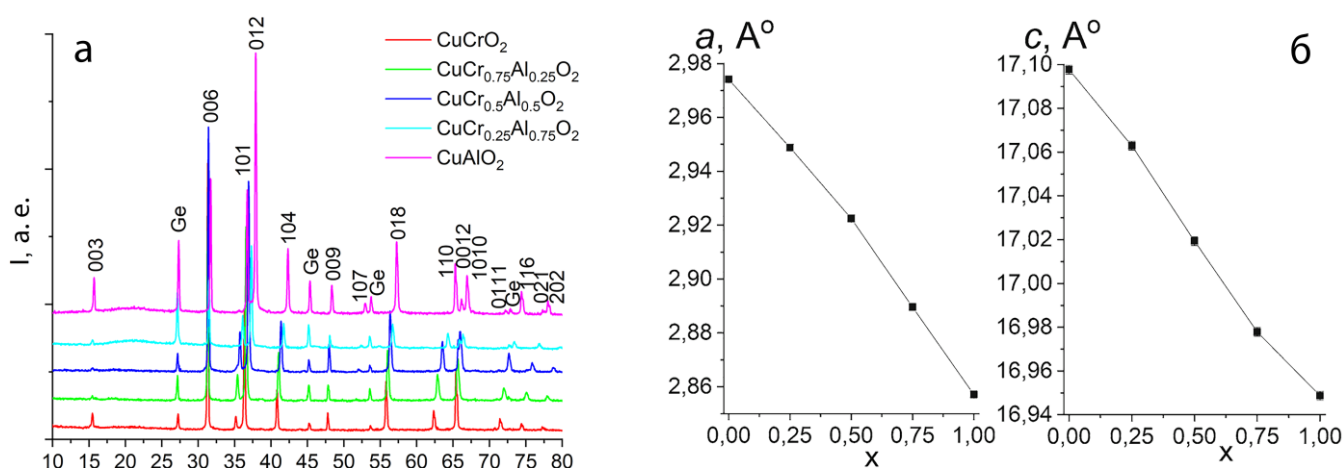


Рис. 8. Дифрактограммы керамических образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ (а); концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и c $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ (б).

Сканирующая электронная микроскопия

Полученные СЭМ изображения микроструктуры, кривые распределения размеров зерен, аппроксимированные распределением Вейбулла, спектры энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (SEM-EDX) керамических образцов представлены в диссертации. Установлено, что изменение состава твердых растворов не вызывает существенных качественных изменений микроструктуры керамических образцов. В Таблице 1 представлены SEM-EDX и взвешенные атомные концентрации, средние размеры зерен d_{avg} , отношение измеренной плотности к вычисленной ρ_e/ρ_T , параметры кристаллической решетки a , c , а также энергии активации E_A , характеристические температуры Мотта T_0 , температуры переключения при напряженности поля $E \approx 1.5$ кВ/см при охлаждении (T_C) и нагреве (T_H) керамических образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$.

Измерение электросопротивления на постоянном токе

При малых напряжениях U_0 зависимости $\rho_{\text{DC}}(T)$ (рис. 9) $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ имеют полупроводниковый вид с уменьшением сопротивления с ростом температуры T . Зависимости $\rho_{\text{DC}}(T)$ при $T > \sim 200$ К описываются уравнением Аррениуса: $\rho_{\text{DC}} = \rho_0 \exp(E_a/k_B T)$. При $T < \sim 200$ К зависимости $\rho(T)$ хорошо описываются формулой Мотта: $\rho_{\text{DC}} = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$. При увеличении напряженности электрического поля до $E \approx 1.5$ кВ/см на зависимостях $\rho_{\text{DC}}(T)$ в диапазоне 90–200 К наблюдается эффект переключения образцов из высокоомного в низкоомное состояние. Изменение электросопротивления при таком переключении для фазы $\text{CuCr}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_2$ достигает

примерно 6 порядков по величине. Наблюдается значительный гистерезис в положении температуры переключения (Таблица 1).

Таблица 1. SEM-EDX и взвешенные атомные концентрации, энергии активации E_A , характеристические температуры Мотта T_0 , температуры переключения при напряженности поля $E \approx 1.5$ кВ/см при охлаждении (T_C) и нагреве (T_H), параметры кристаллической решетки a , c , относительные плотности ρ_E/ρ_T , средние размеры частиц d_{avg} керамики $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$.					
x	0	0.25	0.50	0.75	1
SEM-EDX концентрация элементов, ат. %	Cu: 22.86 Cr: 23.07 O: 54.07	Cu: 24.30 Cr: 18.05 Al: 4.40 O: 53.25	Cu: 24.02 Cr: 12.09 Al: 12.41 O: 51.49	Cu: 25.28 Cr: 5.73 Al: 14.29 O: 54.71	Cu: 24.49 Al: 23.75 O: 50.78
Взвешенная концентрация элементов, ат. %	Cu: 25 Cr: 25 O: 50	Cu: 25 Cr: 18.75 Al: 6.25 O: 50	Cu: 25 Cr: 12.50 Al: 12.50 O: 50	Cu: 25 Cr: 6.25 Al: 18.75 O: 50	Cu: 25 Al: 25 O: 50
E_A , эВ	0.3	0.28	0.27	0.31	0.22
$T_0 \cdot 10^9$, К	5.62	4.16	5.25	5.07	0.57
T_C , К	175	-	183	94	160
T_H , К	190	188	193	192	175
a , Å	2.9741(5)	2.9488(5)	2.9224(5)	2.8896(5)	2.8571(5)
c , Å	17.098(1)	17.063(1)	17.019(1)	16.978(1)	16.978(1)
$\rho_E/\rho_T \cdot 100\%$	93	80	77	90	75
d_{avg} , нм	5.55	7.51	5.79	7.34	1.23

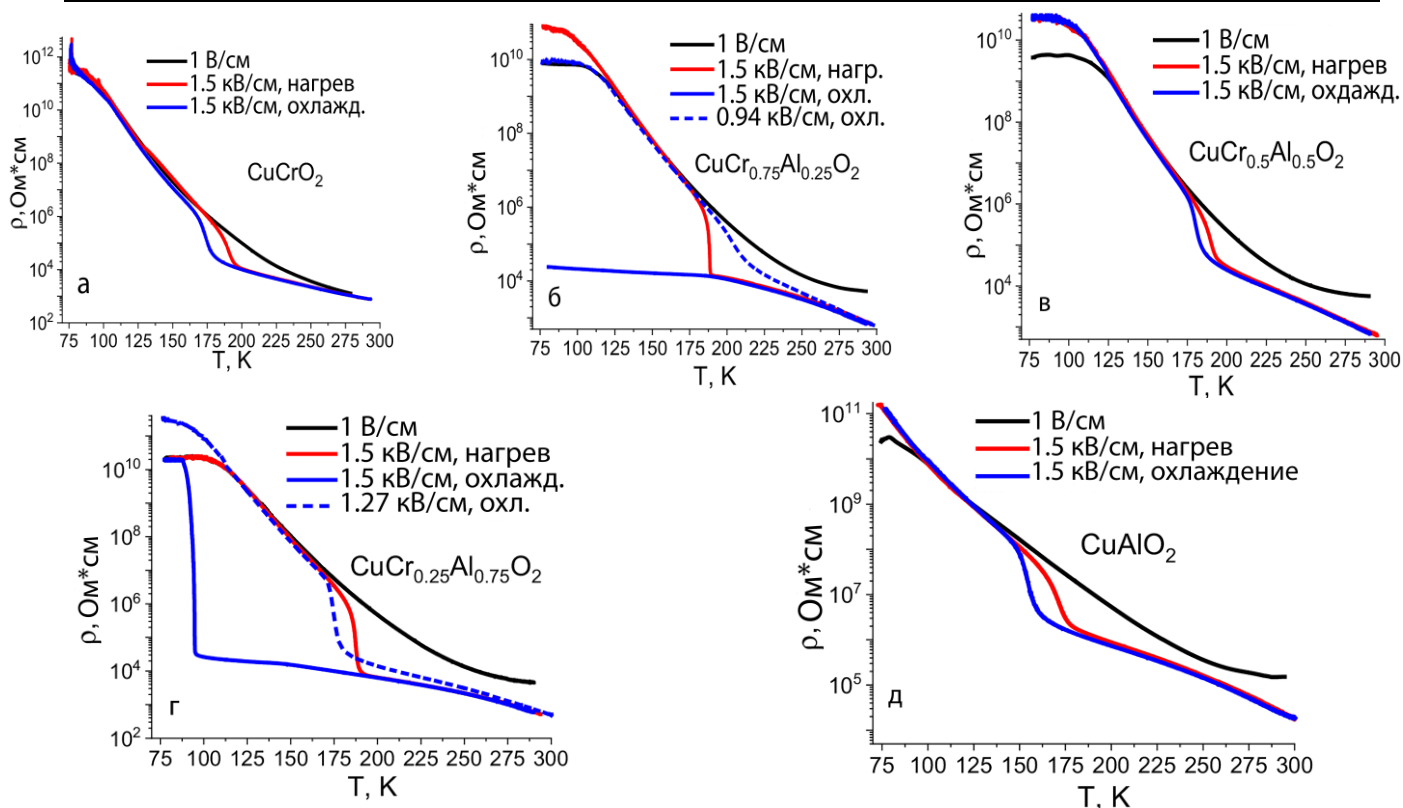


Рис. 9. Температурная зависимость электросопротивления в диапазоне 77–300 К керамических образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$: а) $x = 0$; б) $x = 0.25$; в) $x = 0.5$; г) $x = 0.75$; д) $x = 1$ при напряженностях приложенного электрического поля $E = 0.001, 0.94, 1.27, 1.5$ кВ/см.

Переключение электросопротивления образцов с $x=0.25$ и 0.75 имеет особенность, которая заключается в том, что их переключение в поле с $E=1.5$ кВ/см при охлаждении не происходит до 80 К и 95 К соответственно. Эта особенность объясняется тем, что для этих составов поле $E=1.5$ кВ/см слишком велико и разрушает поляронное состояние носителей заряда до указанных низких температур.

Обнаружено, что S-образные вольт-амперные характеристики появляются при температурах 175 и 220 К (рис. 10), т. е. в диапазоне температур, где наблюдается эффект перехода из высокоомного в низкоомное состояние.

Установлено, что параметры, характеризующие эффект переключения (Таблица 1), не показывают значимой зависимости от соотношения Cr к Al в исследуемой системе твердых растворов. Отсутствие этой корреляции может указывать на определяющую роль подрешетки меди для формирования поляронов в наблюдаемом эффекте переключения, а также концентрации основных носителей заряда [18].

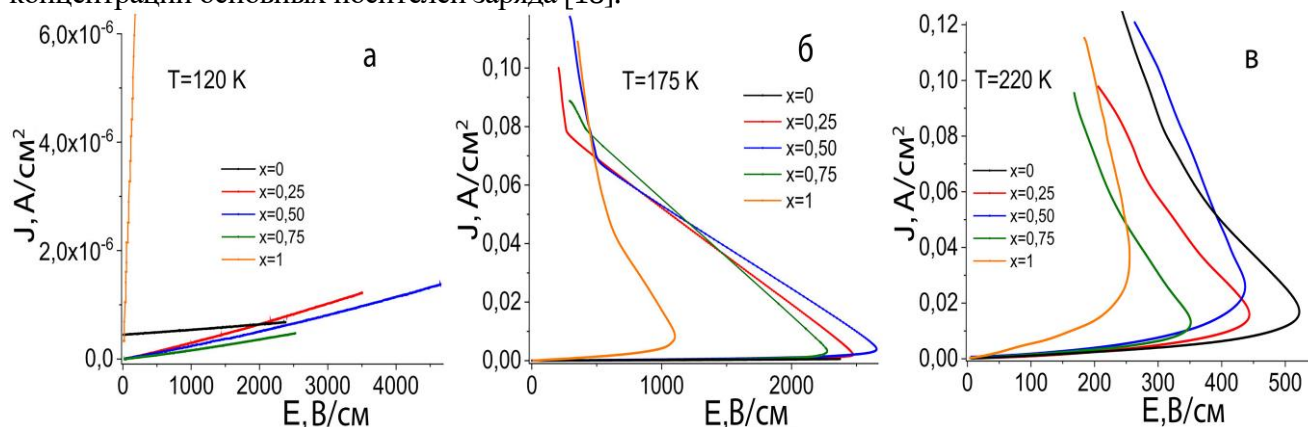


Рис. 10. Вольт-амперные характеристики керамики $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, измеренные при а) 120, б) 175 и в) 220 К.

В Главе 5 методом раствор-расплавной кристаллизации выращены монокристаллические образцы фазы 3R-CuCrO_2 (R-3m , $a = 2.9613(2)$ Å, $c = 17.098(2)$ Å) со структурой делафоссита. Параметры кристаллической структуры уточнены методом рентгеноструктурного анализа. Элементный состав выращенных кристаллов подтвержден методом оже-электронной спектроскопии. Обнаружен пороговый по электрическому полю эффект переключения из высокоомного в низкоомное состояние. Эффект характеризуется скачком электросопротивления (до 5 порядков при $E = 4.7$ кВ/см, $T = 120$ К) и S-образными вольт-амперными характеристиками с областью отрицательного дифференциального сопротивления. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь демонстрируют релаксационный процесс дебаевского типа с энергией активации $0.51(3)$ эВ. Наблюдаемые особенности проводимости на постоянном токе, вольт-амперных характеристик и диэлектрических свойств интерпретированы на основе существования носителей заряда в состоянии поляронов малого радиуса и разрушения этого состояния электрическим полем.

Синтез монокристаллов

Образцы монокристаллов получены методом раствор-расплавной кристаллизации. Для выращивания монокристаллов использовалась смесь, состоящая из оксидов Cr_2O_3 , CuO и Bi_2O_3 в пропорциях, соответствующих формуле $0.75\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{CuO} \cdot 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3$. Гомогенизированную смесь оксидов, помещенную в неплотно закрытый корундовый тигель, подвергали термической обработке путем повышения температуры до 1250°C в течение 4 часов с последующей выдержкой при 1250°C в течение 3 часов. Затем его медленно охлаждали до 900°C в течение 45 часов и выдерживали при 900°C в течение 21 часа, после чего охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Закристаллизованный расплав представлял собой многофазный конгломерат, из которого можно было выделить монокристаллы в виде тонких гексагональных пластин. Их толщина составляла около 0.2 мм, а

поперечные размеры достигали 3–5 мм. Помимо тонкопластинчатых кристаллов, в конгломерате также присутствовали образцы монокристаллов в виде октаэдров с длиной около 1 мм, идентифицированные методом рентгенофазового анализа (рис. 11) как фаза $\text{Bi}_{16}\text{CrO}_{27}$ (см. ниже).

Рентгенофазовый анализ

Анализ порошковой дифракционной картины измельченных в порошок монокристаллов позволяет установить смесь двух фаз: ромбоэдрической фазы 3R-CuCrO_2 (пр. гр. $R\text{-}3m$, $a=2.9480(2) \text{ \AA}$, $c=17.033(2) \text{ \AA}$) и тетрагональной фазы $\text{Bi}_{16}\text{CrO}_{27}$ (пр. гр. $I4/m$, $a=8.6881(5) \text{ \AA}$, $c=16.958(2) \text{ \AA}$) (рис. 11). По результатам проведенного в настоящей работе исследования методом Оже-электронной спектроскопии (см. ниже) можно сделать вывод, что в процессе выращивания кристаллов из высокотемпературного расплава Al из материала корундового тигля внедряется в кристалл, образуя твердые растворы $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$. Такое внедрение Al приводит к уменьшению параметров решетки [20].

Таблица 2. Подробная информация об эксперименте по рентгеновской дифракции монокристаллов и кристаллографические данные для 3R-CuCrO_2 .

Параметр	Образец 3R-CuCrO ₂	
Температура, К	120(2)	293(2)
Молекулярная масса (по результатам уточнения атомных заселенностей)	147.54	
Кристаллическая система	Тригональная	
Пространственная группа	R-3m	
Число формульных единиц в элементарной ячейке Z	3	
Параметры элементарной ячейки: a, c, Å	2.96130(14), 17.0982(13)	2.96520(14), 17.0857(12)
Объем элементарной ячейки V, Å ³	129.851(16)	130.098(15)
Плотность, g/cm ³	5.66	5.649
Характеристики сбора данных		
Излучение	MoKα, λ = 0.71073 Å	
Количество рефлексов измеренных, независимых и наблюдаемых (I > 2σ(I))	1202, 170, 137	1030, 164, 123
Фактор надежности R _{int}	0.0282	0.0181
θ диапазон, градусы	3.575-45.024	3.577-44.560
Коэффициент поглощения μ, мм ⁻¹	18.078	18.044
Размеры кристалла, мм	0.210×0.117×0.038	0.092×0.047×0.034
Коррекция поглощения	Численная	
Уточнение структуры		
Фактор надежности R(F > 2σ(F)),	0.0210, 0.0540, 1.181	0.0239, 0.0617, 1.112

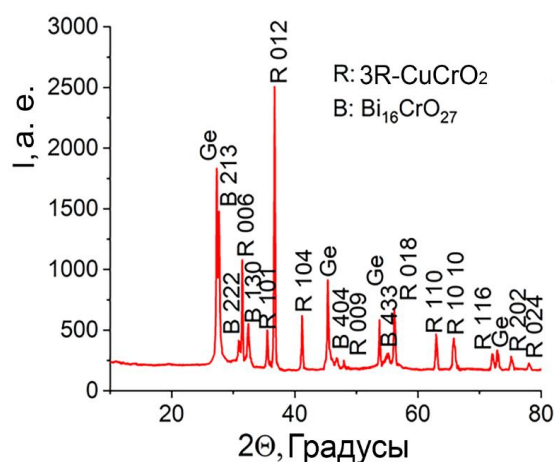


Рис. 11. Рентгеновские порошковые дифрактограммы монокристаллических образцов, полученных в системе $0.75\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{CuO} \cdot 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3$.

wR(F), GOOF		
Количество рефлексов/параметров	170/9	164/9
Заселенность Cu, Cr, O	1, 1, 1	
Разностная электронная плотность $\Delta\rho_{\text{макс}} / \Delta\rho_{\text{мин}}, \text{e}/\text{\AA}^3$	0.925/-1.352	0.823/-0.943

Рентгеноструктурный анализ

Для рентгеноструктурного анализа были выбраны монокристаллические гексагональные пластины, выращенные из смеси $0.75\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{CuO} \cdot 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3$. Подробная информация об уточнении кристаллической структуры обобщена в Таблице 2. Структурные параметры (Таблица 2), определяющие кристаллическую структуру 3R-CuCrO_2 , согласуются со значениями, полученными Grottaz [7] (фактор надежности настоящей работы – 0.021, фактор надежности Grottaz – 0.025). Однако в настоящем исследовании было определено большее количество структурных параметров, включая заселенности Cu, Cr, O, разностную электронную плотность.

Оже-электронная спектроскопия

Профилирование глубины с использованием Оже-электронной спектроскопии с ионным травлением было проведено для трех образцов монокристаллов 3R-CuCrO_2 . На поверхности образца были обнаружены следующие элементы: C, Bi, Cu, O, Cr, Al, Cl. Наличие C (~15%) на поверхности обусловлено естественным загрязнением поверхности. Наличие Bi обусловлено использованием Bi_2O_3 в качестве флюса. Наличие Al (примерно 8% относительно Cr), по-видимому, обусловлено его включением в кристаллическую структуру фазы CuCrO_2 из материала тигля. Al занимает позицию хрома, так как известно, что образуются неограниченные твердые растворы $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ [20]. Через 30 секунд ионного травления следы Bi, C и Cl исчезли, а концентрация других элементов выходит на плато.

Данные по концентрациям элементов в исследованных образцах монокристаллов представлены в Таблице 3. Стоит отметить, что в работах [8, 18, 21] обсуждалась возможность частичного изменения валентных состояний катионов $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ в слоях металлической меди в структуре CuCrO_2 . Металлические Оже-пики Cu–Cu, о которых сообщалось в [22, 23], при нашем анализе методом электронной оже-спектроскопии не наблюдались.

Таблица 3. Концентрации элементов (атомные проценты) для 3 образцов монокристаллов 3R-CuCrO_2 после травления. Химическая связь для соответствующего элемента указана в скобках.					
	Cu (Cu-O)	O (Cu-O-Cr)	Cr (Cr-O)	Al (Al-O)	O (Cu-O-Al)
Образец 1	24,16 %	46,79 %	24,15 %	2,94 %	1,95 %
Образец 2	28,06 %	40,61 %	28,32 %	1,81 %	1,2 %
Образец 3	23,81 %	48,34 %	23,89 %	2,38 %	1,57 %

Диэлектрические свойства

Зависимости $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ (рис. 12) показывают такие особенности, как «ступеньки» и «изломы» в области температур T_m . Смещение их положения в сторону более высоких температур с ростом частоты указывает на релаксационную природу этих особенностей. Используя справедливое в релаксационной модели Дебая равенство $\omega\tau=1$ при T_m [14], были рассчитаны времена релаксации (τ) на исследуемых частотах $f=0.5\text{--}100\text{ кГц}$ ($\omega=2\pi f$). Зависимость $\tau(T_m)$ в координатах $\lg(\tau) - (1/T_m)$ хорошо аппроксимируется прямой линией, что свидетельствует о справедливости уравнения Аррениуса $\tau=1/2\pi f=\tau_0\exp(E_a/k_B T)$. По наклону прямой рассчитана энергия активации $E_a=0.51(3)\text{ эВ}$.

Найденное значение энергии активации отличается от полученного для керамических образцов, которое составляет 0.32 эВ. Это расхождение может быть связано с влиянием границ зерен в керамике и/или анизотропией электропроводности в кристаллах.

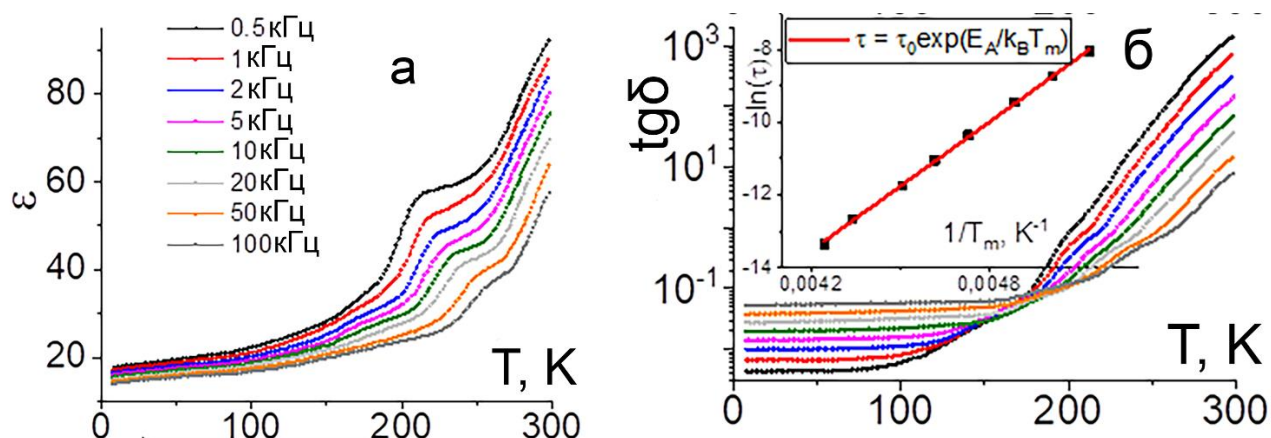


Рис. 12. Температурные зависимости (а) диэлектрической проницаемости ε , (б) тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ монокристаллического образца 3R-CuCrO_2 при различных частотах измерительного поля, приложенного вдоль оси c .

Измерение электрического сопротивления на постоянном токе

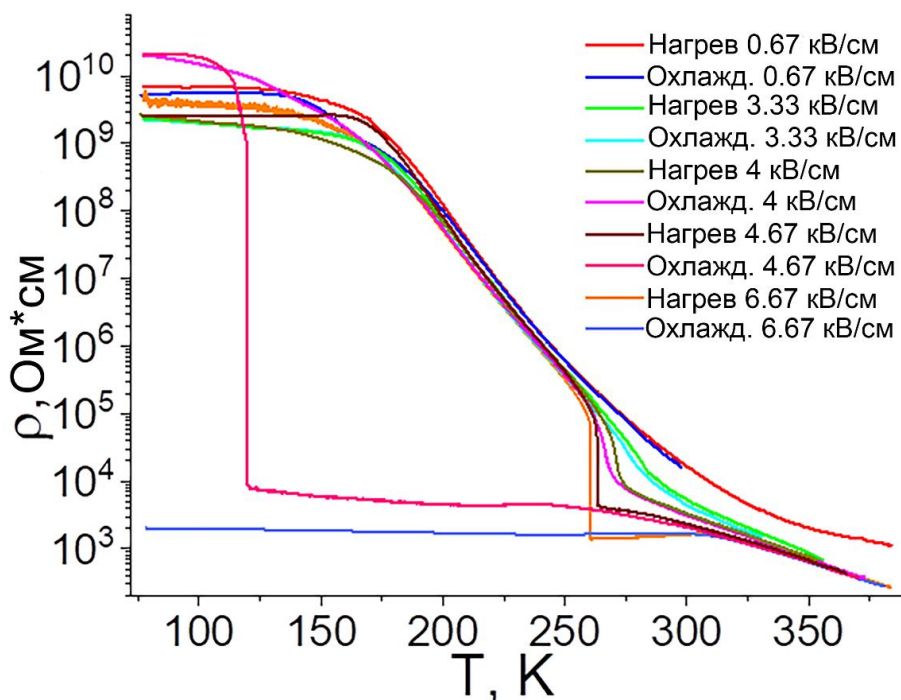


Рис. 13. Температурные зависимости электросопротивления на постоянном токе, измеренные в режимах охлаждения и нагрева монокристаллического образца 3R-CuCrO_2 .

В диапазоне температур 204–300 К зависимости $\rho_{\text{DC}}(T)$ (рис. 13) описываются активационным законом Аррениуса $\rho = \rho_0 \cdot \exp(E_a/k_B T)$ с энергией активации $E_a = 0.47(4)$ эВ. Данное значение близко по величине к 0.436 эВ, полученному в том же кристаллографическом направлении c для кристаллов, синтезированных в платиновых тиглях [19]. Значения энергии активации для механизма диэлектрической релаксации и электропроводимости близки по величине, что свидетельствует об их одинаковой физической природе. В диапазоне температур 180–204 К зависимости $\rho_{\text{DC}}(T)$ описываются формулой Мотта $\rho_{\text{DC}} = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ с характерной

температурой Мотта $T_0=8.2(2)\cdot 10^9$ К. При нагревании (охлаждении) образцов при напряженности электрического поля $E>4$ кВ/см в диапазоне температур 120–275 К наблюдается резкое уменьшение (увеличение) сопротивления, что свидетельствует о переходе кристалла из высокоомного состояния в низкоомное (или наоборот). Максимальное изменение сопротивления, наблюдаемое при этом эффекте переключения в настоящем исследовании, составляет около 5 порядков при $E=4.67$ кВ/см и $T=120$ К.

Эффект переключения проявляется также в виде S-образных вольт-амперных характеристик (ВАХ), содержащих участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Соответствующие ВАХ при температурах 270 К и 320 К при напряженности электрического поля до 3.5 кВ/см показаны на рис. 14.

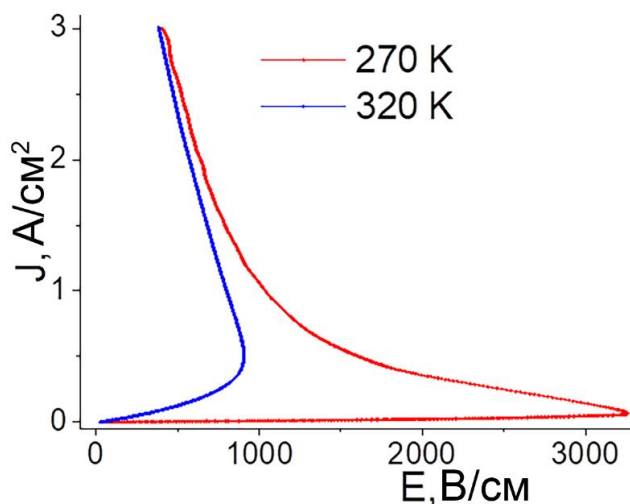


Рис. 14. Вольт-амперные характеристики 3R-CuCrO₂, измеренные при 270, 320 К.

Учитывая теоретические и экспериментальные результаты, приведенные в монографии [17], эффект переключения может быть связан с разрушением поляронного состояния носителей заряда электрическим полем. Инжекция носителей заряда увеличивает концентрацию поляронов малого радиуса. Когда концентрация поляронов достигает критического значения, система становится неустойчивой из-за взаимодействия между поляронами. В результате поляронное состояние носителей заряда разрушается с превращением их в квазисвободные носители заряда, что сопровождается резким увеличением подвижности.

Таким образом, результаты диэлектрических измерений, особенности исследований проводимости на постоянном токе и S-образные ВАХ позволяют предположить, что наблюдаемый эффект переключения образцов из высокоомного состояния в низкоомное может быть связан с разрушением поляронного состояния носителей заряда приложенным электрическим полем. Наблюдаемый эффект переключения в монокристаллах свидетельствует о том, что эффект является объемным, связанным с концентрацией носителей заряда [17].

В Заключение сформулированы основные результаты работы:

1. Определены условия синтеза керамических образцов фазы CuCrO₂ и CuCr_{1-x}Al_xO₂, методом обычной керамической технологии синтезированы образцы указанных фаз. Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что в системе CuCr_{1-x}Al_xO₂ ($0\leq x\leq 1$) образуется неограниченный ряд твердых растворов со структурой делафоссита ромбоэдрического 3R-политипа. Методом раствор-расплавной кристаллизации в системе Cr₂O₃ – CuO – Bi₂O₃ выращены монокристаллы 3R политипа CuCrO₂ и сопутствующей фазы Bi₁₆CrO₂₇.

2. Методом термогравиметрического анализа установлено, что при нагревании керамических образцов CuCrO₂ выше 700°C происходит необратимая потеря массы из-за летучести компонентов фазы (до 1.1 масс.% при 1340°C). В области 80–300 К изучены температурные зависимости изомерного сдвига и квадрупольного расщепления, мессбауэровских спектров CuCr_{0.95}⁵⁷Fe_{0.05}O₂. На полученных зависимостях не наблюдается особенностей, характерных для фазовых переходов. Выявлено аномальное поведение квадрупольного расщепления, которое заключается в его плавном увеличении с ростом температуры.

3. Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов уточнены параметры кристаллической структуры политипа 3R-CuCrO₂ при 120 и 300 К. Методом электронной Оже-спектроскопии установлено, что при высокотемпературном синтезе монокристаллов 3R-

CuCrO₂ в корундовых тиглях происходит частичное замещение Cr на Al (~8%). Обсуждаемые в литературе металлические связи Cu–Cu не были обнаружены.

4. В диапазоне 77–300 К исследованы температурные зависимости удельного сопротивления на постоянном токе $\rho_{DC}(T)$ керамических и монокристаллических образцов CuCrO₂, а также керамических образцов CuCr_{1-x}Al_xO₂. Обнаружено, что зависимости имеют полупроводниковый характер и проявляют монотонное уменьшение сопротивления при нагреве, при этом в области $T \approx 200$ К происходит смена механизма проводимости от активационного при $T \gtrsim 200$ К к прыжковому механизму с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи энергии Ферми при $T \lesssim 200$ К. При $T \gtrsim 200$ К зависимость $\rho_{DC}(T)$ хорошо аппроксимируется законом Аррениуса $\rho_{DC} = \rho_0 \exp(E_a/k_B T)$, а при $T \lesssim 200$ К подчиняется формуле Мотта $\rho_{DC}(T) = \rho_0 \exp(T/T_0)^{1/4}$.

5. Изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta(T)$ на частотах от 120 Гц до 1 МГц в диапазоне температур 77–300 К для керамики CuCrO₂ и в диапазоне 8–300 К для монокристаллов CuCrO₂. Обнаружено, что на зависимостях в области 90–250 К наблюдаются ступенчатые максимумы релаксационного характера. Установлено, что процесс релаксации описывается в рамках модели Дебая с энергией активации $E_a = 0.31(2)$ эВ для керамики CuCrO₂ и $0.51(3)$ эВ для монокристаллов CuCrO₂.

6. Обнаружен эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние, происходящего в диапазоне температур 120–275 К при приложении к образцам электрического поля с напряженностью выше 1 кВ/см. Эффект проявляется в виде скачков электросопротивления порядка 2–6 по величине, а также в виде S-образных вольт-амперных характеристик с участком отрицательного дифференциального сопротивления. Найденные особенности диэлектрических, нелинейных электрических свойств объясняются тем, что носители заряда в рассматриваемых фазах находятся в состоянии поляронов малого радиуса, которое под действием электрического поля переходит в квазисвободное состояние.

Список публикаций

Результаты по теме диссертации опубликованы в следующих отечественных и международных рецензируемых изданиях:

[A1] Bush A., **Matasov A.**, Andrianov V., Kozlov V. Detecting the effect of electric field threshold switching from high resistivity to low resistivity state in ceramic samples of the 3R-CuCrO₂ phase // **Physica B: Condensed Matter**. – 2023. – Vol. 668. – P. 415248.

[A2] **Matasov A.**, Bush A., Kozlov V., Glaz O. The effect of electric field threshold switching from high resistivity to low resistivity state in ceramic samples of CuCr_{1-x}Al_xO₂ delafossite solid solutions // **European Physical Journal B**. – 2024. – Vol. 97. – P. 99.

[A3] **Matasov A.**, Bush A., Kozlov V., et al. 3R-CuCrO₂ delafossite: crystal growth, crystal structure, dielectric and DC conductivity properties // **Discover Materials**. – 2024. – Vol. 4. – P. 73.

Список тезисов докладов автора, опубликованных в материалах конференций:

[A4] Козлов В.И., **Матасов А.В.**, Буш А.А., Тищенко Э.А. Синтез и электрические свойства керамики CuCrO₂ // Российская научно-техническая конференция с международным участием. Сборник докладов конференции «Инновационные технологии в электронике и приборостроении» Физико-технологического института РТУ МИРЭА, Том 1. — М.: РТУ МИРЭА, 2021. — 574 с.

[A5] **Матасов А.В.**, Буш А.А., Козлов В.И., Андрианов В.А. Синтез, термогравиметрические, диэлектрические, электрические и мессбауэровские исследования фазы CuCrO₂ со структурой делафоссита // VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» (ЛаПлаз-2022), посвященная 100-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии по физике Басова Николая Геннадиевича: Сборник научных трудов. — М.: НИЯУ МИФИ, 2022. — 453 с.

[A6] **Матасов А.В.**, Буш А.А., Козлов В.И. Получение и изучение керамических образцов твердых растворов CuCr_{1-x}Al_xO₂ // Перспективные материалы и технологии (ПМТ-

2023): Сборник докладов Национальной научно-технической конференции с международным участием Института перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, Москва, 10–15 апреля 2023 года / Под ред. А.Н. Юрасова. Том 1. — М.: МИРЭА - Российский технологический университет, 2023. — С. 201–208.

[А7] **Матасов А.В.**, Буш А.А., Козлов В.И. Электропроводимость и диэлектрические свойства монокристаллических образцов фазы $3R\text{-CuCrO}_2$ // Оптические технологии, материалы и системы (Оптотех-2023): Сборник докладов Международной научно-технической конференции, Москва, 11–15 декабря 2023 года. — М.: МИРЭА - Российский технологический университет, 2023. — С. 239–244.

Список литературы

1. Granqvist C. G. Transparent conductors as solar energy materials: a panoramic review // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2007. – Vol. 91. – P. 1529–1598. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.04.031>.

2. Wang Z., Nayak P. K., Caraveo-Frescas J. A., Alshareef H. N. Recent developments in p-Type oxide semiconductor materials and devices // *Advanced Materials*. – 2016. – Vol. 28. – P. 3831–3892. – DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201503080>.

3. Nomura K., Ohta H., Ueda K., et al. Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor // *Science*. – 2003. – Vol. 300. – P. 1269–1272. – DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1083212>.

4. Moreira M., Afonso J., Crepellere J., Lenoble D., Lunca-Popa P. A review on the p-type transparent Cu–Cr–O delafossite materials // *Journal of Materials Science*. – 2022. – Vol. 57. – P. 3114–3142. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06815-z>.

5. Ahmadi M., Asemi M., Ghanaatshoar M. Mg and N co-doped CuCrO_2 : a record breaking p-type TCO // *Applied Physics Letters*. – 2018. – Vol. 113. – P. 242101. – DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5051730>.

6. Pokhriyal P., Bhakar A., Singh M. N., et al. Possibility of relaxor-type ferroelectricity in delafossite CuCrO_2 near room temperature // *Solid State Sciences*. – 2021. – Vol. 112. – P. 106509. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106509>.

7. Crottaz O., Kubel F., Schmid H. Preparation of trigonal and hexagonal cuprous chromite and phase transition study based on single crystal structure data // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1996. – Vol. 122, No. 1. – P. 247–250. – DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0109>.

8. Amrute A.P., Łodziana Z., Mondelli C., Krumeich F., Pérez-Ramírez J. Solid-state chemistry of cuprous delafossites: synthesis and stability aspects // *Chem. Mater.* – 2013. – Vol. 25. – P. 4423–4435. – DOI: <https://doi.org/10.1021/cm402902m>.

9. Mugnier E., Barnabe A., Tailhades P. Synthesis and characterization of CuFeO_2 d delafossite powders // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177. – P. 607–612. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.11.026>.

10. Poienar M., Damay F., Martin C., Hardy V., Maignan A., Andre G. Revisiting the properties of delafossite CuCrO_2 : A single crystal study // *Phys. Rev. B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 014412. – DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.014412>.

11. Rusakov V.S., Presnyakov I.A., Gapochka A.M., Sobolev A.V., Matsnev M.E., Lekina Yu.O. Hyperfine interactions of ^{57}Fe impurity nuclei in multiferroic CuCrO_2 // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* – 2015. – Vol. 79(8). – P. 971–975. – DOI: <https://doi.org/10.3103/S1062873815080249>.

12. Gao C., Lin F., Zhou X., Shi W., Liu A. Fe concentration dependences of microstructure and magnetic properties for $\text{Cu}(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_2$ ceramics // *J. Alloys Compd.* – 2013. – Vol. 565. – P. 154–158. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.161>.

13. Emin D. Polarons // Cambridge University Press. – 2012. – P. 173–185. – DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO978113902343649>.

14. Jonscher A.K. Dielectric Relaxation in Solids // Chelsea Dielectrics Press Ltd. – London, 1983.

15. Maglione M. Polarons, Free charge localization and effective dielectric permittivity in oxides // In: Vikhnin V.S., Liu G.K. (Eds.), Springer Series of Topics in Solid-State Sciences. – Springer, New York, 2008. – HAL Id: hal-00493298. – <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00493298>.
16. Gantmacher V.F. Electrons in Disordered Media. – 3rd ed. – Fizmatlit, Moscow, 2013. – P. 288.
17. Emin D. Polarons // Cambridge University Press. – 2012. – P. 173–185. – DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO978113902343649>.
18. Li X., Han M., Zhang X., et al. Temperature-dependent band gap, interband transitions, and exciton formation in transparent p-type delafossite $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ films // Physical Review B. – 2014. – Vol. 90. – P. 035308. – DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.035308>.
19. Poienar M., Hardy V., Kundys B., Singh K., Maignan A., Damay F., Martin C. Revisiting the properties of delafossite CuCrO_2 : A single crystal study // J. Solid State Chem. – 2012. – Vol. 185. – P. 56–61. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.10.047>.
20. Kato S., Suzuki S., Ogasawara M. Synthesis and reversible oxidation/reduction behavior of delafossite-type $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ // J. Mater. Sci. – 2017. – Vol. 52. – P. 10718–10725.
21. Yokobori T., Okawa M., Konishi K., et al. Electronic structure of the hole-doped delafossite oxides $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2013. – Vol. 87. – P. 195124. – DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.195124>.
22. Zuo J., Kim M., O'Keeffe M., et al. Direct observation of d-orbital holes and Cu–Cu bonding in Cu_2O // Nature. – 1999. – Vol. 401. – P. 49–52. – DOI: <https://doi.org/10.1038/43403>.
23. Buljan A., Llunell M., Ruiz E., Alemany P. Color and Conductivity in Cu_2O and CuAlO_2 : A Theoretical Analysis of d10-d10 Interactions in Solid-State Compounds // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13. – P. 338–344. – DOI: <https://doi.org/10.1002/chin.200124002>.