

Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна  
Національної академії наук України

Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна  
Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Дзюба Михайло Олегович**

УДК 538.935, 537.312

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

### **Транспортні властивості гібридних систем з сильною електронною кореляцією**

01.04.07 – Фізика твердого тіла

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних  
наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне  
джерело \_\_\_\_\_

Науковий керівник: Цзян Юрій Миколайович,  
доктор фізико-математичних наук, професор

Харків – 2017

## АНОТАЦІЯ

*Дзюба М. О.* Транспортні властивості гібридних систем з сильною електронною кореляцією. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна Національної академії наук України, Харків, 2017.

Дисертаційна робота присвячена експериментальному виявленню та поясненню особливостей транспорту носіїв заряду в гібридних системах з сильними електронними кореляціями. Цей клас сполук включає в себе з'єднання на основі перехідних металів з незаповненими  $d$ - або  $f$ -атомними орбіталями. Взаємодія спіна, заряду і орбітального моменту електронів в таких матеріалах робить їх вкрай чутливими до зовнішніх впливів, таких як температура, магнітне поле, тиск або допування. Це призводить до появи в таких з'єднаннях унікальних електронних і магнітних властивостей. Найбільш відомими і вивченими ефектами в таких з'єднаннях є ефект колосального магнітоопору, що спостерігається в манганітах, і високотемпературна надпровідність купратів. При цьому свою роль в прояві цих ефектів грає фактор полікристалічності зразків, що характерний для гранульованих композитів типу керамік. Загалом, механізми переносу носіїв заряду в матеріалах з сильними електронними кореляціями можна поділити на два типи – внутрішньогранульні механізми кореляції електронів і механізми міжгранульного тунелювання, які існують у полікристалічних зразках. Це зумовлює змішаний, або гібридний, характер провідності. Крім гранульованих систем, що утворюються внаслідок технології виробництва, іншим класом гібридних

систем є штучні гетероконтакти створені з різних матеріалів. Особливості процесу андреевського відбиття, які мають місце у гетероконтактах нормальний метал (N) – надпровідник (S), дозволяють вивчати не тільки надпровідні властивості S берега контакту, але й спінову поляризацію носіїв заряду в N області. Ця обставина робить метод андреевської спектроскопії особливо актуальним в світлі відкриття залізовмісних надпровідників, електронна і магнітна структура яких є предметом гострих дискусій.

У роботі було досліджено кінетичні та гальваномагнітні властивості зразків найменш вивчених ербієвих кобальтитів в широкому інтервалі концентрацій допантив, температур та магнітних полів. Залежності питомого опору зразків системи  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  від температури практично в усьому інтервалі концентрацій виявляють напівпровідникову поведінку. Аналізуючи експериментальні залежності питомого опору від температури можна зробити висновок, що поведінка провідності зразків не може бути описана однією універсальною функцією, наприклад, тільки функцією активаційного (стрибкового) типу для чисто напівпровідникової системи. Це свідчить про гетерофазність системи і явну конкуренцію декількох видів обмінного зв'язку. Крім того провідність тісно пов'язана з концентрацією стронцію і зменшується відповідно до зменшення його концентрації, виявляючи максимум у вузькому проміжку концентрацій. Приймаючи концепцію змішаної провідності, ми скористалися уявленням про двофазну систему. Провідність однієї з фаз визначається стрибковим механізмом, а іншої – механізмом подвійного обміну. Опис експериментальних залежностей у рамках такої концепції непогано описує температурну залежність провідності при температурах нижче 50 К для тих концентрацій, де подвійний обмін найбільш суттєвий. Крім того, було спостережено значний магніторезистивний ефект (до 40%) у тій області концентрацій, де саме і відзначаються найбільш радикальні зміни

температурної поведінки провідності зразків за відсутності магнітного поля.

Також в системі  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  було досліджено залежності питомого опору від електричного поля. В інтервалі малих струмів виявлені нелінійні особливості транспорту в усьому інтервалі концентрацій допантів. Такі нелінійні стрибки опору є внутрішніми характеристиками вивчених матеріалів і виражаються в прояві режимів неомічної та омичної провідності. Струму, при якому відбувається такий кросовер, відповідає порогове значення електростатичного поля – поле пробую. Наявність порога напруги свідчить про перколяційний характер транспорту в зразках з кластерною структурою. Характерною особливістю цього ефекту є впорядкування напрямів стрибків опору при зниженні температури, а саме, напрямок стрибків опору від зразка до зразка при кімнатній температурі має випадковий характер, в той час як при температурі кипіння скрапленого азоту цей напрямок є універсальним. Така поведінка може також бути пояснена у рамках концепції змішаної провідності. При кімнатній температурі внесок різних механізмів в провідність є порівняним за порядком величини, тому від зразка до зразка з різною концентрацією допантів і різними геометричними параметрами перколяційних шляхів протікання струму, напрямок стрибка опору може бути різним. Інша ситуація має місце при низьких температурах. З огляду на пригнічення стрибкового механізму провідності, визначальним повинен бути механізм подвійного обміну. В цьому випадку стрибок повного опору в область омичної провідності завжди буде мати універсальний знак, що і демонструє експеримент. Також було виявлено, що при послідовній зміні концентраційного параметра значення поля пробую при кімнатній температурі змінюються немонотонно. В той же час при температурі скрапленого азоту експериментальна крива демонструє плавну залежить. Спільною особливістю поведінки обох кривих є зменшення поля пробую при збільшенні концентрації двовалентного стронцію. Ця, виявлена

вперше закономірність, імовірно свідчить про кореляцію між збільшенням концентрації Sr та зменшенням енергії, яка необхідна для реалізації механізмів, що підвищують провідність до омічної.

Було досліджено об'ємні гранульовані лантанові кобальтити  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$  та  $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{CoO}_3$  з розміром гранул 1 мкм, що відрізняється від розміру гранул зразків, котрі раніше вивчалися іншими авторами. Це дозволило виділити та оцінити вплив міжгранульних механізмів тунелювання електронів на транспортні властивості гранульованих систем. Так, вперше було спостережено перехід метал-неметал у провідності. Наявність мінімуму, як і будь-якого екстремуму, на залежностях опору від температури означає існування у відповідній області температур конкуруючих механізмів розсіювання або кореляції електронів з порівнянними за величиною внесками в провідність. Такий внесок в провідність гранульованої магнітної системи може бути обумовлений невластивим міжгранульним механізмом провідності, що заснований на принципі спін-поляризованого тунелювання носіїв заряду між гранулами в умовах їх антиферромагнітної взаємодії. Теоретичний опис у рамках такої концепції добре узгоджується з експериментом.

Дослідження гібридних систем з залізовмісними надпровідниками, мали метою вивчення впливу магнітного елемента в структурі надпровідника на характер перетворення струму в надструм на NS границі та вивчення характеру обмінних взаємодій в нормальному стані залізовмісних надпровідників. Ці гібридні системи являли собою притискні контакти з міді, з одного боку, та надпровідника – з іншого. Температури надпровідних переходів були визначені з транспортних вимірювань та становили для FeSe близько 6 К, для  $\text{LaO}_{0,85}\text{F}_{0,1}\text{FeAs}$  – 26 К. Діаметр таких контактів за оцінками був близько 10 мкм, що більше за характерні довжини вільного пробігу в цих матеріалах. Тобто, по-перше, мова йде про дифузійний режим транспорту носіїв заряду. По-друге, в таких мезоскопічних системах істотним фактором є ефект близькості.

Ефект близькості пов'язаний з дисперсією параметра порядку, просторовий масштаб якої особливо дуже великий в інтервалі температур поблизу критичної. В таких умовах власне поле транспортного струму здатне пригнічувати надпровідність, принаймні у масштабі глибини проникнення магнітного поля, який для надпровідників другого роду має порядок величини 0,1 мкм. Таким чином, в залежності від умов експерименту, а саме близькості критичної температури і величини транспортного струму NS границя може зміщуватися вглиб надпровідника, утворюючи мезоскопічний шар досліджуваної речовини в нормальному стані. Така концепція знаходить своє підтвердження в експерименті. Вимірювання температурних залежностей опору системи  $\text{Cu/LaO}_{0,85}\text{F}_{0,1}\text{FeAs}$  при різних значеннях транспортного струму показали, що у вивченому діапазоні струмів  $I=1\div 100$  мА нормальна частина точково-контактної системи зростає, а частка надпровідної частини зменшується при збільшенні вимірюваного струму. Більш того, той факт, що власне магнітне поле струму  $I=100$  мА може значно або повністю пригнічувати прояв надпровідного переходу свідчить про те, що товщина надпровідної частини контактів близько лондонівської глибини проникнення. Таким чином, можливі два режими транспорту – з NS межею всередині дослідженої речовини або з повністю пригніченою надпровідністю, принаймні в області вимірювання падіння напруги. Перший випадок реалізується в системі з  $\text{LaO}_{0,85}\text{F}_{0,1}\text{FeAs}$  при малих транспортних струмах і далеко від критичної температури. При ввімкненні зовнішнього магнітного поля, опір слабо залежить від його величини до полів близько 2 кЕ, починаючи з якого спостерігається значний від'ємний магнітоопір. Величина цього ефекту на порядок більша можливої слабколокалізаційної поправки. Ми пов'язуємо цей ефект з проявом спінзалежного характеру андреєвського відбиття (акумуляції спіна) через магнетизм шару залізовмісного надпровідника у нормальному стані. Коли ж надпровідність повністю пригнічена та NS границя відсутня, в гібридних системах

Cu/FeSe і Cu/LaO<sub>0,85</sub>F<sub>0,1</sub>FeAs виявлено додатність і парність магнітоопору, що може бути наслідком страйпового або нематичного, упорядкування локальних магнітних моментів залізовмісних надпровідників у нормальному стані.

*Ключові слова:* гранульовані кобальтити, подвійний обмін, магнітоопір, спін-поляризоване тунелювання, залізовмісні надпровідники, гетероконтакти, андреєвське відбиття, ефект близькості.

*Список публікацій здобувача:*

1. Цзян Ю. Н. Электрические свойства эрбиевых кобальтитов / Ю. Н. Цзян, М. О. Дзюба, В. Ф. Хирный, О. Г. Шевченко, А. А. Козловский // Физика низких температур. – 2009. – Т. 35, №11. – С. 1123–1132.
2. Chiang Yu. N. Transition metal-nonmetal in conductivity of ceramic hole-doped cobaltites / Yu. N. Chiang, M. O. Dzyuba, O. G. Shevchenko, A. A. Kozlovskii, V. Ph. Khirnyi // Journal of Modern Physics. – 2010. – Vol. 1, №5 – pp. 319–323.
3. Цзян Ю. Н. Низкотемпературный минимум сопротивления гранулированных дырочно-допированных кобальтитов / Ю. Н. Цзян, М. О. Дзюба, О. Г. Шевченко, В. Ф. Хирный // Физика низких температур. – 2012. – Т. 38, №1. – С. 76–82.
4. Chiang Yu. N. Conductance of non-ballistic point contacts in hybrid systems “normal metal/superconductor” Cu/Mo–C and Cu/LaOFFeAs / Yu. N. Chiang, M. O. Dzyuba, O. G. Shevchenko, A. N. Vasiliev // Physica C. Superconductivity and its Applications. – 2012. – Vol. 483. – pp. 149–155.
5. Chiang Yu. N. Study of the itinerant electron magnetism of Fe-based superconductors by the proximity effect / Yu. N. Chiang, D. A. Chareev, M. O. Dzuba, O. G. Shevchenko, A. N. Vasiliev // Physica C. Superconductivity and its Applications. – 2013. – Vol. 495. – pp. 153–159.

6. Dzyuba M. O. Spin-dependent conductivity of iron-based superconductors in a magnetic field / M. O. Dzyuba, Yu. N. Chiang, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev // *Physica B: Condensed Matter*. – 2015. – Vol. 464, №1 – pp. 68–73.
7. Дзюба М. О. Нелинейное электросопротивление четырехкомпонентного кобальтита  $\text{ErSrCoO}$  в широком интервале концентраций допантов / М. О. Дзюба, Ю. Н. Цзян, О. Г. Шевченко, В. Ф. Хирный // 2-а Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених “Фізика низьких температур” (КМВ ФНТ 2009), 1-5 червня, 2009 : тези допов. – Україна, Харків, 2009. – С. 153.
8. Dzyuba M. O. Nonlinear electrical resistivity of four-component cobaltite  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-x}$  over a wide range of dopant concentrations / M. O. Dzyuba, Yu. N. Chiang, O. G Shevchenko, V. Ph. Khirnyi // International Conference “Functional Materials”, 5-10 october, 2009 : conference program. – Ukraine, Partenit, 2009. – P. 30.
9. Dzyuba M. O. Nonmonotonic temperature-dependent resistance of granular cobaltites  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{Ag}_{1-y}\text{CoO}_3$  at low temperatures / M. O. Dzyuba, Yu. N. Chiang, O. G Shevchenko // International Conference for Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS”, 6-10 june, 2011 : book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2011. – P. 67.
10. Chiang Yu. N. Low temperature resistance minimum in granular hole-doped cobaltites / Yu. N. Chiang, M. O. Dzyuba, O. G Shevchenko, V. Ph. Khirnyi // International Conference “Functional Materials”, 3-8 october, 2011 : book of abstracts. – Ukraine, Partenit, 2011.
11. Dzyuba M. O. Conductance of non-ballistic point contacts  $\text{Cu/LaOFFeAs}$  / M. O. Dzyuba, Yu. N. Chiang, O. G Shevchenko, A. N. Vasiliev // International Conference for Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS”, 14-18 may, 2012 : book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2012. – P. 64.
12. Chiang Yu. N. The study of the itinerant electron magnetism of Fe-based superconductors by the proximity effect / Yu. N. Chiang, M. O. Dzyuba, O. G Shevchenko, A. N. Vasiliev // International Conference for Young



Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS”, 3-7 june, 2013 : book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2013. – P. 26.

13. Dziuba M. O. The negative spin-dependent magnetoresistance in heterocontacts with Fe-based superconductor LaOFFeAs / M. O. Dziuba, Yu. N. Chiang, D. A. Chareev // International Conference for Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS”, 2-6 june, 2014 : book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 54.

14. Chiang Yu. N. The hysteresis of magnetoresistance in heterocontacts with Fe-based superconductors / Yu. N. Chiang, M. O. Dziuba, D. A. Chareev // 3th International workshop on point-contact spectroscopy, 8-11 september, 2014 : workshop program & abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2014.

15. Chiang Yu. N. Spin-dependent transport in iron-based superconductors in a magnetic field / Yu. N. Chiang, M. O. Dziuba, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev // International Conference “LT-27”, 6-13 august, 2014 : book of abstracts. – Argentina, Buenos Aires, 2014. – P. 70.

## ANNOTATION

*Dzyuba M. O.* Transport properties of hybrid systems with strongly correlated electrons. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a candidate of physical and mathematical sciences degree (PhD) in speciality 01.04.07 «Solid State Physics». – B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2017.

The thesis is dedicated to the experimental manifestation and explanation of the peculiarities of charge transport in hybrid systems with strongly correlated electrons. This class of compounds includes a transition metal compound with

incomplete *d*- or *f*-atomic orbitals. The interaction of spin, charge and orbital momentum of electrons in such materials makes them extremely sensitive to external influences such as temperature, magnetic field, pressure or doping. This leads to the appearance in such compounds of unique electronic and magnetic properties. The most known and studied effects in such compounds are the effect of a colossal magnetoresistance, that observed in manganites, and high-temperature superconductivity of cuprates. Wherein, its role in the manifestation of these effects is played by the polycrystallinity of samples, which is characteristic for granular composites such as ceramics. In general, mechanisms of the charge transport in materials with strongly correlated electrons can be divided into two types - intragranular mechanisms of electron correlation and intergranular tunneling mechanisms, which exist in polycrystalline specimens. This causes a mixed, or hybrid, nature of conductivity. In addition to the granular systems, which is created as a result of the production technology, the other class of hybrid systems are artificial heterojunctions created from different materials. The features of the Andreev reflection process, which occur in the heterojunction of normal metal (N) – superconductor (S), allow us to study not only the superconducting properties, but also the spin polarization of charge carriers in the N region. This fact makes the method of Andreev spectroscopy particularly relevant in the light of the discovery of iron-based superconductors, the electronic and magnetic structure of which is the subject of heated discussions.

In this work the kinetic and galvanomagnetic properties of the least studied erbium cobaltites in a wide range of dopant concentrations, temperatures and magnetic fields were studied. The dependence of the specific resistance versus temperature of the samples  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  system reveals a semiconductor behavior almost at the whole concentration range. Analyzing the experimental dependences of the specific resistance versus temperature, it can be conclude that the behavior of the conductivity of the samples can not be described by one universal function, for example, only as an activation (hopping) type for a purely

semiconductor system. This testifies to the heterophasicity of the system and the obvious competition of several types of exchange interactions. In addition, the conductivity is closely related to the concentration of strontium and decreases in accordance with the decrease in its concentration, detecting a maximum in a narrow range of concentrations. Taking the concept of mixed conductivity, we took the concept of a two-phase system. The conductivity of one of the phases is determined by the hopping mechanism, and the other - by the double exchange mechanism. The description of experimental dependencies within the framework of such concept describes well the temperature dependence of conductivity at temperatures below 50 K for the concentrations, where the double exchange is the most significant. In addition, a significant magnetoresistance effect (up to 40%) was observed in the region of concentrations, where the most drastic changes in the temperature behavior of the conductivity are observed in the absence of a magnetic field.

Also, in the  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  system, the dependence of the resistance versus electric field was investigated. The nonlinear features of transport in the whole range of dopant's concentrations were revealed in the interval of small currents. Such nonlinear jumps of resistance are internal characteristics of the studied materials and are expressed in the manifestation of modes of non-ohmic and ohmic conductivity. The current, at which such crossover occurs, corresponds to the threshold value of the electrostatic field - the breakdown field. The presence of a voltage threshold testifies to the percolation nature of transport in samples with cluster structure. A characteristic feature of this effect is the ordering of the resistance jumps directions with the temperature decreasing. Namely, the direction of resistance jumps from the sample to the sample at room temperature has a random character, while at the temperature of the liquefied nitrogen, this direction is universal. This behavior can also be explained within the framework of the concept of the mixed conductivity. At room temperature, the contribution of various mechanisms to conductivity is comparable in order of magnitude, therefore, from sample to sample with different concentrations of dopants and

different geometrical parameters of percolation paths of current flow, the direction of resistance jump may be different. Another situation occurs at the low temperatures. In view of the suppression of the hopping mechanism of conductivity, the double exchange mechanism must be dominant. In this case, the jump of full resistance to the regime of ohmic conductivity will always have a universal sign, as the experiment demonstrates. It was also found that the value of the breakdown field at room temperature changes nonmonotonically with doping concentration. At the same time, at a temperature of liquefied nitrogen, the experimental curve demonstrates a smooth dependence. The common feature of the both curves is the reduction of the breakdown field with increasing strontium concentration. This, revealed for the first time in the pattern, presumably indicates a correlation between the increasing of the Sr concentration and the decreasing an energy, which is necessary for the implementation of mechanisms that increase the conductivity to the ohmic behavior.

Also it was investigated the bulk granulated lanthanum cobaltites  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_3$  and  $(\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35})_{0.95}\text{Ag}_{0.05}\text{CoO}_3$  with a granule size of 1  $\mu\text{m}$ . This granule size differs from those which were studied earlier by other authors. This made it possible to isolate and evaluate the influence of intergranular tunneling mechanisms of electron correlation on the transport properties of granular systems. Thus, for the first time, metal-nonmetal transition in conductivity was observed. The presence of a minimum on the dependence of the temperature resistance, as well as any extremum, means the existence of competing scattering or correlation electron mechanisms with comparable contributions to conductivity in the corresponding region of temperature. Such a contribution to the conductivity of a granular magnetic system may be due to the intergranular conduction mechanism, which is based on the principle of spin-polarized tunneling of charge carriers between granules under conditions of their antiferromagnetic interaction. The theoretical description within this concept is in good agreement with the experiment.

Research of hybrid systems with iron-based superconductors aimed at studying the influence of a magnetic element in the structure of the superconductor on the nature of the current transformation into supercurrent on the NS boundary and the study of the nature of exchange interactions in the normal state of iron-containing superconductors. These hybrid systems were clamping contacts of copper –on one side, and superconductor – on the other. The temperature of the superconducting transitions determined from the transport measurements was about 6 K for FeSe, and for  $\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$  - 26 K. The diameter of such contacts was estimated to be about 10  $\mu\text{m}$ , which is more than the characteristic mean free path in these materials. That is, first of all, we are talking about the diffusion regime of the charge carriers transport. Secondly, the proximity effect is a significant factor in such mesoscopic systems,. The proximity effect is related to the variance of the order parameter, whose spatial scale is particularly large in the temperature range near the critical one. In such conditions, the magnetic field of the transport current can suppress superconductivity, at least in the scale of the penetration depth of the magnetic field, which for a II superconductor has an order of magnitude 0.1  $\mu\text{m}$ . Thus, depending on the conditions of the experiment, namely, the proximity of the critical temperature and the value of the transport current, NS boundary can be displaced deep into the superconductor, forming the mesoscopic layer of the superconductor in the normal state. Such a concept finds its confirmation in the experiment. Measurement of the temperature dependences of the resistance of the system  $\text{Cu}/\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$  at different values of the transport current showed that in the studied range of currents  $I=1\div 100$  mA the normal part of the point-contact system increases, and the superconducting part decreases with increasing the measured current. Moreover, the fact that the actual magnetic field of current  $I=100$  mA can significantly or completely suppress the manifestation of the superconducting transition indicates that the thickness of the superconducting part of the contacts near the London's penetration depth. Thus, two regimes of transport are possible - with the NS boundary inside of the

investigated superconductor or with completely suppressed superconductivity, at least, in the part where the voltage drop is measuring. The first case is realized in a  $\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$  system at low transport currents and far from the critical temperature. When the external magnetic field is turned on, the resistance weakly depends on its value to fields of about 2 kOe, from which a significant negative magnetoresistance is observed. The magnitude of this effect is an order of magnitude higher than the possible weak localization correction. We associate this effect with the manifestation of the spin-dependent character of the Andreev reflection (the accumulation of spin) due to the magnetism of the layer of the iron-based superconductor in the normal state. When the superconductivity is completely suppressed and the NS boundary is absent, in the hybrid systems Cu/FeSe and Cu/ $\text{LaO}_{0.85}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$ , the porosity and parity of the magnetoresistance were found, which may be the result of a stripe or a nematic ordering of the local magnetic moments.

*Key words:* granular cobaltites, double exchange, magnetoresistance, spin-polarized tunneling, iron-based superconductors, heterojunctions, Andreev reflection, proximity effect.

## ЗМІСТ

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ	17
ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ СПОЛУК І ЗАЛІЗОВМІСНИХ НАДПРОВІДНИКІВ (ОГЛЯД)	23
1.1. Перовскіти	23
1.1.1. Кристалічна структура перовскітоподібних матеріалів	23
1.1.2. Особливості $d$ – орбіталей перехідних металів у перовскітах	25
1.1.3. Конкуренція фаз	33
1.1.4. Перовскітні кобальтити	35
1.1.5. Вплив фактора полікристалічності на властивості перовскітів	41
1.2. Шаруваті надпровідники на основі заліза	42
1.2.1. Особливості кристалічної структури	42
1.2.2. Зв'язок між величиною критичної температури і характеристиками кристалічної та електронної структур	45
1.2.3. Андреєвська спектроскопія	49
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ	55
2.1. Надпровідниковий нуль-піковольтметр	56
2.2. Інша експериментальна техніка	61
2.2.1. Регулювання та вимір температури	61
2.2.2. Магнітне поле	62
2.3. Висновки до розділу 2	62
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТІВ КОРЕЛЯЦІЇ НОСІЇВ ЗАРЯДУ В ГРАНУЛЬОВАНИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ КОБАЛЬТИТАХ	63
3.1. Зразки та методика вимірювань	64
3.2. Власні механізми кореляції електронів	66

3.2.1.	Ефекти за відсутності магнітного поля	66
3.2.2.	Магніторезистивний ефект	72
3.3.	Невласні механізми кореляції електронів	76
3.3.1.	Перколяційні ефекти обумовлені електричним полем	76
3.3.2.	Перехід метал–неметал в провідності лантанових кобальтитів	80
3.4.	Висновки до розділу 3	89
<b>РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА</b>		
<b>ГЕТЕРОКОНТАКТІВ З ЗАЛІЗОВМІСНИМИ НАДПРОВІДНИКАМИ</b>		
		90
4.1.	Зразки та методика вимірювань	90
4.2.	Безбар'єрна NS границя небалістичного контакту в умовах ефекту близькості	93
4.3.	Електронний транспорт гетероконтактів Cu/LaOFFeAs і Cu/FeSe в магнітному полі.	99
4.3.1.	NS режим. Від'ємний магнітоопір	102
4.3.2.	NN режим. Додатній магнітоопір	107
4.4.	Висновки до розділу 4	110
<b>ВИСНОВКИ</b>		111
<b>ПОДЯКИ</b>		112
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>		113



## СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

СЕК – сильні електронні кореляції

ННПВ – надпровідниковий нуль-піковольтметр

ESCO –  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

LSCO –  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$

LSACO –  $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{CoO}_3$

LACO –  $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}\text{CoO}_3$

$T_C$  – температура Кюрі

$T_K$  – температура надпровідного переходу

АФМ – антиферромагнітний

ФМ – ферромагнітний

## ВСТУП

### Актуальність теми

Великий клас сполук з сильними електронними кореляціями (СЕК) включає в себе матеріали на основі перехідних металів з незаповненими  $d$ - або  $f$ -атомними орбіталями. Сильна локалізація цих орбіталей в просторі призводить до значної взаємодії між електронами, на відміну від випадку електронів  $s$ - або  $p$ -орбіталей, і непридатності наближення вільних електронів. Взаємодія спіна, заряду і орбітального моменту  $d$ - або  $f$ -електронів в таких матеріалах робить їх вкрай чутливими до зовнішніх впливів, таких як температура, магнітне поле, тиск або допування. Це призводить до появи в таких з'єднаннях унікальних електронних і магнітних властивостей. Найбільш відомими і вивченими ефектами в з'єднаннях з СЕК є ефект колосального магнітоопору, що спостерігається в манганітах [1], і високотемпературна надпровідність купратів [2]. Однак цим інтригуючі явища, які спостерігаються в сілнокорельованих системах, не вичерпуються; крім вищенаведеного, можна виділити наступні ефекти – перехід метал-ізолятор [3], зарядове впорядкування [4], фазове розшарування [5-7], сегнетоелектрика [8] та інше. При цьому свою роль в прояві цих ефектів грає фактор полікристалічності зразків, що характерний для гранульованих композитів типу керамік [9, 10]. Загалом, механізми переносу носіїв заряду в матеріалах з СЕК можна поділити на два типи – внутрішньогранульні механізми кореляції електронів і механізми міжгранульного тунелювання [10], що зумовлює змішаний, або гібридний, характер провідності. Оскільки більшість багатокomпонентних сполук синтезуються саме у вигляді гранульованих керамік, актуальним завданням з точки зору практичного застосування є з'ясування механізмів міжгранульного тунелювання та впливу на них геометричних і просторових параметрів кристалітів. Така різноманітність явищ в матеріалах з СЕК вже призвела до ряду технологічних рішень, а в

перспективності їх подальшого застосування в науці і техніці не доводиться сумніватися.

Крім гранулярних систем, що утворюються внаслідок технології виробництва, іншим відомим класом гібридних систем є штучні гетероконтакти, створені з різних матеріалів. Андреєвська спектроскопія, в основі якої лежить створення та дослідження транспортних властивостей гетероконтактів нормальний метал (N) – надпровідник (S), дозволяє визначати не тільки надпровідні властивості S берега контакта, але й спінову поляризацію носіїв заряду в N області контакта [11]. Ця обставина робить метод андреєвської спектроскопії особливо актуальним в світлі відкриття нового класу сполук з СЕК – залізовмісних надпровідників, електронна і магнітна структура яких є предметом гострих дискусій [12-16].

Таким чином, тема дисертаційної роботи є актуальною, як з точки зору фундаментальної сучасної науки, так і прогнозованих перспектив практичних застосувань.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційна робота виконана у відділі транспортних властивостей провідних та надпровідних систем Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна Національної академії наук України відповідно до відомчих тематичних програм Національної академії наук України: 1.4.10.5.8 – “Квантові електронні явища у нових провідних системах” (номер державної реєстрації 0107U000945, термін виконання 2007-2011 рр.) та 1.4.10.5.9 – “Електронний транспорт у нових провідних та надпровідних системах” (номер державної реєстрації 0112U002637, термін виконання 2012-2016 рр.).

### **Мета и завдання дослідження**

**Метою** дисертаційної роботи є експериментальне виявлення та пояснення особливостей транспорту носіїв заряду в гібридних системах, таких як гранульовані кобальтити та гетероконтакти на основі

залізовмісних надпровідників. Для досягнення поставлених цілей вирішувалися наступні **завдання**:

1. Виготовлення зразків гібридних систем і визначення їх структурних та геометричних параметрів.
2. Дослідження кінетичних та гальваномагнітних властивостей зразків у широкому інтервалі температур і магнітних полів.
3. Формулювання науково обґрунтованих висновків про фізичну природу виявлених особливостей транспорту носіїв заряду та закономірності в їх прояві.

**Об'єктом дослідження** в роботі є транспорт носіїв заряду в системах з сильною електронною кореляцією, таких як гранульовані дірководоповані кобальтити, залізовмісні надпровідники та гетероконтакти на їх основі.

**Предметом дослідження** є кінетичні та гальваномагнітні властивості гранульованих дірководопованих кобальтитів та гетероконтактів на основі залізовмісних надпровідників.

#### **Методи дослідження**

Чотиризондовий метод вимірювання електричного опору.

Метод прецезійного вимірювання надмалих різниць напруги за допомогою надпровідникового нуль-піковольтметра.

Андреевська спектроскопія.

Методики охолодження та регулювання температури експериментальних зразків (2–300 K).

Технології створення магнітних полів до 4 кЕ та до 100 кЕ (Лабораторія сильних магнітних полів та низьких температур, м. Вроцлав, Польща).

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

В роботі вперше досліджено транспортні властивості системи  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  в широкому інтервалі концентрацій допантив ( $0,25 < x < 0,99$ ), температур (2–300 K) та помірних магнітних полях (до 4 кЕ). Виявлено

аномальне зростання провідності та великий магніторезистивний ефект у вузькому проміжку концентрацій Sr ( $0,8 < x < 0,99$ ). Також в інтервалі малих струмів виявлені індуковані електричним полем нелінійні особливості перколяційного транспорту; вперше було спостережено такі закономірності, як зменшення поля пробою при збільшенні концентрації двовалентного стронцію. Вперше в об'ємних гранульованих кобальтитах  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$  та  $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{CoO}_3$  з розміром гранул близько 1 мкм виявлено перехід від металічної до неметалічної поведінки провідності при зниженні температури.

В мезоскопічних гетероконтактах з залізовмісними надпровідниками  $\text{LaO}_{0,85}\text{F}_{0,1}\text{FeAs}$  і  $\text{FeSe}$  в умовах андреевського відбиття провідність у зовнішньому магнітному полі, починаючи з полів більше  $10^3$  Е, підвищується, зумовлюючи від'ємний магнітоопір. В той час як в умовах пригніченої надпровідності магнітоопір додатній і парний.

### **Практичне значення отриманих результатів**

Результати дисертації в першу чергу роблять внесок у розуміння фундаментальних процесів, що мають місце в системах з сильно корельованими електронами. Тим не менш, виявлені в системі  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  значний магніторезистивний ефект (від  $-10\%$  до  $+40\%$ ) та яскраво виражений напівпровідниковий характер залежності опору від температури обумовлюють можливість практичного застосування цього з'єднання при створенні датчиків магнітного поля та температури.

### **Особистий внесок здобувача**

Всі наукові статті, в яких представлені основні результати дисертаційної роботи, виконані здобувачем у співавторстві. Всі результати експериментальних досліджень, які виносяться на захист, отримані з особистою активною участю здобувача. Здобувач виконав великий обсяг криогенних експериментів, брав безпосередню участь у всіх етапах обробки, систематизації та аналізу експериментальних даних, а так само в підготовці результатів до опублікування у вигляді наукових статей і

доповідей на конференціях високого рівня. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

### **Апробація результатів дисертації**

Результати роботи були представлені на конференціях та семінарах, у тому числі:

- 1) Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених “Фізика низьких температур” (КМВ ФНТ 2009) (Харків, Україна, 2009).
- 2) International Conference “Functional Materials” – 2009 (ICFM - 2009) (Partenit, Ukraine, 2009).
- 3) 2-nd International Conference for Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS” (ICYS-LTP-2011) (Kharkiv, Ukraine, 2011).
- 4) International Conference “Functional Materials” - 2011 (ICFM -2011) (Partenit, Ukraine, 2011).
- 5) International Conference for Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS” (ICYS–LTP–2012) (Kharkiv, Ukraine, 2012).
- 6) International Conference for Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS” (ICYS–LTP–2013) (Kharkiv, Ukraine, 2013).
- 7) “Workshop on Hot Top in HTSC: Fe-Based Supercond., Rus-Ukr-Germ” (Moscow, Russia, 2013).
- 8) International Conference for Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS” (ICYS–LTP–2014) (Kharkiv, Ukraine, 2014).
- 9) International Conference “LT-27” (Buenos Aires, Argentina, 2014).

### **Публікації**

Основний зміст дисертації викладено в 15 наукових працях. Серед них 6 статей у спеціалізованих наукових журналах [17-22] і 9 тез доповідей на конференціях [23-31].

### **Структура дисертаційної роботи**

Дисертація складається зі вступу, чотирьох глав, висновків та списку цитованих джерел, що містить 185 найменувань. Загальний обсяг дисертації 134 сторінки, включаючи 46 рисунків та 1 таблицю.

## РОЗДІЛ 1.

### ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ СПОЛУК І ЗАЛІЗОВМІСНИХ НАДПРОВІДНИКІВ (ОГЛЯД)

#### 1.1. Перовскіти

Одним з найпоширеніших класів матеріалів на Землі є оксиди. Вони складаються з кисню і, принаймні, одного іншого елемента. Цей клас включає в себе як прості бінарні сполуки, так і більш складні з'єднання, що містять декілька катіонів. Хоча більшість оксидів є ізоляторами, проте, серед них багато провідників з незвичайними електронними властивостями, які забезпечують їх практичне застосування як прозорих провідних покриттів  $((\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1})$  [32], твердотільних паливних елементів  $(\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2)$  [33], п'єзоелектричних та сегнетоелектричних перетворювачів  $(\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3)$  [34] і сегнетоелектричної енергонезалежної пам'яті [8] та інше.

##### 1.1.1. Кристалічна структура перовскітоподібних матеріалів

Особливий клас складних оксидів, який знаходиться в центрі уваги вже понад півстоліття - перовскіти, іменовані за назвою мінералу  $\text{CaTiO}_3$ . Елементарна комірка їх кристалічної структури близька до куба з трьома різними атомними позиціями – кутові позиції (положення *A*), зазвичай зайняті лужноземельними або рідкісноземельними елементами, в положенні *B* знаходиться перехідний метал, а центри граней зайняті киснем (Рис. 1.1). Їх хімічна формула має вигляд  $\text{ABO}_3$ . Еквівалентно кристалічна структура може бути представлена як мережа октаєдрів  $\text{BO}_6$  з загальними кутами.

Для такої структури В. М. Гольдшмідт визначив критерій найкращого (в сенсі щільності упаковки) поєднання координаційних багатогранників [35]:

$$(r_A + r_O) = t\sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1.1)$$

де  $t$  – фактор толерантності, що враховує спотворення структури,  $r_A$ ,  $r_B$  и  $r_O$  – іонні радіуси елементів в позиціях  $A$  і  $B$  та кисню, відповідно.

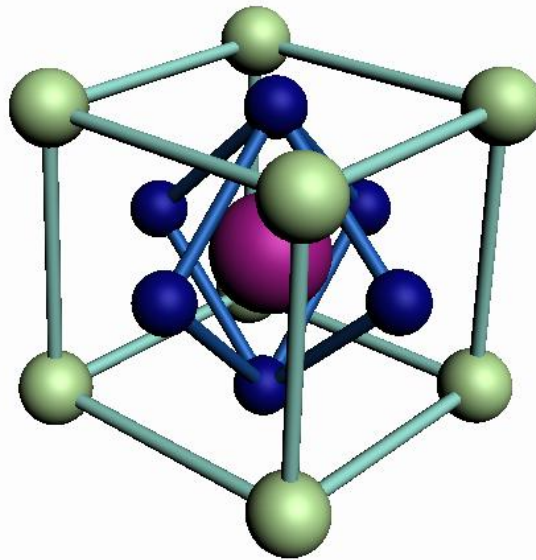


Рис. 1.1 Елементарна комірка перовскіту із зазначенням положень атомів  $A$ ,  $B$  і кисню.

Для ідеальної кубічної комірки значення  $t=1$ , але таке значення рідко спостерігається в реальних структурах. Перовскітна структура стійка до варіацій іонних радіусів  $A$  і  $B$ , і відомо, що в реальних структурах  $t$  може приймати значення від 0,8 до 1,02. Зміна  $t$  призводить до нахилу та спотворень  $BO_6$  октаедрів, що знижує симетрію кристала до ромбоедричної, тетраедричної, моноклінної або триклінної, індукуючи нецентросиметричні властивості, наприклад, сегнетоелектрику [8].

Як  $A$ , так і  $B$  позиції перовскітної структури можуть бути піддані заміщуючому легуванню. Одночасно з цим можуть існувати кисневі



вакансії. Подібно до інших оксидів, як ZnO [36], кисневі вакансії в перовскітах є донорами електронів (або компенсаторами дірок в матеріалах  $p$  – типу). Тому нестехіометрія по кисню впливає на електронні та магнітні властивості матеріалу. У підсумку загальна формула допованих перовскітів матиме вигляд  $A_{1-x}A_xB_{1-y}B_yO_{3-\delta}$ , де  $\delta$  – нестехіометрія по кисню.

Гнучкість елементного складу в перовскітах і похідних від них матеріалах призводить до різноманітного спектру функціональних можливостей, таких як колосальний магнітоопір в манганітах [9], високотемпературна надпровідність в купратах [37], змішана йонна провідність в кобальтитах [38] і сегнетоелектрика в BaTiO<sub>3</sub> [8]. Більш того, так як всі вони мають практично ідентичні кристалічні структури з близькими значеннями параметрів ґратки, вони потенційно можуть бути легко поєднані один з одним, для отримання багатофункціональних матеріалів, таких як мультифероїки [39].

### 1.1.2. Особливості $d$ – орбіталей перехідних металів у перовскітах

На відміну від металів і звичайних напівпровідників зв'язок в перовскітах перехідних металів є в основному іонним через велику різницю в електронегативності між катіонами і киснем, з відносно малим ковалентним внеском, що часто призводить до електронної заселеності гібридизованих орбіталей. Електронні властивості таких перовскітів здебільшого визначаються  $d$  електронами атомів в позиції  $B$  і їх гібридизацією з сусідніми  $2p$  орбіталями кисню. Електронне перенесення між найближчими  $B$  атомами сильно залежить від кута  $B-O-B$  зв'язку і довжини зв'язку  $B-O$ , в той час як атоми на позиціях  $A$  тільки побічно впливають на транспорт через вплив на властивості  $B-O$  зв'язку. Тому огляд фізики  $d$ -орбіталей в таких матеріалах необхідний для розуміння їх складного електронного та магнітного поведень.

#### 1.1.2.1. Розщеплення в кристалічному полі і правило Хунда

У перехідних металів частково або повністю заповнені  $d$ -орбіталі і, не дивлячись на  $4s$  електрони з більшим головним квантовим числом, саме  $d$  електрони беруть участь в утворенні зв'язків і транспорті (як результат  $n+l$  правила орбітального заповнення) [40]. У вільному атомі (або іоні) п'ять  $d$ -орбіталей ( $xy, yz, zx, x^2-y^2, z^2$ ) енергетично вироджені і відрізняються тільки просторовою формою. У декартовій системі координат орбіталі  $x^2-y^2$  і  $z^2$  лежать по осях, в той час як орбіталі  $xy, yz, zx$  знаходяться між осей (Рис. 1.2 (а)). Однак в іонному кристалі або металевому комплексі виродження знімається статичним електричним полем найближчих аніонних сусідів (лігандів). У матеріалах з октаедричною координаційною симетрією орбіталі  $x^2-y^2, z^2$  ( $e_g$  орбіталі) спрямовані прямо в напрямку лігандів; тому електрони цих орбіталей відчувають посилене кулонівське відштовхування в порівнянні з  $xy, yz, zx$  орбіталями ( $t_{2g}$  орбіталі), які орієнтовані між лігандами. Тому енергія  $t_{2g}$  орбіталей буде нижчею, ніж енергія  $e_g$  орбіталей. Величина енергії розщеплення  $e_g$  і  $t_{2g}$  орбіталей  $\Delta_{\text{окт}}$  залежить від природи іонів металу і ліганда, ступеня окислення металу і розташування лігандів навколо іона металу. Це явище відоме як розщеплення в кристалічному полі (Рис. 1.2 (б)). Величину енергії розщеплення рівнів зазвичай визначають з оптичних спектрів, і для  $\text{LaSrMnO}_4$   $\Delta_{\text{окт}} \approx 1,2$  eV [41].

У відсутності інших взаємодій кристалічне поле індукує енергетичну щілину, яка визначає зайнятість  $d$  орбіталей. Однак згідно з правилом Хунда сумарне значення спінового квантового числа даного підшару має бути максимальним [35], що кількісно можна уявити як внутрішньоатомну обмінну енергію  $H_{\text{ex}}$ , яка забезпечує виконання цього правила. Тому поки кристалічне поле сприяє знаходженню всіх  $d$  електронів на нижніх  $t_{2g}$  орбіталях, обмін Хунда прагне розмістити електрони по максимальній кількості орбіталей. В результаті основний стан іона перехідного металу в октаедричному оточенні визначається двома протилежними тенденціями, в залежності від співвідношення яких, ініціюються різні спінові стани.

Найбільш цікавими в цьому плані є перовскітні структури з кобальтом, для яких  $\Delta_{\text{окт}}$  і  $H_{\text{ex}}$  порівняні за величиною. Через це вплив температури, тиску або магнітного поля може призводити до зміни спінового стану, і, як наслідок, магнітного моменту іонів кобальту. Рис. 1.3 демонструє різноманіття можливих станів іонів кобальту в дірководопованих кобальтитах.

#### 1.1.2.2. Ефект Яна-Теллера

Згідно з теоремою Яна-Теллера, при виродженому електронному стані будь-яке симетричне розташування ядер (тільки за винятком розташування на одній прямій) нестійке. В результаті цієї нестійкості ядра змістяться так, щоб симетрія їх конфігурації порушилася настільки, що виродження терма виявиться повністю знятим [43]. У октаедричних і тетраедричних ґратках ефект Яна-Теллера проявляється як видовження або стискання (по осі  $z$ ) координаційного поліедра і зняття виродження  $e_g$  та  $t_{2g}$  орбіталей (мається на увазі виродження відмінне від дворазового спінового). При видовженні енергетичні рівні орбіталей з  $z$  компонентою стають нижче (через зменшення перекриття з  $2p$  орбіталями кисню), в той час як енергія орбіталей в площині  $xy$  збільшується. Зворотнє відбувається при стисканні координаційного поліедра. Спотворення впливає і на  $e_g$ , і на  $t_{2g}$  орбіталі, однак енергія розщеплення для  $e_g$  орбіталей більша. Спотворена за рахунок ефекту Яна-Теллера ґратка буде більш стабільною, ніж неспотворена, тільки якщо число електронів таке, що вони можуть переважно займати стабілізовані орбіталі. Оскільки енергія розщеплення більша для  $e_g$  зони, число  $e_g$  електронів грає головну роль в присутності ефекту Яна-Теллера. Тому системи з 1 і 3  $e_g$  електронами схильні до сильного ефекту Яна-Теллера, в той час як в системах з 1, 2, 4 і 5  $t_{2g}$  електронами цей ефект малий. Зазвичай ефект Яна-Теллера призводить до локалізації  $e_g$  електронів, які беруть участь в транспорті та обмінних магнітних взаємодіях. У манганітах спотворення ґратки за рахунок ефекту Яна-Теллера  $\sim 0,1 \text{ \AA}$ , а їх енергетичний масштаб  $\sim 0,25 \text{ eV}$  [44].

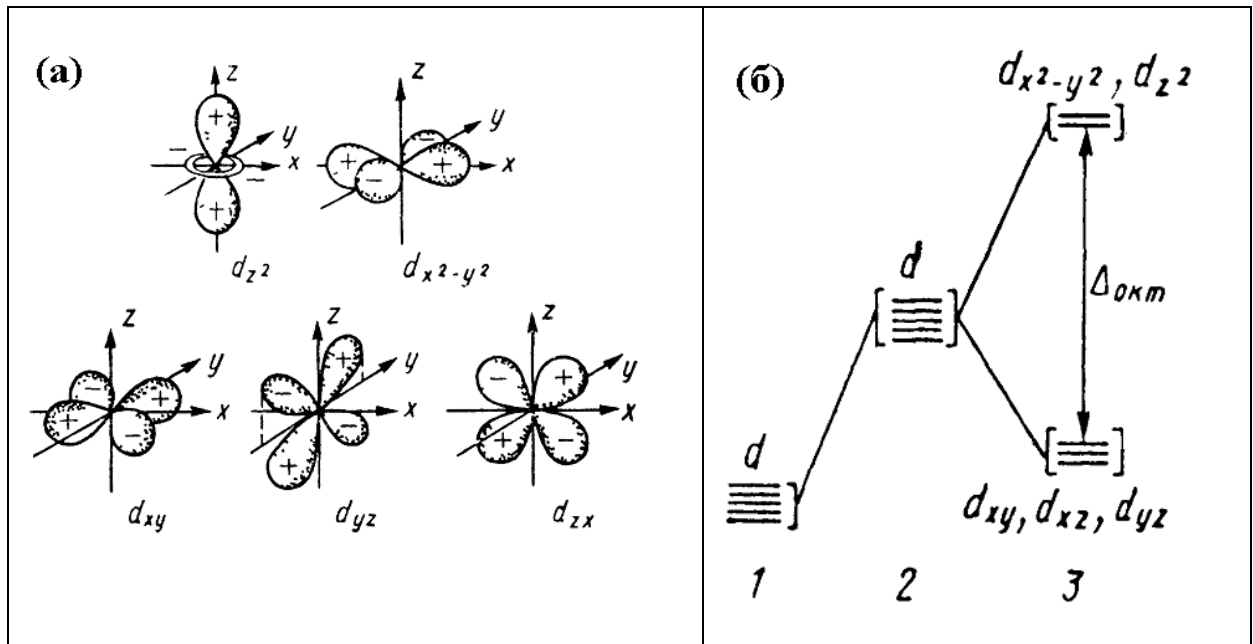


Рис. 1.2 (а) П'ятикратно вироджені  $d$  орбіталі в ізолюваному атомі перехідного металу. (б) Розщеплення  $d$ -рівня кристалічним полем. 1 – вільний іон, 2 – іон в сферичному полі, 3 – іон в октаедричному полі [35].

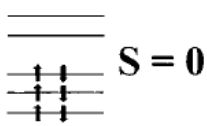
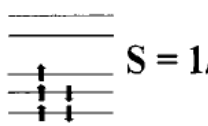
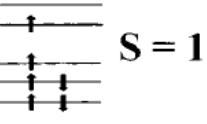
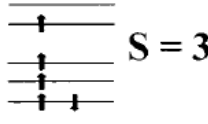
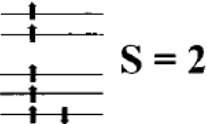
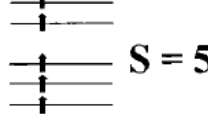
Spin-state	$\text{Co}^{3+}$	$\text{Co}^{4+}$
<b>LS</b> (low spin)	 <b>S = 0</b>	 <b>S = 1/2</b>
<b>IS</b> (intermediate spin)	 <b>S = 1</b>	 <b>S = 3/2</b>
<b>HS</b> (high spin)	 <b>S = 2</b>	 <b>S = 5/2</b>

Рис. 1.3 Можливі спінові стани та магнітні моменти іонів  $\text{Co}$  в дірководопованих перовскітах [42].

### 1.1.2.3. Допування та безлад

Оскільки провідні зони в перовскітних оксидах визначаються гібридизованими  $d$  орбіталями атомів в положенні  $B$ , допування цих матеріалів вимагає впливу на кількість цих  $3d$  електронів. Перший шлях – це пряме заміщення цього атома іншим перехідним металом  $B'$ . Однак це змішає властивості гібридизованої  $B-O-B$  зони з властивостями  $B'-O-B'$  зони. Хоча це часто навіть бажано, більш поширений засіб допування перовскітних оксидів шляхом іновалентного заміщення атома в положенні  $A$ , яке змінює ступінь окислення атома  $B$  за допомогою зарядового балансу. Оскільки більшість перехідних металів, що здатні займати положення  $B$ , мультівалентні, таке допування призводить до зміни кількості  $d$  електронів. Наприклад, в  $\text{LaMnO}_3$  іони  $\text{Mn}$  знаходяться в стані  $3+$ , а в  $\text{SrMnO}_3$  – в стані  $4+$ . Таким чином, в легованому сімействі  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$  буде деякий розподіл іонів  $\text{Mn}^{3+}$  та  $\text{Mn}^{4+}$ . В ідеалі таке допування має просто змінити концентрацію носіїв заряду, не змінюючи зонну структуру. Однак оскільки іонні радіуси основного атома  $A$  і атома допанта  $A'$  неминуче відрізняються, заміщення викликає структурні спотворення, такі як нахили і повороти октаедрів. Це змінює кут і довжину  $B-O-B$  зв'язку, які і визначають зонну структуру. Більш того, оскільки мова йде про іонні кристали, хаотичність у розподілі допанта призводить до безладу потенційного ландшафту, який часто виливається в неоднорідну зарядову концентрацію [45] та сильну локалізацію [46].

Альтернативний шлях допування перовскітних оксидів – зміна концентрації кисню. Так надлишок кисню призводить до діркового допування, а кисневі вакансії є зарядженими дефектами та джерелами електронів. Кисневі вакансії зазвичай використовуються для допування електронами напівпровідникових оксидів, таких як  $\text{SrTiO}_3$  [47]. У дірководопованих кобальтитах, вакансії є переважаючими кисневими дефектами і призводять до деградації електронних і магнітних властивостей через компенсацію дірок.

#### 1.1.2.4. Подвійний обмін

Обмінна взаємодія в матеріалі може здійснюватися принципово різними механізмами, які часто визначають його фізичні властивості. Коли сусідні атоми взаємодіють безпосередньо один з одним, це призводить до прямого обміну, який лежить в основі феромагнітного упорядкування в металах, таких як залізо, кобальт і нікель. З іншого боку в іонних кристалах, таких як перовскітні оксиди, проявляється непрямий обмін, згідно з яким магнітна взаємодія між сусідніми катіонами опосередкована проміжним аніоном кисню. Однією з таких магнітних взаємодій є подвійний обмін, який забезпечує феромагнетизм в оксидах (наприклад, манганітах) за допомогою взаємодії між локальними спінами та делокалізованими електронами. Вперше такий механізм був запропонований Зенером [48] для пояснення взаємозв'язку між феромагнетизмом і металічною поведінкою провідності, які спостерігаються в манганітах [49, 50]. Незважаючи на те, що теорія подвійного обміну була розроблена для манганітів змішаної валентності та споріднених перовскітів, вона також використовується для пояснення феромагнітного металічного стану  $\text{CrO}_2$  [51]. У системах зі змішаною валентністю подвійний обмін відбувається між двома різновалентними катіонами  $B$  із загальним киснем. Катіони при цьому відрізняються на один  $e_g$  електрон, наприклад  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ . В цьому випадку  $e_g$  електрон одночасно передається від іона з меншою валентністю ( $\text{Mn}^{3+}$ ) до кисню і від кисню до іона з більшою валентністю ( $\text{Mn}^{4+}$ ) (рис 1.4(a)). Це еквівалентно стрибкам  $e_g$  електрона між сусідніми положеннями  $B$ , а ефективно цей процес можна уявити як обмін цих двох іонів місцями. Тому подвійний обмін делокалізує  $e_g$  електрони, тим самим, приводячи до металічної поведінки системи.

Як вказувалося в підрозділі 1.1.2.1, хундовський обмін максимізує спін атома або іона, шикуючи спіни всіх  $d$  електронів паралельно один одному. Тобто спіни  $e_g$  електронів завжди паралельні  $t_{2g}$  спінам. У простій

моделі, коли  $t_{2g}$  спіни можна вважати класичними, стрибки  $e_g$  електронів між сусідніми іонами Mn, спіни яких спрямовані під кутом  $\theta$ , повинні супроводжуватися поворотом спінів  $e_g$  електронів на кут  $\theta$ , щоб відповідати  $t_{2g}$  спінам кінцевого Mn іона та не порушувати правила Хунда (рис. 1.4(б)). Імовірність перескоку в такому випадку визначається виразом [52]:

$$t = t_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.2)$$

де  $t_0$  ймовірність перескоку для випадку ідеально вирівняних спінів. Таким чином, подвійний обмін сприяє встановленню феромагнітного впорядкування магнітних моментів іонів ( $t$  максимально для  $\theta=0$ ) і забезпечує прямий зв'язок між металічною поведінкою та феромагнетизмом в системах зі змішаною валентністю.

#### *1.1.2.5. Зарядове та орбітальне упорядкування*

Зарядове впорядкування в оксидах зі змішаною валентністю відноситься до статистичного періодичного розташування (на противагу випадковому розподілу) катіонів  $B$  з двома різними окисними станами (наприклад,  $Mn^{3+}$  і  $Mn^{4+}$ ). Воно часто супроводжується орбітальним упорядкуванням, при якому орбітальне заповнення  $d$  електронів відповідає подібному періодичному розташуванню, як підгратка. Таке підупорядкування часто спостерігали в манганітах і рис. 1.5 демонструє приклад такого упорядкування, виявленого в  $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$  [4]. І зарядове, і орбітальне упорядкування сильно локалізує  $e_g$  електрони, що обумовлює ізолюючий стан матеріалу. Більш того, через інший непрямий обмінний механізм – надобмін [53], обидва види упорядкування часто призводять до антиферомагнітного упорядкування. Цей основний стан є конкурентом металічному феромагнітному стану, який обумовлено подвійним обміном.

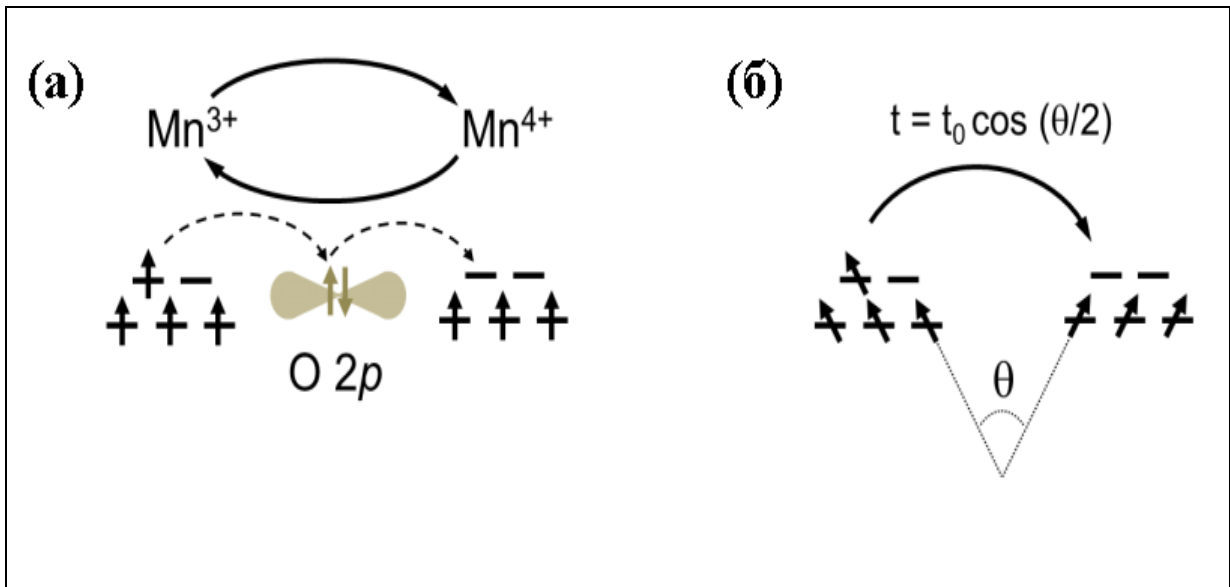


Рис. 1.4 (а) Процес подвійного обміну в  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  з'єднанні. Електронний транспорт між  $\text{Mn}^{3+}$  і  $\text{Mn}^{4+}$  іонами відбувається через проміжний кисень. (б) Залежність ймовірності подвійного обміну від кута між спінами сусідніх іонів [54].

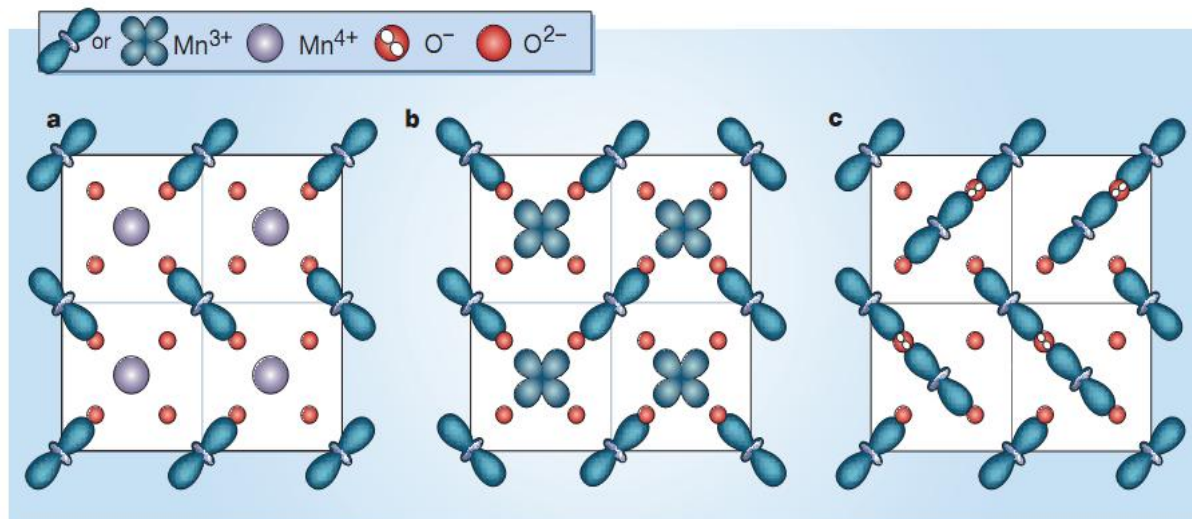


Рис. 1.5 Зарядове та орбітальне упорядкування іонів Mn в  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  [4].



### 1.1.3. Конкуренція фаз

У розділі 1.1.2 позначені тільки деякі основні моменти фізики перовскітів, але вже можна бачити, що взаємодії, котрі спостерігаються в них, безпосередньо конкурують одна з одною. Так, розщеплення в кристалічному полі призводить до низькоспінового стану, а обмін Хунда сприяє високоспіновому стану іонів перехідного металу; спотворення Яна-Теллера локалізує  $e_g$  електрони, в той час як подвійний обмін їх делокалізує. Також подвійний обмін сприяє встановленню феромагнітного металічного стану, конкуруючи з надобміном і зарядовим/орбітальним упорядкуванням, які призводять до антиферомагнітної ізолюючої поведінки системи. Фазова конкуренція часто спостерігається в перовскітах і споріднених з ними оксидах. Вона призводить до існування декількох основних електронних станів, які можуть відрізнятися дуже малими значеннями енергій. В результаті найменші впливи на систему, такі як температура, тиск, магнітне та електричне поля, здатні перевести її з одного стану в інший. Саме це зумовлює ефект колосального магнітоопору в манганітах [9], спінові переходи в кобальтитах [55] і переходи надпровідник-ізолятор в купратах [56].

Цікавим наслідком фазової конкуренції між локалізацією і делокалізацією носіїв заряду в перовскітах є магніто-електронне фазове розшарування. Йдеться про просторове співіснування різних магнітних і електронних основних станів в хімічно однорідних матеріалах. Явище фазового розшарування спостерігається в двох різних просторових масштабах, які відрізняються за величиною на три порядки. І хоча вони якісно схожі, причини їх появи різні [5]. Перший вид фазового розшарування має місце в нанометровому просторовому масштабі і є прямим наслідком фазової конкуренції. У співіснуючих фазах різні електронні щільності, а вимоги до зарядової стабілізації перешкоджають утворенню великих кластерів. Таке наномасштабне фазове розшарування

часто має місце в манганітах і купратах, наприклад, рис 1.6 (а) демонструє електронну неоднорідність масштабу 15-20 Å в монокристалі  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  [57].

Другий вид фазового розшарування знаходиться в багато більшому просторовому масштабі ( $10^{-2}$ -1 мкм) і виникає через загартований хімічний безлад. Таке фазове розшарування може сильно пригнічуватись прикладенням зовнішніх впливів, які переводять систему в одну з конкуруючих фаз. Приклад цього випадку наведено на рис. 1.6 (б). Фазове розшарування спостерігається в різних системах – манганітах [5], купратах [6], кобальтитах [7] і експериментально підтверджено безліччю методів, а саме, малокутовим розсіюванням нейтронів [45], скануючою тунельною мікроскопією [57, 58], ядерним магнітним резонансом [59], просвічуючою електронною мікроскопією [60], вимірами теплоємності [61] та магнітотранспорта [62].

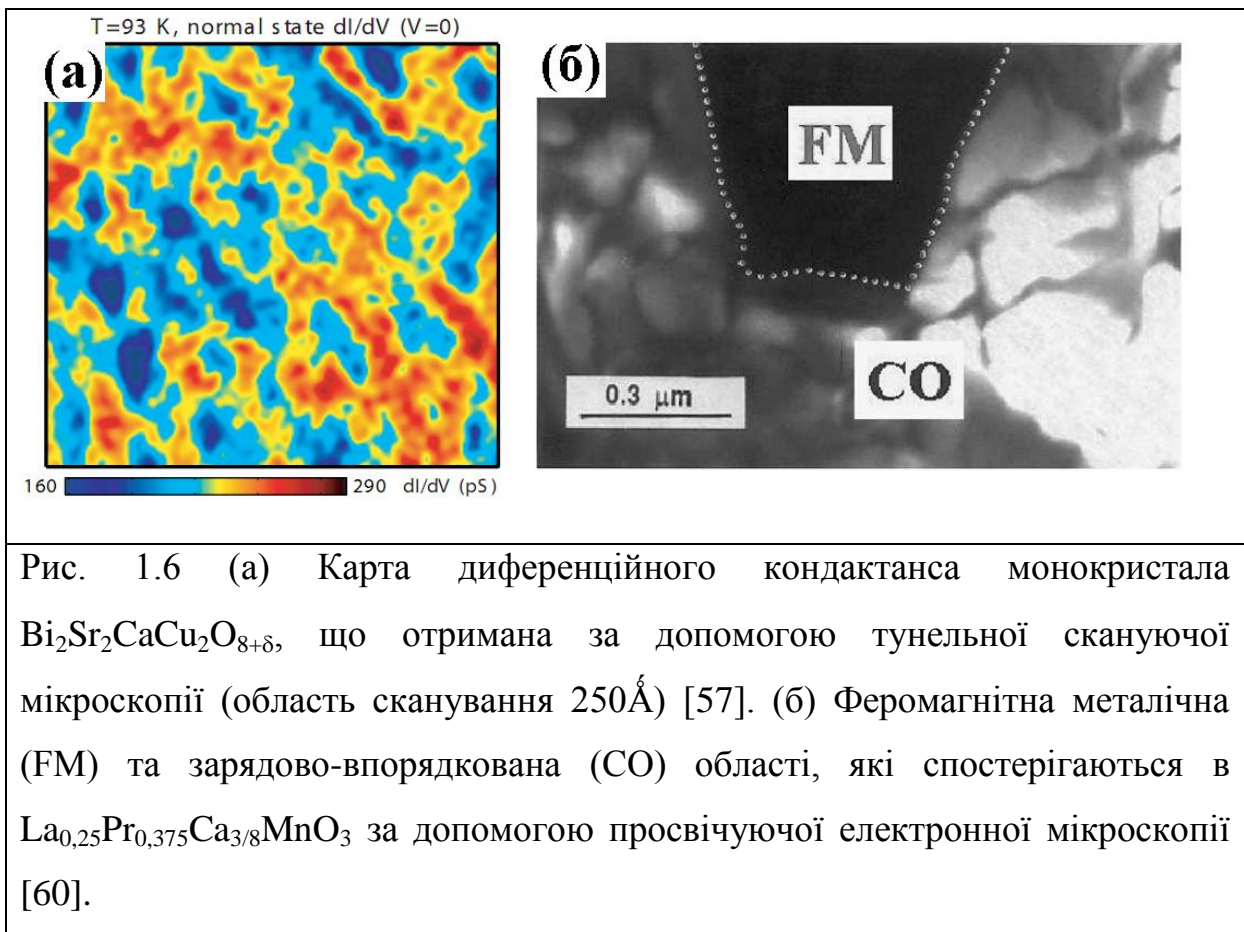


Рис. 1.6 (а) Карта диференційного кондактанса монокристала  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , що отримана за допомогою тунельної скануючої мікроскопії (область сканування  $250\text{\AA}$ ) [57]. (б) Феромагнітна металічна (FM) та зарядово-впорядкована (CO) області, які спостерігаються в  $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії [60].

### 1.1.4. Перовскітні кобальтити

Кобальтити – підвид перовскітів, у котрих у положенні *B* знаходиться іон Co, а їх загальна формула має вигляд  $A\text{CoO}_3$ . Co ( $Z=27$ ) має електронну структуру  $[\text{Ar}]3d^74s^2$  та належить до першого ряду перехідних металів. В об'ємному металевому виді Co – феромагнетик з  $T_C=1388$  К і магнітним моментом  $\sim 1,7$   $\mu_B$ /атом ( $\mu_B$  – магнетон Бора) [63]. В іонній формі Co може знаходитися у декількох окисних станах з валентністю до +5, найбільш стабільними та найрозповсюдженішими станами є +2 ( $\text{CoO}$ ,  $\text{CoBr}_2$ ,  $\text{CoS}_2$ ) і +3 ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ). В перовскітних структурах Co зазвичай знаходиться в станах +3 і +4.

Як і в інших перовскітах електронні та магнітні властивості кобальтитів визначаються Co–O–Co зв'язком. Однак катіон *A* впливає на нахил і поворот октаедра  $\text{CoO}_6$ , а будь-яке відхилення кута зв'язку Co–O–Co від  $180^\circ$  зменшує ймовірність перенесення  $e_g$  електрона та ширину зони провідності. У разі з'єднання  $\text{SrCoO}_3$  кристалічна структура є кубічною, а кут Co–O–Co зв'язку дорівнює  $180^\circ$ . Відповідно ця сполука є металом до найнижчих температур [64]. Зменшення радіуса іона *A* спотворює ґратку та знижує симетрію від кубічної до ромбоєдричної та орторомбічної з відповідним зменшенням кута зв'язку Co–O–Co [65]. Такий випадок має місце в з'єднаннях  $\text{LnCoO}_3$ , де *Ln* – елемент з ряду лантаноїдів. Відповідно представники цієї серії виявляють перехід метал-ізолятор при температурі, яка залежить від радіуса катіона *A* [66]. Потрібно відзначити, що в з'єднанні  $\text{SrCoO}_3$  валентність кобальту +4, в той час як в кобальтитах з лантаноїдами стан іонів кобальту  $\text{Co}^{+3}$ .

#### 1.1.4.1. $\text{LaCoO}_3$

$\text{LaCoO}_3$  вихідне з'єднання групи  $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$  є типовим широкозонним кобальтитом. Кристалічна структура цієї сполуки є спотвореною перовскітною ґраткою з ромбоєдричною симетрією ( $R\bar{3}c$ ) при 300 К. Ромбоєдричне спотворення виникає внаслідок кооперативного

повороту та стискання октаедра  $\text{CoO}_6$  уздовж осі [111] через зміщення іонів кисню. Потрібно відзначити, що спотворення структури зменшується з підвищенням температури, та вище 1610 К ґратка стає кубічною [67].

Вимірювання зонної щілини в  $\text{LaCoO}_3$  суперечливі, різні експериментальні методики дають різні результати [68]. Проте, повідомлялося, що в  $\text{LaCoO}_3$  оптична щілина для переносу заряду  $\sim 100\text{-}200\text{ meV}$ , а спінова щілина, яка визначається як різниця між розщепленням кристалічним полем і обміном Хунда  $\sim 10\text{-}80\text{ meV}$  [68-71]. В результаті при 0 К всі йони Co знаходяться в низькоспіновому стані ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) і  $\text{LaCoO}_3$  є діамагнітним ізолятором ( $\rho > 10^9\text{ Ом}\cdot\text{см}$  [72]). При підвищенні температури вище 30 К теплова енергія переводить деякі з  $t_{2g}$  електронів на  $e_g$  рівень і йони Co переходять в більш високий спіновий стан з магнітним моментом. Цей спіновий перехід відбувається в інтервалі температур від 30 до 100 К, і проявляється як збільшення магнітної сприйнятливості в цьому температурному інтервалі (рис. 1.7(a)). Однак, незважаючи на те, що вище 100 К іони Co мають магнітний момент, далекого магнітного порядку не спостерігається, а сприйнятливість відповідає парамагнітній поведінці Кюрі-Вейсса. Крім того, в низькоспіновому стані  $\text{LaCoO}_3$  мав би демонструвати слабкий діамагнітний відгук ( $\chi < 0$ ), але в експерименті спостерігається зростання магнітної сприйнятливості при зниженні температури нижче 30 К (рис. 1.7(a)). Така поведінка пояснювалась поверхневими ефектами [73], локальними моментами кисневих вакансій [74] або ж іншими домішками. Стосовно електричного транспорту  $\text{LaCoO}_3$  залишається напівпровідником аж до температури 500 К, при якій відбувається перехід ізолятор-метал (Рис. 1.7(a)). Високотемпературний металічний основний стан пояснюється збільшенням кількості делокалізованих носіїв заряду та закриттям зарядової щілини, що аналогічно випадку діркового допування [75]. Перехід ізолятор-метал відповідає плато на залежності магнітної сприйнятливості від температури, а металічний стан знову ж підкоряється закону Кюрі-Вейсса (рис. 1.7(a)).

Не дивлячись на те, що спіновий перехід явно спостерігається в інтервалі 30-100 К на кривій магнітної сприйнятливості, він не так сильно виражений в транспортних вимірюваннях, корелюючи лише з піком магнітоопору при 80 К у полі 9 Т, який пояснюється пригніченням сильним магнітним полем розсіювання на спіновом безладі (рис. 1.7(б)) [76].

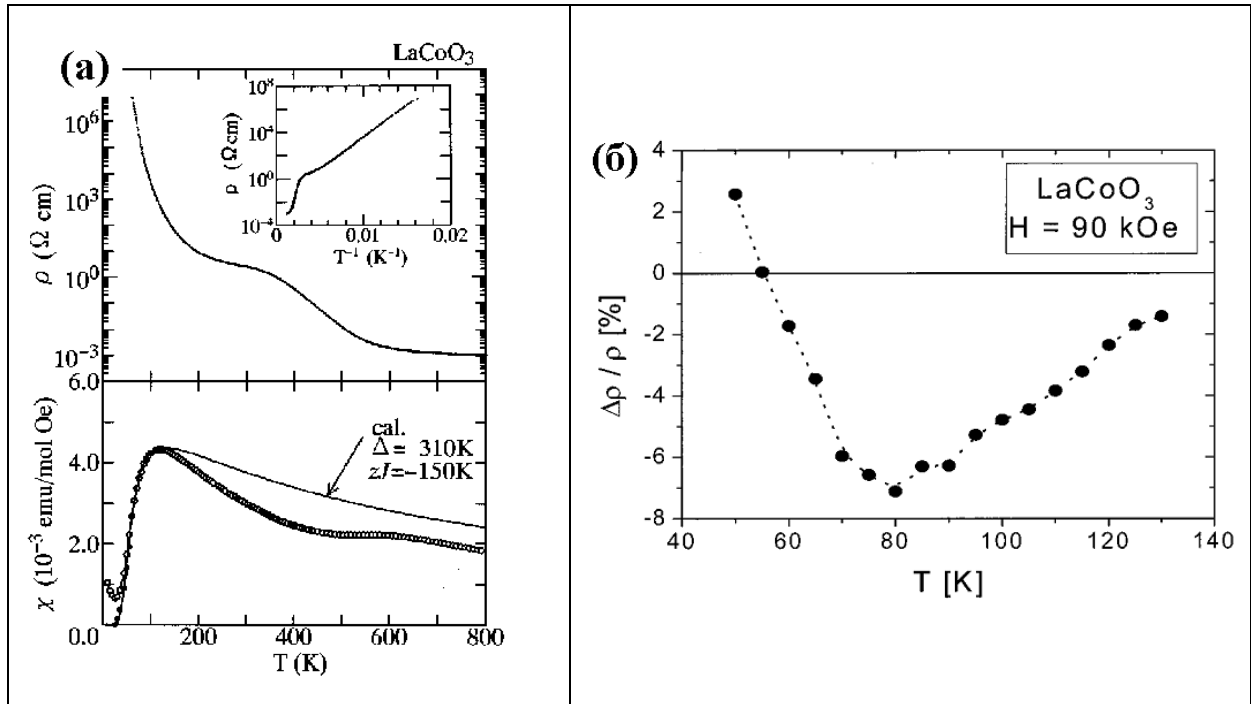


Рис. 1.7 (а) Температурна залежність питомого опору монокристала  $\text{LaCoO}_3$ . (Верхня панель). Магнітна сприйнятливості того ж кристала (нижня панель) [71]. (б) Пік магнітоопору при 80 К полікристалічного зразка  $\text{LaCoO}_3$  [76].

#### 1.1.4.2. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

Впровадження Sr в ґратку  $\text{LaCoO}_3$  сильно впливає на його властивості, як структурні, так і електронні. Іонний радіус  $\text{Sr}^{2+}$  більше іонного радіусу  $\text{La}^{3+}$ , тому середній радіус іона в положенні А збільшується, одночасно зменшуючи ромбоєдричне спотворення ґратки. При  $x=0,5$  та температурі 300 К ромбоєдрична симетрія змінюється кубічною  $R\bar{3}m$ . Це призводить до зміни кута зв'язку Co–O–Co до  $180^\circ$

[77]. Ефективно допування стронцієм знижує температуру переходу ромобоедрична симетрія – кубічна симетрія від 1610 К до 300 К.

Вплив допування стронцієм на електричні властивості трохи складніший. Заміщення тривалентного лантану двовалентним стронцієм переводить відповідну кількість  $\text{Co}^{3+}$  у стан  $\text{Co}^{4+}$  та вносить в систему дірки. В рамках однієї з моделей припускається, що  $\text{Co}^{4+}$  через менший іонний радіус втягує сусідні іони кисню, що в свою чергу призводить до зникнення спінової щільності у найближчих іонів  $\text{Co}^{3+}$ , сприяючи ян-теллерівській стабілізації проміжного спінового стану (ПСС), іони ж  $\text{Co}^{4+}$  залишаються в низькоспіновому стані (НСС). Подвійний обмін між іонами ПСС  $\text{Co}^{3+}$  і НСС  $\text{Co}^{4+}$ , які відрізняються на 1  $e_g$  електрон, делокалізує  $e_g$  дірку в межах цих семи іонів, створюючи тим самим магнітний полярон з великим спіновим квантовим числом [71, 78-81]. Yamaguchi et al. повідомляли про великий спін цього полярона  $S=10-16$ , що вказує на можливість існування високоспінового стану (ВСС) [71]. В умовах легкого допування ( $x=0,04$ ) такі спінові полярони залишаються ізольованими та слабо взаємодіють, але помітно проявляються в низькотемпературній частині сприйнятливості, в якій нижче 100 К з'являється парамагнітний внесок [71]. Про наявність таких поляронів говорять експерименти по пружньому розсіянню нейтронів [80, 81]. Слід зазначити, що це не означає повного зникнення спінового переходу – іони в НСС все одно існують в незбуреній області. Швидше за все, їх слабкий діамагнітний сигнал непомітний на тлі набагато більшого парамагнітного моменту іонів в ПСС. Схематично такий магнітний полярон зображений на рис. 1.8(а) [79], а його вплив на сприйнятливість слабо допованих компаундів – на рис. 1.8 (б) [71]. Було запропоновано ще кілька моделей (наприклад, [82]), але якісно всі вони поділяють матеріал на феромагнітні металічні та неферомагнітні ізолюючі області з існуванням перколяції вище деякого критичного рівня допування.

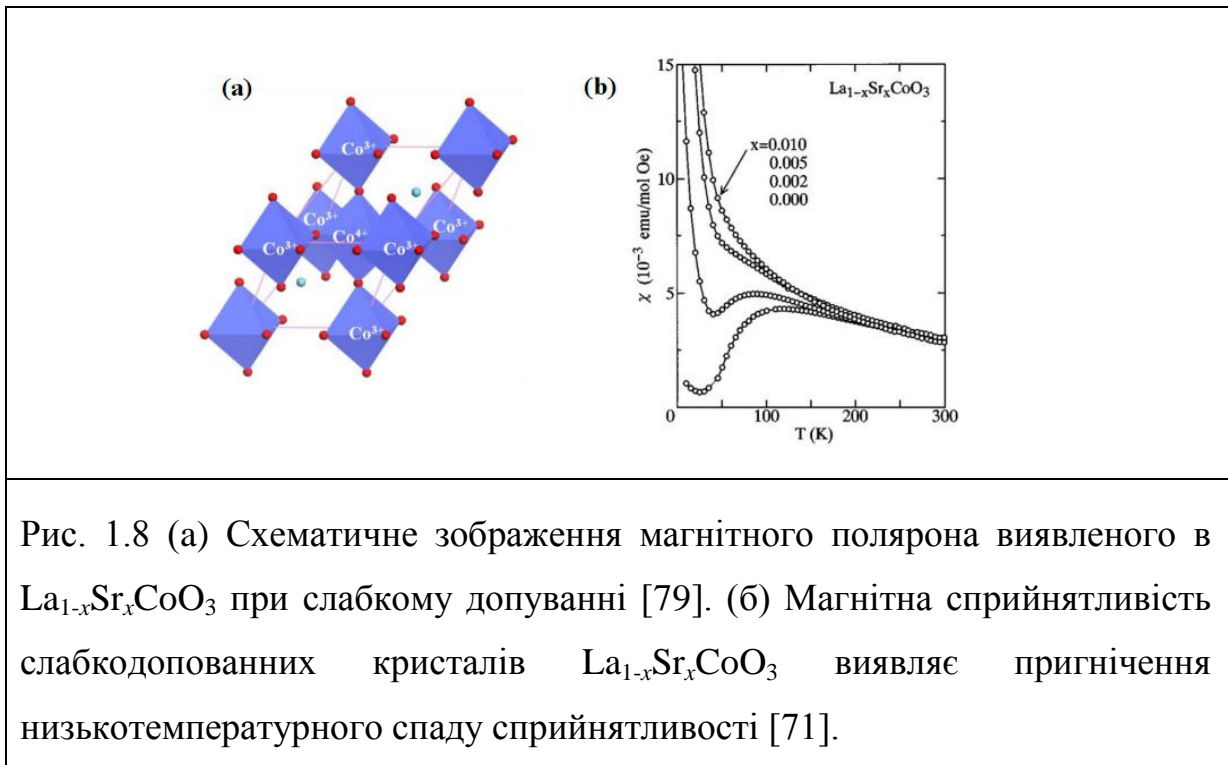


Рис. 1.8 (а) Схематичне зображення магнітного полярона виявленого в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  при слабкому допуванні [79]. (б) Магнітна сприйнятливість слабкодопованих кристалів  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  виявляє пригнічення низькотемпературного спаду сприйнятливості [71].

Коли допування стронцієм перевищує критичне значення  $x=0,04$  щільність поляронів стає досить високою для їх об'єднання та формування збагачених дірками феромагнітних кластерів. Ці кластери знаходяться в ізолюючій матриці, яка, тим не менш, містить окремі полярони і суміш ПСС  $\text{Co}^{3+}/\text{НСС Co}^{4+}$ . Таке фазове розшарування на феромагнітні кластери та неферомагнітну матрицю незалежно підтверджується методами малокутового нейтронного розсіювання [45], ядерного магнітного резонансу [59, 83–85], непружного нейтронного розсіювання [79, 86] та електронного спінового резонансу [80]. На практиці фазове розшарування в електричному транспорті проявляється як внутрішньокластерний гігантський магнітоопір [62]. Зазвичай метали з дальнім феромагнітним порядком проявляють анізотропний магнітоопір, який змінює знак при зміні кута між транспортним струмом і прикладеним магнітним полем [87]. В системі  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  з фазовим розшаруванням і ізольованими феромагнітними кластерами електричний транспорт здійснюється за допомогою стрибків між кластерами. Така провідність максимальна при паралельній орієнтації спінів всіх кластерів і мінімальна при випадковій

орієнтації спінів. Це призводить до великого від'ємного ізотропного магнітоопору в сильних магнітних полях, що подібно до ефекту гігантського магнітоопору, який спостерігається в штучно створених мультишарах і гранульованих металах [88-92]. Рис. 1.9 ілюструє спіново разупорядковані кластери  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  в режимі фазового розшарування та приклад гігантського магнітоопору в монокристалі  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  з  $x=0,15$  [62].

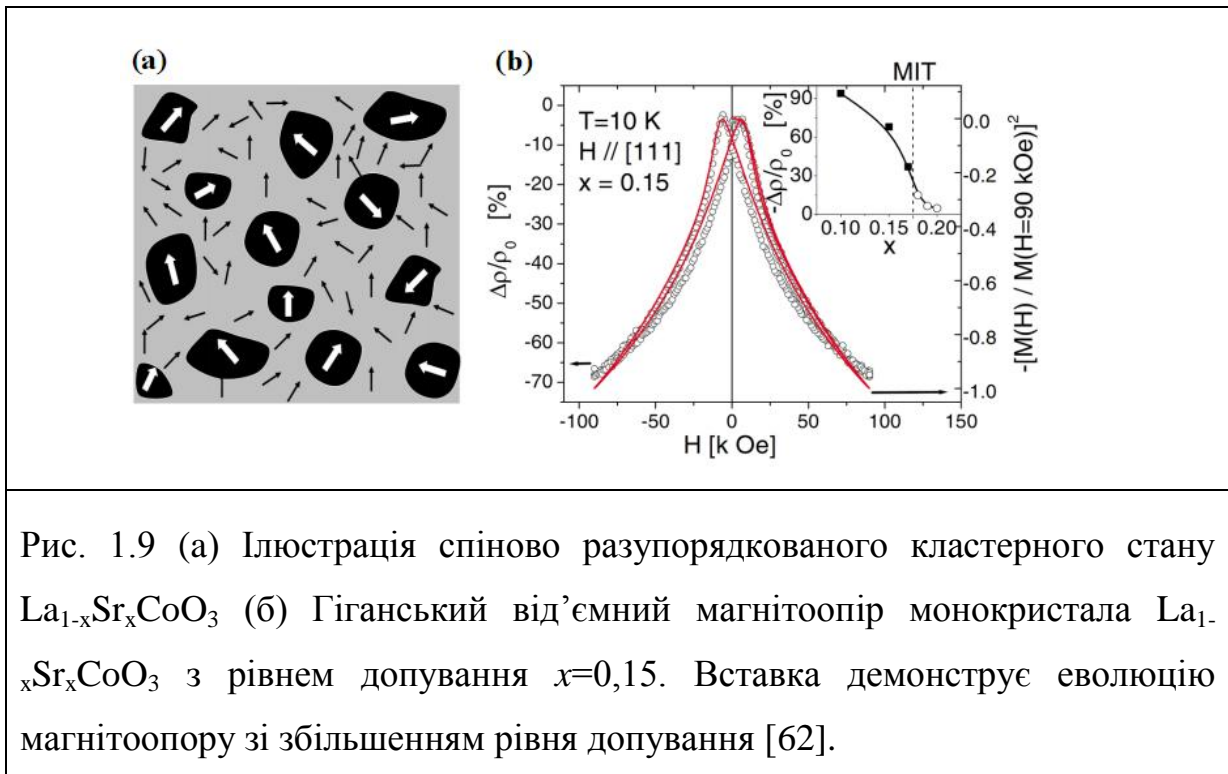


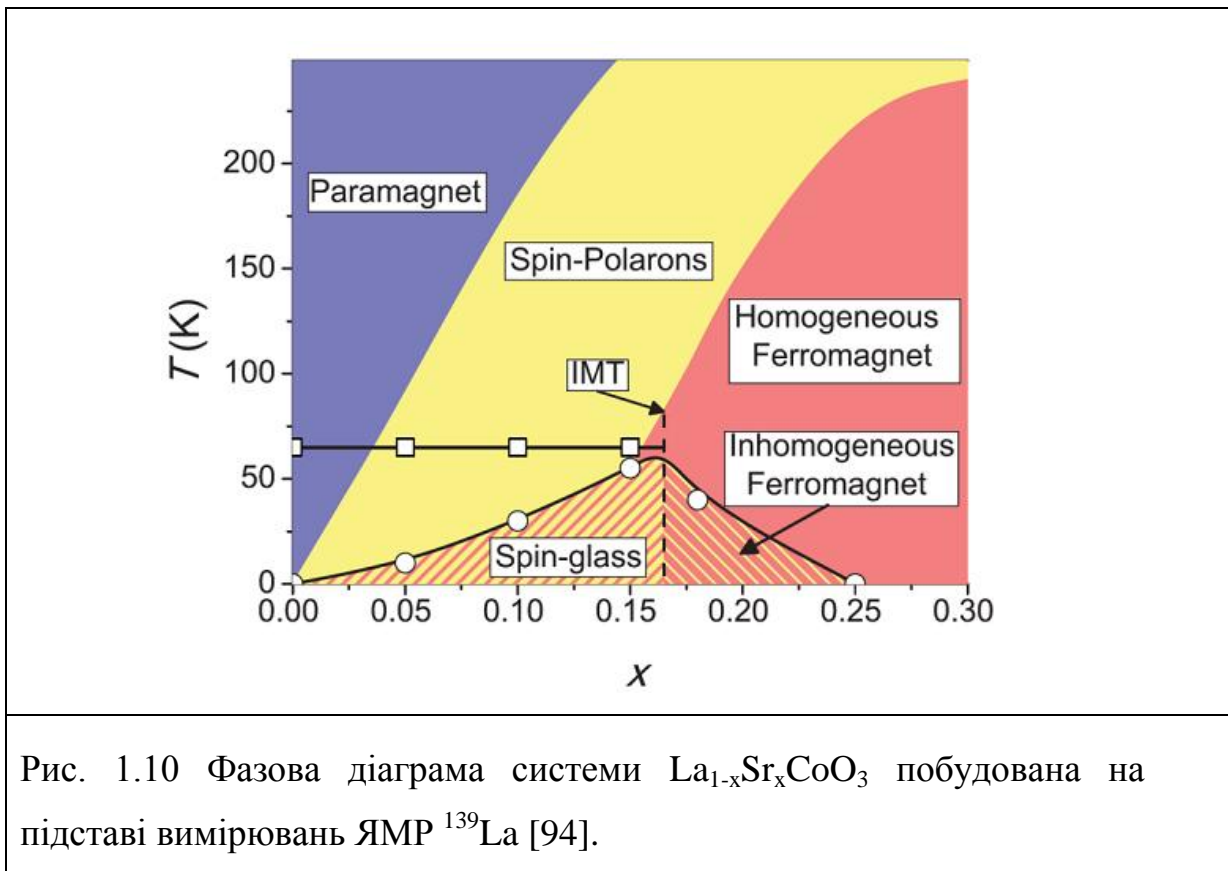
Рис. 1.9 (а) Ілюстрація спіново разупорядкованого кластерного стану  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  (б) Гігантський від'ємний магнітоопір монокристала  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  з рівнем допування  $x=0,15$ . Вставка демонструє еволюцію магнітоопору зі збільшенням рівня допування [62].

Зі збільшенням  $x$  кластери збільшуються в розмірах, і при критичному значенні  $x=0,18$  з'являється достатнє перекриття між ними, щоб сформувати перколяційну сітку через весь матеріал. У цій точці, незважаючи на те, що магнітне та електричне фазове розшарування залишається, в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  має місце перехід ізолятор–метал і матеріал починає вести себе як феромагнітний метал. Фазове розшарування в металічній фазі підтверджується ядерним магнітним резонансом [80, 93]. Фазове розшарування існує аж до  $x=0,22$ , при якому матеріал стає гомогеним металічним феромагнетиком. Проте, в полікристалах вище  $x=0,22$  неферомагнітні області спостерігаються методом ядерного



магнітного резонанса, і пояснюються нестехіометрією на границях зерен. З підвищенням температури дальній феромагнетизм еволюціонує в феромагнітні кластери малого розміру, з подальшим переходом в однорідний парамагнітний стан [42].

Наведені вище експериментальні дані добре узгоджуються з даними досліджень ЯМР  $^{139}\text{La}$  [94], на підставі яких побудована фазова діаграма температура-допування, котра відображає основні риси поведінки системи  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  (рис.1.10).



### 1.1.5. Вплив фактора полікристалічності на властивості перовскітів

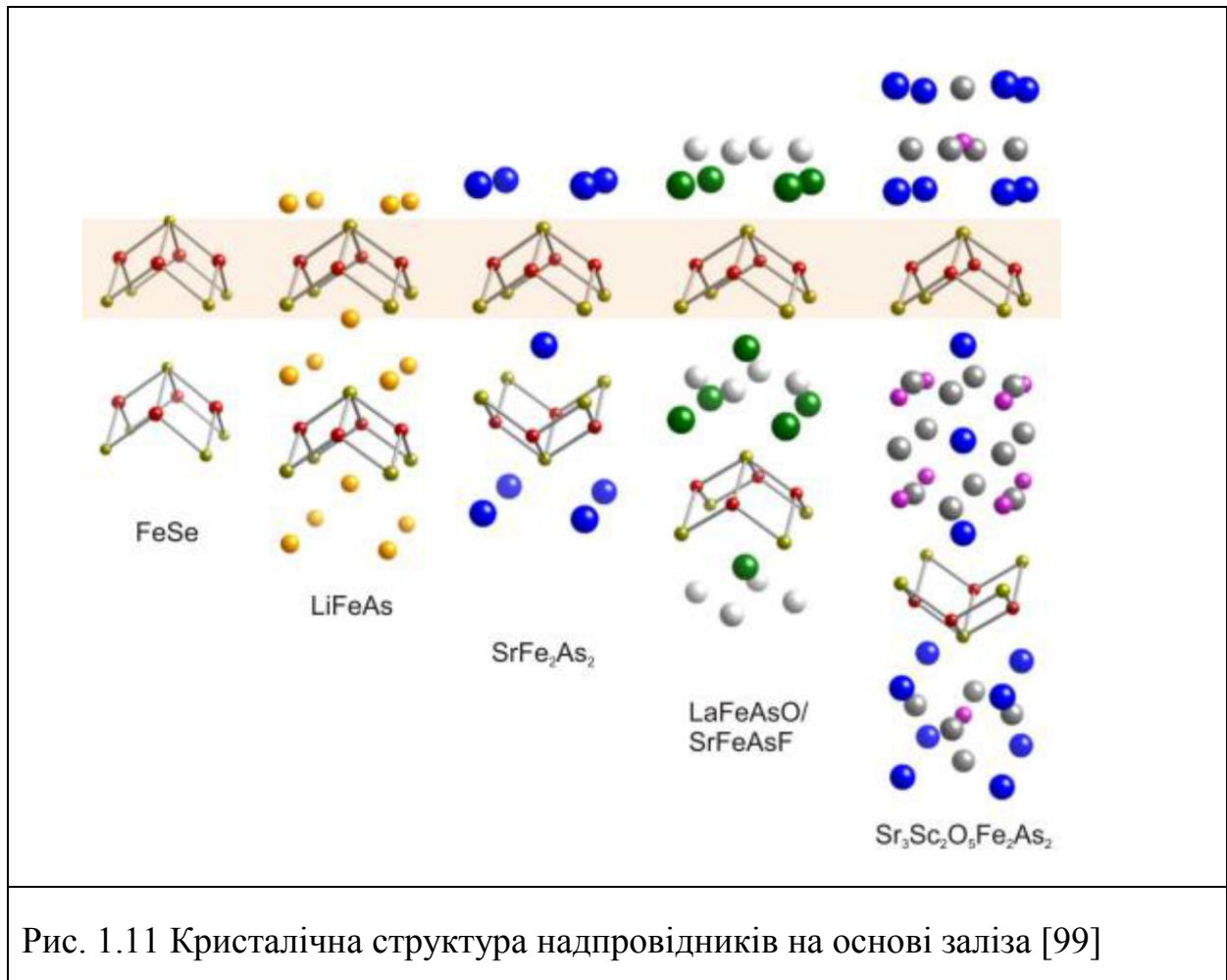
Відомо, що властивості гранульованих систем можуть відрізнятися, і часом радикально, від властивостей монокристалів такого ж складу. Так, полікристали феромагнітних матеріалів, таких як, наприклад,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , виявляють великий магніторезистивний ефект в малих магнітних полях нижче температури феромагнітного переходу. У

той же час при тих же умовах магнітоопір монокристалів значно менший або взагалі відсутній [95-98]. З цього факту виразно випливає, що гігантський магнітоопір в таких системах є наслідком саме гранулярного характеру зразків. І, отже, має залежати від геометричних і просторових чинників внутрішньої будови, таких як, розмір частинок, їх форма, щільність упаковки (поруватість) і т.д.

## **1.2. Шаруваті надпровідники на основі заліза**

### **1.2.1. Особливості кристалічної структури**

З моменту відкриття надпровідників на основі заліза було виявлено велику кількість залізовмісних сполук, які проявляють надпровідність і належать до різних родин. На рис. 1.11 показана кристалічна структура відомих на сьогоднішній день залізовмісних надпровідників. Хоча всі ці сполуки відрізняються за структурою та складом, але для них характерна загальна особливість. Ця особливість полягає в існуванні так званого «блокуючого» шару, що складається з площин залізо-пніктоген ( $Pn=P, As$ ) або залізо халькоген ( $S, Se, Te$ ) і забезпечує квазідвовимірний характер кристалічної структури при формуванні міжатомних зв'язків переважно іонного типу між шарами  $FeAs$ , але ковалентних ( $FeAs$ ) і металічних ( $Fe-Fe$ ) всередині шару  $FeAs$  [99]. Аналогічно купратам, де високотемпературна надпровідність обумовлена наявністю шарів оксиду міді, вважається, що в надпровідниках на основі заліза взаємодія, яка призводить до виникнення надпровідності, реалізується в шарах заліза. У всіх надпровідниках на основі заліза атоми  $Fe$  і  $As$  ( $Se$ ) утворюють тетраедри  $FeAs$  ( $FeSe$ ), а величина критичної температури ( $T_c$ ) залежить від кута між зв'язками  $FeAs$  або  $FeSe$  і висоти тетраедра [100, 101].



Перший надпровідник на основі заліза –  $\text{LaFePO}$  з критичною температурою надпровідного переходу  $T_K=4$  К, був виявлений в 2006 році [102]. Це з'єднання має кристалічну структуру типу  $\text{ZrCuSiAs}$  з просторовою групою  $P4/nmm$ . У 2008 році надпровідність була також виявлена в з'єднанні  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  з  $T_K=26$  К [103]. Це відкриття стало новим витком у галузі вивчення надпровідності, оскільки такі з'єднання являють собою нову родину нетрадиційних надпровідників з відносно більш високими значеннями критичної температури  $T_K$ , ніж у звичайних надпровідників. Незабаром після цього відкриття максимальну  $T_K$  цієї родини сполук вдалося збільшити до 55 К при заміщенні лантану самарієм [104] і неодимом [105]. У літературі ці сполуки позначають як 1111-FeAs. Кристалічну структуру сполук 1111-FeAs формують негативно заряджені шари  $\text{FePn}$ , де атоми Fe утворюють пласку квадратну ґратку, і позитивно заряджені шари  $\text{REO}$ , де  $\text{RE}$  – рідкісноземельний елемент. Хоча родина

1111-FeAs має найвищу  $T_K$  серед усіх надпровідників на основі заліза, виникають труднощі при детальному вивченні його властивостей, оскільки виростити великий монокристал цієї родини складно, а наявні в даний час монокристали занадто малі. Після відкриття родини 1111-FeAs, надпровідність була виявлена в акцепторно легovanому з'єднанні  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  з  $T_K=38$  К [106] і в донорно легovanому з'єднанні  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  з  $T_K=22$  К [107] (в літературі їх прийнято позначати 122-FeAs), а пізніше – в сполуці LiFeAs (111-FeAs) [108] з  $T_K=18$  К. У з'єднаннях 1111-FeAs і 122-FeAs виникнення надпровідності обумовлено донорним, акцепторним або ізовалентними допуванням або прикладанням зовнішнього тиску. Однак, в з'єднаннях 111-FeAs надпровідність існує і при відсутності допування. Структура з'єднань 122-FeAs і 111-FeAs простіша в порівнянні зі сполуками 1111-FeAs. І хоча у всіх трьох зазначених родин є однакові шари  $FePn$ , "блокуючі" шари, що знаходяться між ними, відрізняються. У разі родини 1111-FeAs "блокуючі" шари складаються з рідкісноземельного оксиду, в разі родини 122-FeAs – з лужноземельних металів, а в родині 111-FeAs – з лужних металів. На відміну від 1111-FeAs, з'єднання 122-FeAs і 111-FeAs не містять кисень. Це означає, що наявність шару FeAs є ключовим фактором для виникнення надпровідності в цих з'єднаннях, і надпровідність не пов'язана з оксидними шарами, як у випадку купратів [109]. Дослідити з'єднання 111-FeAs досить складно, оскільки вони сильно взаємодіють з повітрям. Родина 122-FeAs має кілька варіантів допування [110]. Ця родина має структуру типу  $ThCr_2Si_2$  з просторовою групою  $I4/mmm$ . Найбільш дослідженими сполуками цієї родини є акцепторно-леговані  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  і донорно леговані з'єднання  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ , оскільки для цих матеріалів легко виростити великий якісний монокристал. З'єднання  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  і  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  мають ті ж властивості, що й вихідне  $BaFe_2As_2$ , яке є антиферромагнітним металом з температурою магнітного впорядкування

140 К [111]. Сильно передоповане з'єднання  $KFe_2As_2$ , що є немагнітним, демонструє надпровідність при  $T_c = 3$  К [112].

Першою із залізовмісних надпровідних родин, що не містять миш'як, було встановлено з'єднання  $\beta$ -FeSe з  $T_K = 8$  К при атмосферному тиску [113]. У літературі для цієї родини, що володіє простою кристалічною структурою типу PbO з просторовою групою  $P4/nmm$  і представляє собою послідовність тетрадричних шарів  $FeCh_4$ , прийнято позначення 11-FeCh ( $Ch = S, Se, Te$ ). Величина критичної температури з'єднання FeSe зростає до 37,6 К при прикладанні тиску 8,9 ГПа [114]. До цієї родини належать також сполуки  $FeTe_{1-x}Se_x$  і  $FeTe_{1-x}S_x$  з критичними температурами 14 К [115] і 7 К [116], відповідно. У з'єднаннях родини 122-FeCh, що містять атоми халькогенів замість атомів пніктогенів  $A_xFe_2Se_2$  ( $A = K, Rb, Cs, Tl$ ), величина критичної температури досягає 32 К [117]. Також надпровідність виявлена в залізовмісних сполуках з більш складними блокуючими шарами:  $Sr_2VFeAsO_3$  (21113-FeAs),  $T_c = 37$  К [118], і  $Sr_3Sc_2Fe_2As_2O_5$  (32225-FeAs),  $T_c = 41$  К [119].

### **1.2.2. Зв'язок між величиною критичної температури і характеристиками кристалічної та електронної структур**

При дослідженні взаємозв'язку між структурою та властивостями залізопніктидних надпровідників було зроблено припущення про існування кореляції між параметрами кристалічної структури і величиною критичної температури. Дослідження [120] показало, що серед великої кількості вихідних з'єднань  $REFeAsO$  найвища  $T_K$  спостерігалася в допованих з'єднаннях, в яких тетрадри  $FePn_4$  ( $Pn = P, As$ ) найменш спотворені. У більш пізній роботі [121] на підставі експериментальних даних про зміни в кристалічній структурі сполуки  $BaFe_2As_2$  від прикладеного тиску був зроблений висновок, що виникнення надпровідності в цьому з'єднанні обумовлене більшою мірою

особливостями кристалічної структури, ніж допущенням. Зокрема, залежність величини критичної температури від кута ( $\alpha$ ) тетраедра (рис. 1.12) [122] демонструє явний максимум при його значенні близько  $109.47^\circ$ , що відповідає неспотвореним тетраедрам пніктогенів  $Pn$ , які оточують атом перехідного металу  $M$ . Це означає, що ймовірність отримання високого значення  $T_K$  значно збільшується в разі неспотвореного тетраедра  $MPn_4$ , хоча й інші чинники також впливають на величину  $T_K$ .

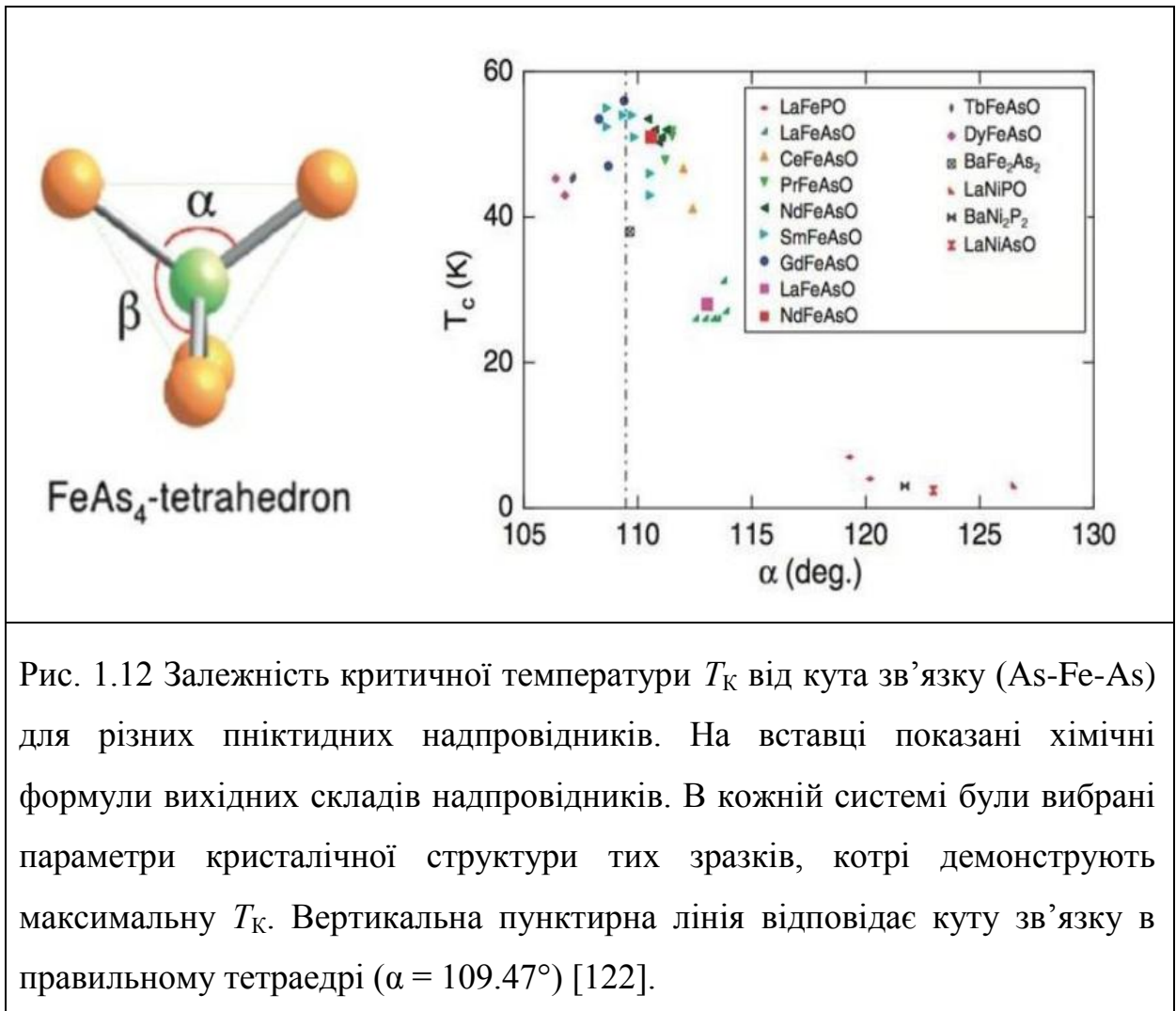


Рис. 1.12 Залежність критичної температури  $T_K$  від кута зв'язку (As-Fe-As) для різних пніктидних надпровідників. На вставці показані хімічні формули вихідних складів надпровідників. В кожній системі були вибрані параметри кристалічної структури тих зразків, котрі демонструють максимальну  $T_K$ . Вертикальна пунктирна лінія відповідає куту зв'язку в правильному тетраедрі ( $\alpha = 109.47^\circ$ ) [122].

В роботі [123] показано, що для з'єднання  $FeSe_{1-x}Te_x$  також спостерігається залежність, показана на рис. 1.12, де  $T_K$  змінюється від 6 К до 14 К, а кут зв'язку – від  $96^\circ$  до  $104.89^\circ$ . На сьогоднішній день, однак, не є очевидним, чи однакові механізми зміни  $T_K$  в надпровідниках на основі FeAs і в надпровідниках, що не містять миш'як.

Деякі автори запропонували, що існує інша кореляція між величиною  $T_K$  і кристалічною структурою, а саме залежність величини  $T_K$  від відстані між шаром заліза і одним із сусідніх шарів пніктогена (або халькогена) для кожної родини залізовмісних шаруватих надпровідників (рис. 1.13) [100, 124]. В літературі її називають висотою аніона і позначають  $h$ . Висота аніона  $h$  залежить від типу надпровідних шарів (Fe-аніон) і збільшується в ряду Fe-P, Fe-As, Fe-Se, Fe-Te. Надпровідники на основі FeP володіють малою висотою аніона і демонструють  $T_K$  нижче, ніж у надпровідників на основі FeAs [125, 126]. У надпровідниках 1111-FeAs критична температура  $T_K$  значно збільшується від 7 К до 26 К при заміщенні фосфору миш'яком завдяки збільшенню висоти аніона [126]. В системі LaFeAsO  $T_K$  різко збільшується до 55 К при досягненні висоти аніона величини близько 1.38 Å при заміщенні атомів La атомами Nd або Sm, які мають менший іонний радіус ніж La. З іншого боку, дані для зразка FeSe<sub>0,57</sub>Te<sub>0,43</sub>, який є оптимально допованим в системі FeSe<sub>1-x</sub>Tex [29], узгоджуються з кривою, наведеною на рис. 1.13. Наведена на рис. 1.13 крива є спільною для цілого ряду надпровідників типу 1111-FeAs, 122-FeAs, 111-FeAs і 11-FeSe.

На відміну від високотемпературних надпровідників (ВТНП), виявлених 25 років тому які містять площини CuO, що є джерелом взаємодії, та забезпечують надпровідність, тетрагональна фаза FeSe належить до структурного типу PbO (просторова група  $R4 / nmm$ ) та володіє шаруватою кристалічною структурою і за наявності пласкої підґратки заліза еквівалентна шаруватим оксіпніктидам заліза.

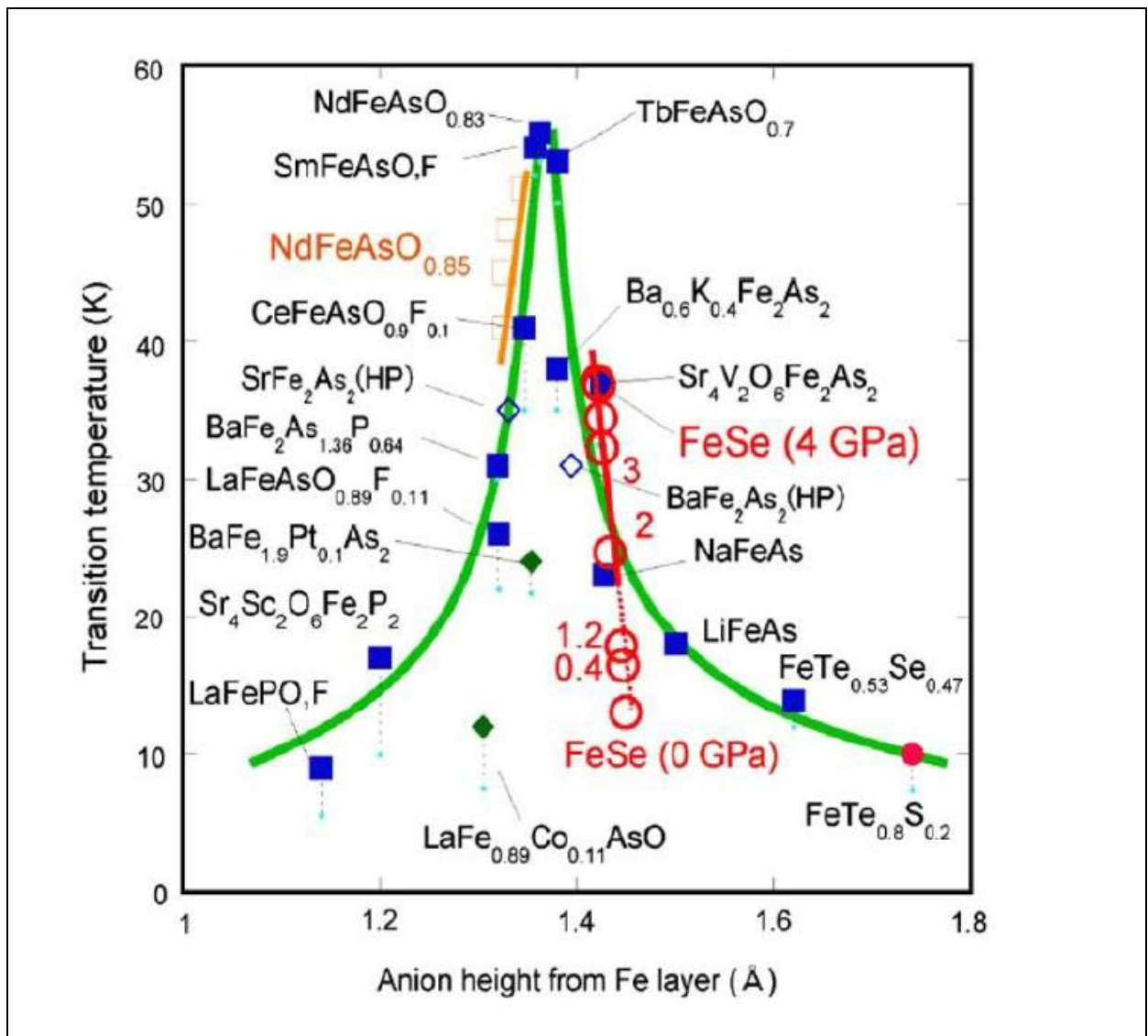
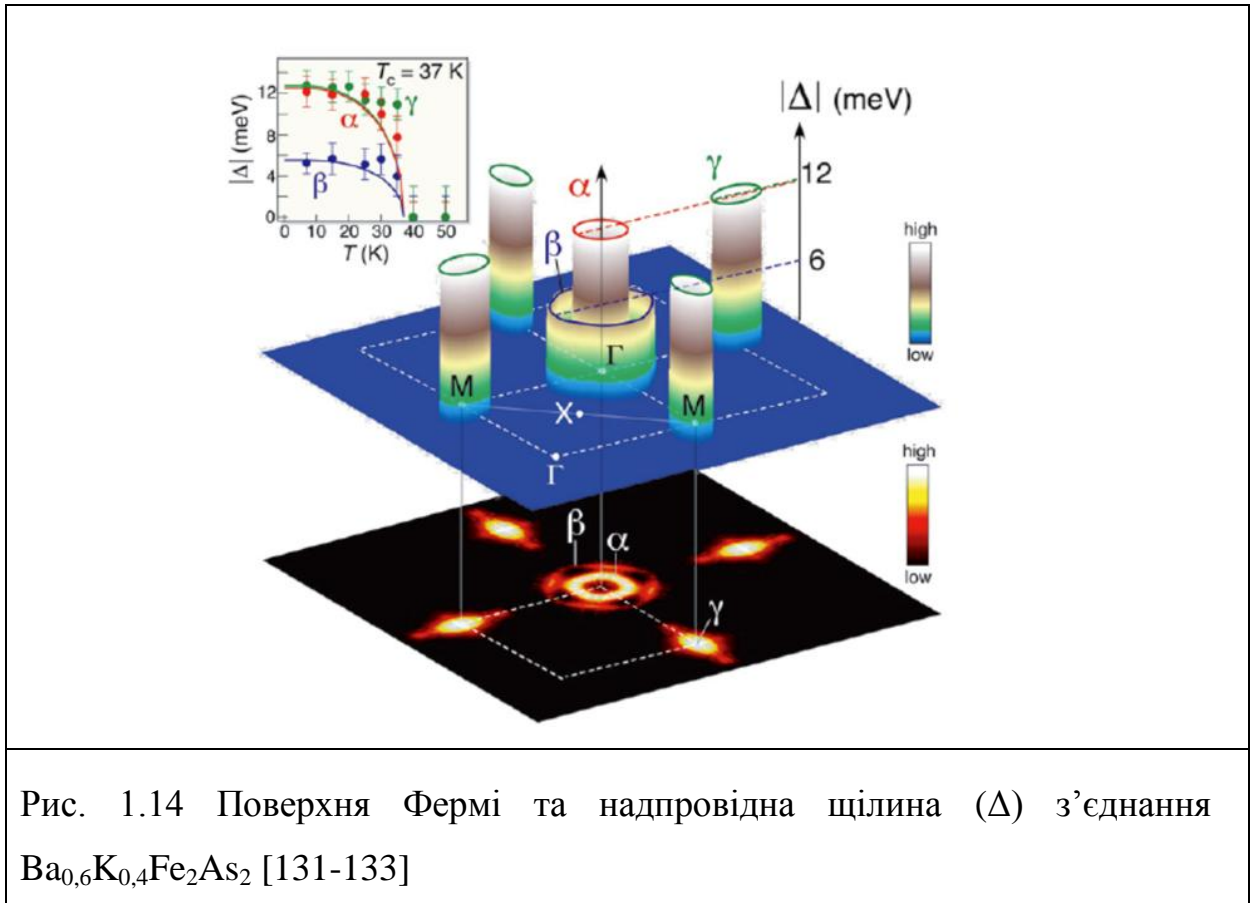


Рис. 1.13 Залежність критичної температури ( $T_c$ ) від висоти аніона ( $h$ ) для типових надпровідників на основі заліза за даними роботи [124].

Крім зв'язку критичної температури надпровідного переходу з кристалічною структурою, виявляється зв'язок  $T_c$  з електронною структурою. На рис. 1.14 показана електронна структура характерна для залізовмісних надпровідників. Характерними особливостями їх поверхні фермі (ПФ) є накладення (нестинг) електронно-діркових кишень і наявності плоских ділянок. Відомо, що такі особливості ПФ призводять до різних нестабільностей, таких, наприклад, як нестабільність щодо виникнення хвиль зарядової або спінової щільності. Так в [128] показано, що для вільного електронного газу наявність плоских ділянок ПФ призводить до



неаналітичних залежностей від хвильового вектора фононного спектра та сприйнятливості. Пізніше ці результати були узагальнені на випадок довільної зонної структури. Це може слугувати аргументом на користь того, що температура надпровідного переходу в різних з'єднаннях може зростати внаслідок появи різних видів нестійкості [129,130].



### 1.2.3. Андрєєвська спектроскопія

Метод андрєєвської спектроскопії є прямим і чутливим інструментом дослідження таких мікроскопічних характеристик надпровідника, як щільність квазічасткових станів, величина надпровідної щілини, симетрія надпровідного спарювання та ін. Цей метод дослідження надпровідних властивостей матеріалу заснований на ефекті андрєєвського відбиття, який теоретично передбачив О.Ф. Андрєєв у 1964 році [134,135]. Суть явища полягає в тому, що в разі існування межі надпровідник/нормальний метал (S / N), електрон що падає на таку межу зі

сторони нормального металу утворює куперовську пару. При цьому необхідний для цього електрон з протилежним спіном вилучається з металу. У результаті в металі утворюється дірка з протилежним імпульсом. Теорію вольт-амперних характеристик балістичних S/N контактів розробили в 1982 році Блондер, Тінкхам і Клапвік [136,137]. Таким чином, створивши умови для застосування цієї теорії та проаналізувавши за допомогою неї експериментальні дані, можна визначити параметри надпровідної щілини досліджуваного зразка.

Крім визначення надпровідних характеристик матеріалу метод андреєвської спектроскопії дає можливість дослідження спінової поляризації носіїв заряду в металі. Швидкий розвиток нових магнітоелектронних пристроїв та пошук надійного способу визначення поляризації спінів у нових матеріалах відкрили нову область застосування андреєвської спектроскопії.

І хоча в ідеальній ситуації принцип андреєвської спектроскопії є простим, в реальних експериментальних умовах застосування цього методу - завдання нетривіальне.

#### *1.2.3.1. Андреєвське відбиття [134,135]*

Основний стан електронів у нормальному металі - заповнені стани з енергією нижче, ніж енергія Фермі, та вільні стани з енергією вище фермієвської. Елементарні збудження - електрони і дірки - можуть мати як завгодно малу енергію. З іншого боку, спектр збуджень у надпровіднику має щілину  $\Delta$ . Тому проникнення в надпровідник з нормального металу електрона чи дірки, енергія яких, що відлічена від рівня Фермі, нижче щілини, неможливе. Якщо до контакту нормальний метал - надпровідник прикладена напруга  $V$ , така що  $eV < \Delta$ , електричний струм через контакт за рахунок прямого переходу електронів буде визначатися лише носіями, термічно активованими вище щілини, і буде експоненційно малий.

У цій ситуації струм створюється процесом андреєвського відбиття. Носій заряду (електрон чи дірка), що налітає на межу, відбивається від неї

зі зміною знаків маси та заряду, тобто електрон перетворюється на дірку і навпаки. Зважаючи на збереження енергії носіїв і практично точне збереження імпульсу  $\vec{p}$  при андреєвському відбитті відбувається зміна напрямку вектора швидкості  $\mathbf{v}$  на протилежне. Замість класичного закону дзеркального відбиття при андреєвському відбитті відбитий носій заряду рухається практично точно назад.

При відбитті від N/S - межі тангенціальна компонента імпульса  $p_{\parallel}$  зберігається точно, а перпендикулярна компонента  $p_{\perp}$  може змінитися лише на величину  $\delta p_{\perp} \lesssim \Delta/v$ . Якщо кут падіння  $\Phi_i$  далекий від  $90^\circ$ , то  $\delta p_{\perp} \ll p_{\perp}$ . Тому звичайне дзеркальне відбиття, при якому  $\delta p_{\perp} \approx p_{\perp}$ , неможливе. Малі зміни імпульса  $\delta p \approx \Delta/v$  відповідають переходу з електронної гілки енергетичного спектру нормального металу на дірковий. При андреєвському відбитті електрон ( $p > p_F$ ) підхоплює інший з антипаралельними імпульсом, меншим  $p_F$ , і утворює куперовську пару. У нормальному металі залишається дірка з імпульсом, протилежним імпульсу підхопленого електрона, що відповідає зміні знака  $\mathbf{v}$  при андреєвському відбитті. При дотичному падінні  $\Phi_i \approx 90^\circ$  ймовірність звичайного дзеркального відображення помітно зростає. При  $eV > \Delta$  ймовірність андреєвського відбиття зменшується, а при  $eV \gg \Delta$  стає неможливим.

Крім того, явище андреєвського відбиття використовується у так званих андреєвських інтерферометрах, при створенні сучасних високочутливих детекторів випромінювання, і можна очікувати, знайде широке застосування в електроніці майбутнього.

### 1.2.3.2. Теорія Блондера-Тінкхама-Клавіка (БТК) [136,137]

Автори побудували теорію для аналізу залежностей кондактансу від напруги для контактів немагнітний метал / надпровідник для випадку

балістичного режиму. Вони розв'язали рівняння Боголюбова для інтерфейсу нормальний метал / надпровідник і включили вплив бар'єру, ввівши на інтерфейсах потенціал форми  $\delta$  - функції на бар'єрі висотою  $Z$  (в безрозмірних одиницях). У результаті розрахунку було отримано набір ймовірностей відбиття і проходження  $A$ ,  $B$ ,  $C$  і  $D$  для падаючого електрона з енергією  $E$ . Тут  $A$  - ймовірність андреєвського відбиття,  $B$  - ймовірність нормального відбиття,  $C$  і  $D$  - ймовірності нормального і андреєвського проходження, відповідно. Повний струм як функція напруги знаходиться інтегруванням цих вірогідностей за всіма енергіями з ваговим множником - функцією Фермі-Дірака  $f$  і має вигляд:

$$I = 2N(0)ev_F \mathcal{A} \int_{-\infty}^{\infty} [f_0(E - V, T) - f_0(E, T)][1 + A - B] dE,$$

де  $e$  - заряд електрона,  $\mathcal{A}$  - ефективний поперечний перетин контакту,  $N$  - щільність станів для одного спіна на рівні Фермі,  $v_F$  - фермієвська швидкість. У це рівняння входять тільки  $A = A(E, \Delta, Z)$  й  $B = B(E, \Delta, Z)$  - був використаний той факт, що повна ймовірність повинна дорівнювати одиниці ( $A+B+C+D = 1$ ). Тепер можна розрахувати криву залежності кондактансу  $G(V)=dI(V)/dV$  від напруги  $V$  при деякій температурі  $T$ , вирішивши чисельно та продиференціювавши рівняння як функцію прикладеної напруги  $V$ . На рисунку 1.15 представлені розраховані криві нормалізованого кондактансу від прикладеної напруги,  $G(V)/G_n$  vs  $V$  при  $T = 0$ , для  $\Delta = 6.5\text{meV}$  і  $Z = 0, 0.25, 0.5$  і  $1.0$  (де  $G(V)$  - провідність інтерфейсу нижче температури надпровідного переходу,  $G_n$  - провідність контакту в нормальному стані). Видно, що при  $Z=0$  крива кондактансу має форму дзвона, при цьому  $G(V)/G_n=2$  для  $|V| < \Delta$  і  $G(V)/G_n=1$  для  $|V| \gg \Delta$ . Зі збільшенням  $Z$  андреєвське відбиття при малих напругах пригнічується і з'являються піки при  $\pm\Delta$ .

В реальності ситуація набагато складніша і на характеристики контактів впливає цілий ряд ефектів, неврахованих в описаній вище моделі, тому для опису своїх експериментів автори зазвичай модифікують

теорію, адаптуючи її до конкретного випадку. Так, наприклад, для врахування непружних ефектів в теорії БТК в енергію вводять уявну компоненту. Ще однією модифікацією теорії БТК є розширення її на випадок спін-поляризованих носіїв заряду в нормальному металі, який буде описаний нижче.

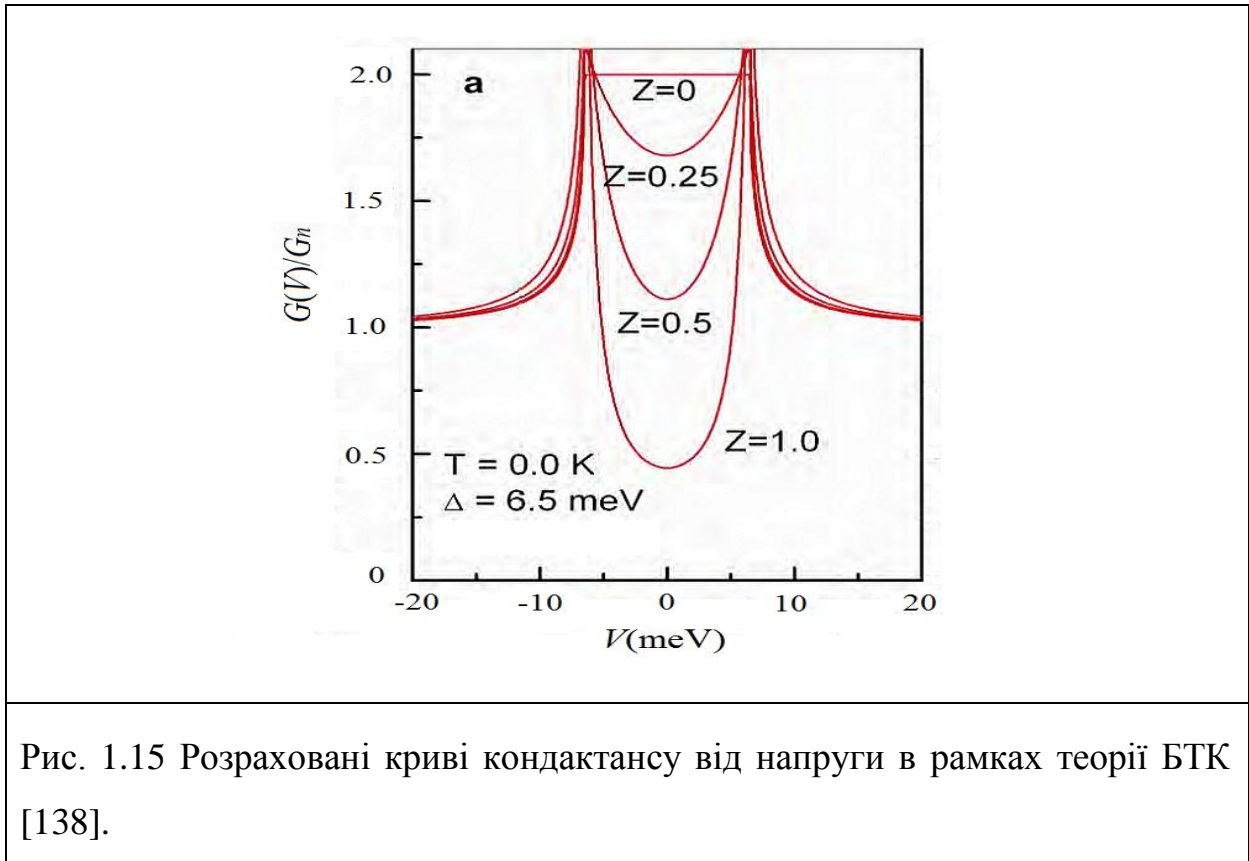


Рис. 1.15 Розраховані криві кондактансу від напруги в рамках теорії БТК [138].

Вищепредставлені ефекти роблять застосування андреєвської спектроскопії завданням нетривіальним, що вимагає в кожному конкретному випадку індивідуального підходу, оскільки без правильного аналізу експериментальні результати можуть бути неточно або ж зовсім невірно інтерпретовані.

### 1.2.3.3. Визначення спінової поляризації носіїв заряду [11]

Оскільки куперівська пара складається з двох електронів з протилежно спрямованими спінами, для реалізації процесу андреєвського відбиття потрібна наявність обох. Тому, якщо на рівні Фермі має місце розбаланс числа електронів зі спіном «вгору» і спіном «вниз», як у випадку феромагнітного металу, ймовірність андреєвського відбиття обмежена

числом носіїв заряду, для яких можуть бути утворені пари носіїв з антипаралельними спінами. У випадку ідеального половинного металу з повною поляризацією ( $P_C = 1$ ) одна зі спінових підзон повністю незайнята, тому носії заряду з енергією меншою величини надпровідної щілини не можуть брати участь в утворенні куперівських пар і повністю відбиваються від F / S межі в феромагнітний метал. Відповідно провідність контакту близька до нуля. Якщо ж поляризація неповна, то струм через контакт поділяється на поляризовану і неполяризовану компоненту. Неполяризована компонента бере участь у процесі звичайного андреєвського відбиття, тоді як поляризована, при  $eV < \Delta$ , не дає внеску до струму (тут  $e$  - заряд електрона,  $V$  - напруга зсуву на контакті,  $\Delta$  - величина надпровідної щілини). Можна показати, що за відсутності потенціального бар'єра на межі в загальному випадку при довільному значенні  $P_C$  має місце співвідношення:  $\frac{G(0)}{G_n} = 2(1 - P_C)$ . Таким чином, експериментальним методом вимірювання спінової поляризації металу, взагалі, є вимірювання кондактансу на інтерфейсі метал / надпровідник при малих напругах зсуву, з наступною екстраполяцією експериментальних даних на випадок ідеально прозорого інтерфейсу ( $Z = 0$ ).

Таким чином метод андреєвської спектроскопії без сумніву є потужним інструментом дослідження, як енергетичної щілини надпровідника, так і спінової поляризації носіїв заряду в металах. Добре розвинена теорія Блондера-Тінкхама-Клапвіка та її модифікації в балістичному наближенні дозволяють аналізувати експериментальні результати і отримувати з них відомості про щільність квазічасткових станів, величину надпровідної щілини, симетрію надпровідного спарювання та ін.. Однак існує ряд вимог до застосування цієї теорії. Найголовнішим з них є реалізація на N / S контакті балістичного режиму. Також в деяких випадках для правильного трактування експериментальних результатів важливо враховувати теплові ефекти, ефект близькості та ін.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКИ І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Дослідження електричних властивостей провідних систем ставить задачу вимірювання питомого опору зразків, в загальному випадку, різної геометричної форми. Методи вимірювання питомого опору можуть бути розділені на дві групи. Перша група – безконтактні вимірювання (наприклад, [139]), які не проводилися в рамках даної роботи, і тому їх опис є недоцільним. До другої групи належать вимірювання з приєднанням до зразка струмопровідних і вимірювальних контактів. Методи цієї групи засновані на вимірюванні різниці електричних потенціалів на деякій ділянці зразка, через який протікає електричний струм. Через невимогливість до якості контактів і можливості вимірювання опору об'ємних зразків найрізноманітнішої форми і розмірів, найпоширенішим є чотиризондовий метод (включаючи метод ван дер Пау [140]). Визначення опору даним методом є непрямим, так як безпосередньо вимірюються інші фізичні величини, а саме електричний струм  $I$ , що протікає через зразок, і різниця електричних потенціалів  $U$  на деякій його ділянці, значення ж опору обчислюється за формулою  $R = \frac{U}{I}$ . Тоді відповідно до теорії похибок відносна похибка визначення опору має вигляд:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta I}{I} \quad (2.1)$$

Величина транспортного струму встановлювалася індивідуально для кожного зразка з міркувань досягнення найменшої відносної похибки з одного боку та уникнення ефектів розігріву з іншого, і у всіх випадках вона була в межах  $10^{-1} \div 10^{-4}$  А. Джерело струму власного виготовлення забезпечувало стабілізацію транспортного струму на рівні  $10^{-6}$  А. Таким чином, працюючи в режимі заданого постійного струму, другий доданок в правій частині виразу (2.1) знаходиться в межах  $10^{-5} - 10^{-2}$  або ж 0,001-1% і

практично не впливає на мінімальну величину опору, що визначається із заданою точністю. Таким чином, основним чинником, що обмежує нижню межу вимірювання опору, є перший доданок в правій частині виразу (2.1). А саме, для стандартної лабораторної апаратури величина  $\Delta U$  знаходиться на рівні  $10^{-6}$  В, що для встановленого значення транспортного струму  $10^{-1}$  А і точності вимірювань 1% задає мінімальне значення вимірюваного опору на рівні  $10^{-3}$   $\Omega$ . Однак в ряді випадків потребувалося вимірювання опорів величиною меншою на кілька порядків. Для цієї мети використовувався оригінальний нуль-піковольтметр [141, 142], принцип роботи якого описаний нижче. Верхня межа вимірювання опору визначається можливістю джерела струму і тим моментом, коли пропускання транспортного струму  $10^{-4}$  А починає призводити до помітного розігрівання зразка, і в нашому випадку становить  $10^5$ - $10^6$   $\Omega$ .

### **2.1. Надпровідниковий нуль-піковольтметр**

Для вимірювання малих різниць потенціалів ( $<10^{-6}$  В) при низьких температурах застосовувався оригінальний надпровідниковий нуль-піковольтметр (ННПВ). В основі ННПВ лежить схема з надпровідним модулятором, вперше запропонована Темплетоном [143] і вдосконалена Цзяном [141, 142, 146]. Принцип роботи такої схеми полягає в перетворенні вимірюваної різниці потенціалів з постійної в змінну за допомогою надпровідного модулятора до того, як вона буде виведена з кріостату і надійде до реєструючого пристрою. Таким методом вдається уникнути появи у вимірювальному ланцюгу великих температурних градієнтів, які є основною причиною обмеження вимірювання різниці потенціалів при постійному струмі в умовах низьких температур [144]. Тим часом, використання змінного сигналу для комутації провідності надпровідного модулятора призводить до появи електромагнітних паразитних наведень приблизно тієї ж величини, що і шуми



термоелектричного походження. Однак регулярний в часі характер таких індукованих наведень зумовлює можливість їх усунення. Найбільш результативним методом пригнічення індукованих перешкод є поділ за частотами корисного сигналу і індукованого наведення. Це можна зробити, вибравши таку форму модулюючого поля, щоб відповідна їй функція не містила парних гармонік, а руйнування стану надпровідності модулятора здійснювалося двічі за період цього поля, так що частоти наведення і корисного сигналу виявляться рознесеними. Цим вимогам задовольняє наступний закон зміни модулюючого поля [145]:

$$F(t) = \begin{cases} \varphi(t), & 0 < t < T/4; \\ 0, & T/4 < t < T/2, 3/4T < t < T; \\ -\varphi(t), & T/2 < t < 3/4T; \end{cases} \quad (2.2)$$

(рис. 2.1). Таким чином, надпровідний і резистивний стани модулятора комутуються двічі за період керуючого електромагнітного сигналу.

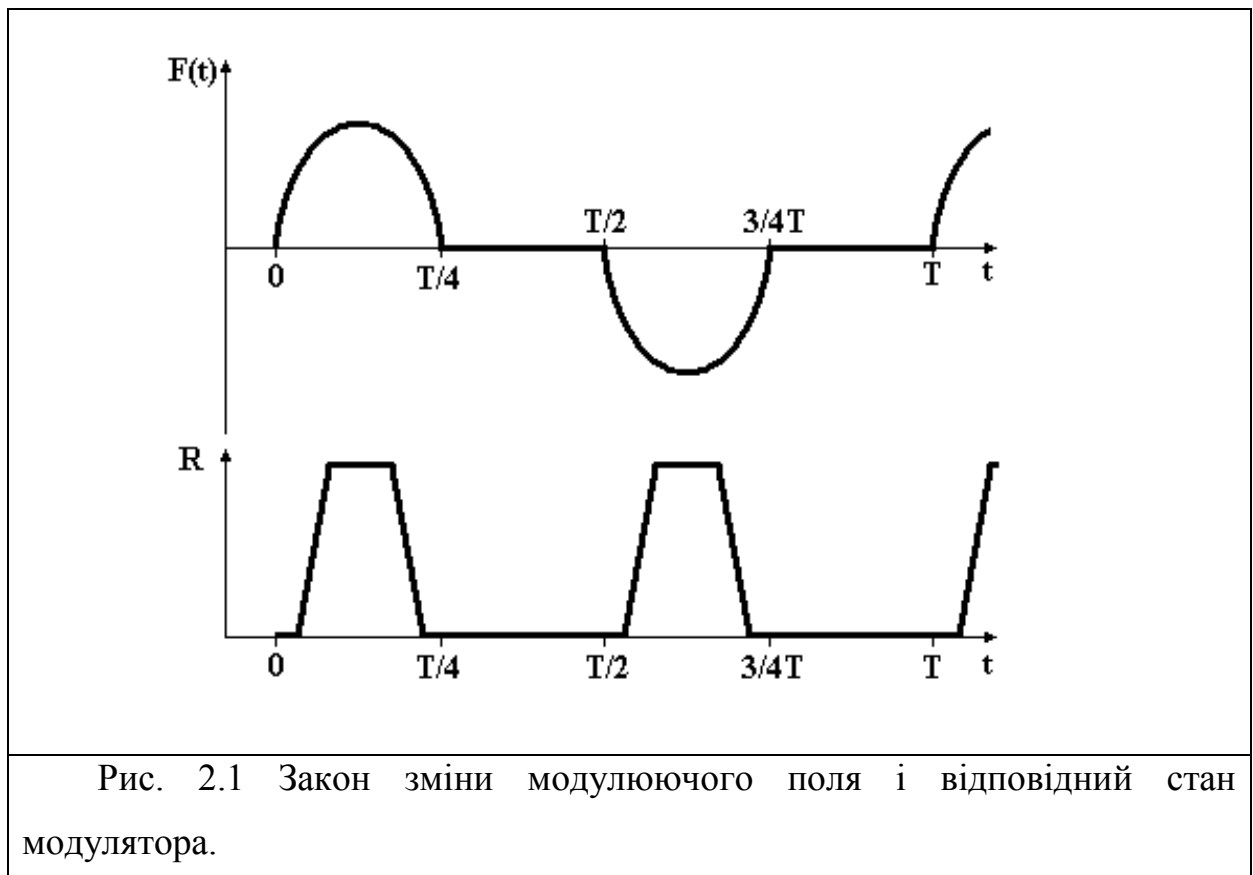


Рис. 2.1 Закон зміни модулюючого поля і відповідний стан модулятора.

Як наслідок, паразитні наведення на частоті корисного сигналу, який підсилюється і детектується, ефективно пригнічуються, що здебільшого і забезпечує можливість досягнення в ННПВ чутливості за постійною напругою на рівні  $5 \cdot 10^{-12}$  В. (Частота детектованого сигналу в нашому випадку становить 63 Hz.)

На рис 2.2 показана схема установки з надпровідним модулятором для вимірювання малих різниць потенціалів при низьких температурах. В установці застосовується компенсаційний метод вимірювання, заснований на врівноваженні вимірюваної величини зразковою величиною. У нашому випадку різниця потенціалів на зразку, через який пропускається високостабілізований транспортний струм  $I_x$  і опір якого  $R_x$  підлягає визначенню, компенсується різницею потенціалів, що виникає на еталонному опорі  $R_N$  при пропусканні через нього струму  $I_N$ . Еталонний опір  $R_N$  виготовляється з такого матеріалу, щоб його провідність не мала помітної температурної залежності в широкій області гелієвих температур, а його величина могла бути виміряна з необхідною точністю на стандартних приладах. Зазначені елементи разом з послідовно включеними надпровідним модулятором і первинною обмоткою трансформатора  $TP_1$  утворюють вимірювальний ланцюг. Модулятор відіграє роль ключа, що періодично підключає різницеву ЕРС до первинної обмотки трансформатора  $TP_1$ .

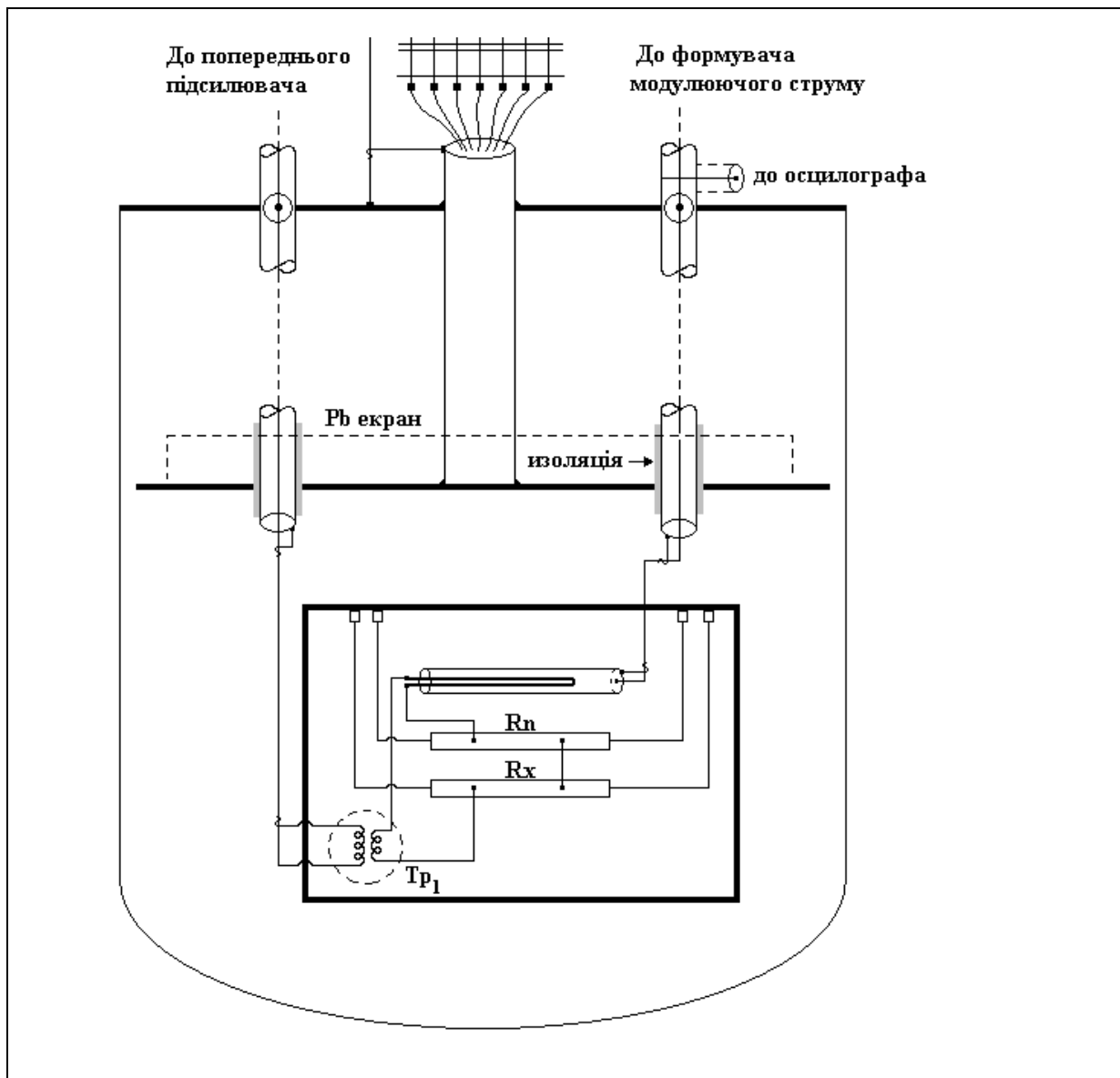


Рис. 2.2 Низькотемпературна частина схеми установки з надпровідним модулятором

Основним елементом установки є надпровідний модулятор, який складається з керованої і керуючої частин. Найбільш відповідним матеріалом для створення керованої частини є тантал. Це обумовлено близькістю температури надпровідного переходу танталу (4,45 К) до температури кипіння скрапленого гелію (4,2 К) і малим значенням критичного магнітного поля при температурі 4,2 К ( $\sim 60$  Тс). У нашому випадку застосовувалася танталовий дріт діаметром 50 мкм типу ТВЧ. Розмір танталового елемента становив  $\sim 20$  мм, а його опір в резистивному стані при 4,2 К був близький до  $10^{-1}$  Ом. Комутація стану надпровідника в

загальному випадку може досягатися впливом на нього або теплового, або магнітного полів. У нашому випадку ми застосовували комбінований тепло-магнітний метод [146], який є найбільш ефективним. Його суть полягає в наступному: на високоомний керуючий елемент лінійної конфігурації (ніхромовий дріт в емалевій ізоляції діаметром 50 мкм) подається сигнал, закон зміни якого показаний на рис. 2.1. Змінний струм, що виникає, є джерелом як теплового поля цього елемента, так і власного магнітного поля. Керований надпровідник розташовується в зоні дії такого комбінованого поля і лінійно трасується в відповідності з конфігурацією керуючого провідника, що утворює поперечну геометрію між вектором напруженості магнітного поля і поверхнею керованого елемента. Збільшення струму через керуючий елемент підігріває надпровідник, зменшуючи величину критичного магнітного поля останнього, і збільшує напруженість поперечного магнітного поля, яке індукується струмом керуючого елемента. Таким чином, досягається оптимальний режим перемикання танталового елемента з надпровідного в резистивний стан, який має низку переваг у порівнянні з випадком тільки теплового або тільки магнітного впливу на керований елемент. Так, велика ефективність комбінованого поля дозволяє зменшити амплітуду його магнітної компоненти, і, отже – індукованого наведення. Крім того, зазначена конструкція модулятора дозволяє зберігати його працездатність при значних перепадах між температурою ванни (до 1,7 К) і температурою надпровідного переходу керованого елемента, лише незначно збільшуючи амплітуду керуючого струму.

Ще одним низькотемпературним елементом вимірювального ланцюга є трансформатор  $TP_1$ . Він являє собою мініатюрний тороїдальний трансформатор з сердечником з високоякісного пермалоя ( $\mu \geq 104$ ) діаметром близько 5 мм і коефіцієнтом трансформації  $n_1 = 100$ . Первинний виток виконаний у вигляді свинцевого чохла, який розрізаний по зовнішньому колу тора і повністю охоплює сердечник. Вторинна обмотка

складається зі 100 витків мідного дроту діаметром 0,1 мм, намотаного поверх первинного витка.

Виведений з кріостату сигнал посилюється трансформатором  $TP_2$  і попереднім підсилювачем. Трансформатор  $TP_2$  містить первинну обмотку з 10 витків і вторинну обмотку з 10000 витків мідного дроту діаметром 0,07 мм і ретельно екранований тришаровим екраном в комбінації пермалой-мідь-пермалой. Попередній підсилювач виконано за каскадною схемою з «плаваючою» сіткою. Трансформатор  $TP_2$  і попередній підсилювач розміщені в окремому екрані з «Армко» -заліза з товщиною стінки 10 мм. Подальше посилення та реєстрація сигналу здійснюється Lock-in системою на основі приладів промислового виготовлення - селективного підсилювача типу У2-6 або В6-4 і синхродетектора СД-1. Живлення керуючої частини модулятора здійснюється формувачем модулюючого струму, який представляє собою змішувач двох випрямлених з одного синусоїдального сигналу однонапівперіодних сигналів протилежної полярності, яка формує функцію, що не містить парних гармонік (рис 2.1).

## **2.2. Інша експериментальна техніка**

### **2.2.1. Регулювання та вимір температури**

Температура вимірювалася платиновим термометром ТП-018-03, який нижче 13 К додатково калібровано при температурі надпровідного переходу свинцю і температурі скрапленого гелію. Сумарна похибка вимірювань при проміжних температурах «скраплений гелій - скраплений азот» і «скраплений азот - кімнатна температура» визначалася в основному якістю стабілізації температури і у всіх випадках не перевищувала 1%. Для вимірювань в інтервалі температур 4,2-300 К зразки розташовувалися в вакуумованій камері разом з мініатюрним нагрівачем і датчиком температури. Тепловий контакт між датчиком температури і зразком досягався розміщенням датчика безпосередньо на зразку або ж, у разі

неможливості останнього, розташуванням всіх елементів на підкладці з значною теплопровідністю (зазвичай мідної). Нагрівачі виготовлялися з ніхромового дроту діаметром 0,07 мм опором  $\sim 1$  кОм. Відкачування парів скрапленого гелію дозволяла перекрити температурний інтервал 4,2 – 2 К. Стабілізація температури в цьому діапазоні здійснювалася системою моностатування, а її вимірювання – за допомогою вимірювання тиску парів ртуті у манометрі, з точністю 0,01 К.

### 2.2.2. Магнітне поле

Магнітне поле створювалося магнітом Капіци (0–4 кЕ), або ж мініатюрним надпровідним соленоїдом (0–1,2 кЕ). Соленоїд виготовлений з надпровідного дроту  $Nb_3Sn$  у кварцовій ізоляції з кількістю витків 2500. Значення магнітного поля контролювалося датчиком Холла, тип ПХЕ. Вимірювання в сильних магнітних полях (до 10 Т) були проведені в міжнародній лабораторії сильних магнітних полів і низьких температур, Вроцлав, Польща.

### 2.3. Висновки до розділу 2

Таким чином, можна зробити висновок, що експериментальна техніка і методики дозволяють досліджувати транспортні властивості зразків в широкому інтервалі опорів ( $10^5$ - $10^{-10}$  Ом), температур (2-300 К) і помірних магнітних полях (до 4 кЕ) з похибкою не більше 1%.

**РОЗДІЛ 3**  
**ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТІВ КОРЕЛЯЦІЇ НОСІЇВ ЗАРЯДУ В**  
**ГРАНУЛЬОВАНИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ КОБАЛЬТИТАХ**  
**[17-19,23–26]**

З'єднання складу  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (далі скорочено ESCO) є найменш вивченими серед кобальтитів зі структурою перовскіту. Дослідження ербієвих кобальтитів цікаве з кількох причин. По-перше, через ефект лантаноїдного стиснення, іонний радіус ербію один з найменших в ряду лантаноїдів. Ця обставина призводить до сильних відхилень перовскітної структури від ідеальної кубічної і значно впливає на транспортні та магнітотранспортні властивості перовскітоподібних з'єднань. По-друге, легування оксидів кобальту *f*-магнетиком призводить до появи великих значень енергії магнітокристалографічної анізотропії та магніострикції, що пов'язано з великим орбітальним моментом ербію в порівнянні з меншими на один-два порядки магнітними моментами в *d*-металі [147]. В результаті в таких кобальтитах, згідно зонним розрахункам в наближенні локальної щільності [148], значно збільшена енергія розщеплення в кристалічному полі  $\Delta_{\text{окт}} = t_{2g} - e_g$  через імовірну гібридизацію  $2p$  орбіталей кисню та  $3d$  орбіталей кобальту, і звужена  $e_g$  зона. Таким чином, можна було очікувати, що транспортні властивості з'єднань ESCO відрізнятимуться від вже відомих властивостей перовскітоподібних матеріалів з іншими рідкісноземельними допантами, що дасть нову інформацію про особливості кореляції носіїв заряду в системах зі змішаною валентністю.

У розділі 1.1 показано, що транспортні властивості гранульованих систем з перовскітоподібною структурою визначаються двома типами процесів - внутрішньогранульними (власними) механізмами кореляції електронів і механізмами міжгранульного тунелювання (невласними). Причому в залежності від внутрішньої конкуренції взаємодій і умов

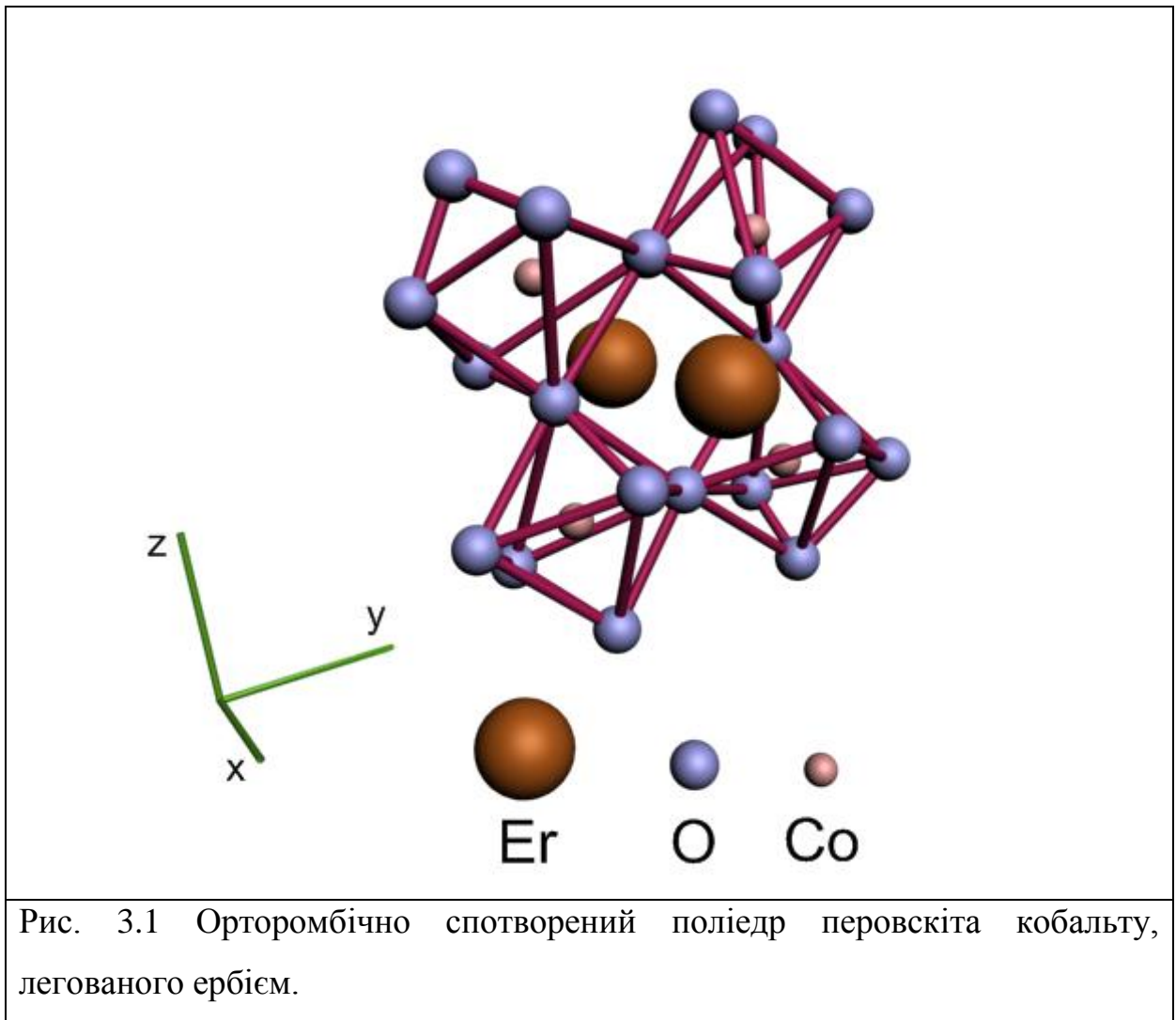
синтезу, і власні, і невластні механізми можуть відігравати визначальну роль у формуванні провідних властивостей таких сполук. Тому дослідження зразків добре вивченої системи  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$  (далі LSCO) з розміром гранул, що відрізняється від раніше досліджених іншими авторами, дозволило б виділити та оцінити вплив невластних механізмів кореляції електронів на транспортні властивості гранульованих систем. Також видавалось цікавим вивчення впливу допування сріблом на транспортні властивості лантанових кобальтитів. Що було здійснене на зразках сполук  $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}\text{CoO}_3$  (LACO),  $(\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15})_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{CoO}_3$  і  $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{CoO}_3$  (LSACO).

### 3.1. Зразки та методика вимірювань

Керамічний матеріал ESCO, LSCO, LSACO і LACO синтезувався за стандартною трифазною технологією [149]. Проведені рентгенографічні дослідження ESCO підтвердили наявність поліедричних спотворень кубічної ґратки, що призводять до утворення орторомбічно спотвореної структури типу *Pbnm* (прототип  $\text{GdFeO}_3$ , рис. 3.1). Подібна структура раніше спостерігалася в кобальтитах з гольмієм [150]. Основна кристалографічна одиниця – октаедр  $\text{CoO}_6$  – повернута в площині *xu* і нахилена до осі *z*. Присутність в перовскітній структурі рідкісноземельного іона зі зменшеним іонним радіусом (в порівнянні з La) призводить до вигину зв'язків Co-O-Co на кут до  $28^\circ$  і зменшення довжини зв'язку Co-O, що індуковане зменшеним хімічним тиском [151].

Рентгенографічні дослідження зразків LSCO, LSACO і LACO підтверджували утворення перовскітоподібної структури з ромбоєдрично спотвореною елементарною коміркою (просторова група  $R\bar{3}c$ ). Дані рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів вказували на однофазність за хімічним складом синтезованих керамік із середнім розміром зерен (по Шерреру) близько 1 мікрметра.





Зразки вирізалися у вигляді прямокутних паралелепіпедів з розмірами, близькими до  $0,25 \times 0,55 \times 2,5$  см<sup>3</sup>. Контактні площадки під струмові та потенціальні зонди наносилися методом ультразвукової припайки надчистого індію. Вимірювання напруги проводили чотиризондовим методом при постійному стабілізованому струмі. Температура вимірювалася платиновим термометром ТП 018-03, який нижче 13 К додатково калібрувався при температурі надпровідного переходу свинцю і температурі кипіння скрапленого гелію. Сумарна похибка вимірювань визначалася, в основному, якістю стабілізації температури і в усіх випадках не перевищувала 1%.

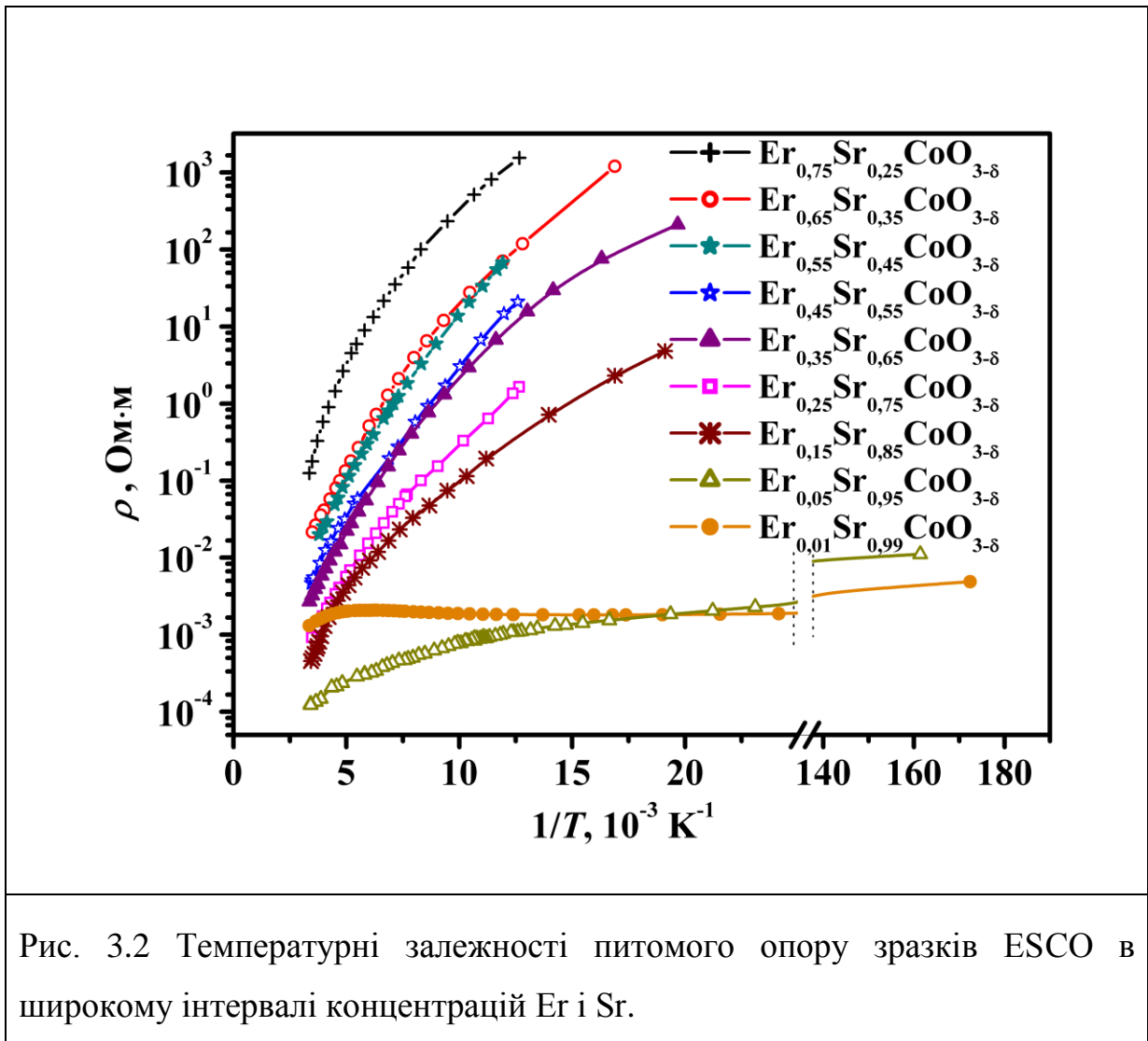
## 3.2. Власні механізми кореляції електронів

### 3.2.1. Ефекти за відсутності магнітного поля

Експериментальне дослідження транспортних і магнітотранспортних властивостей ербієвих кобальтитів було проведено фактично вперше, тому виявлення і поділ внутрішньогранульних і міжгранульних механізмів кореляції електронів неможливий, оскільки для цього потрібні зразки одного складу, але з різним фактором полікристалічності. Проте, вивчення еволюції електричних властивостей в широкому інтервалі концентрацій допанта (від  $Sr=0,25$  до  $Sr=0,99$ ) дозволяє якісно пов'язати поведінку, що спостерігалась, з внутрішньогранульними механізмами.

Експериментально спостережені залежності питомого опору від температури для зразків практично всіх концентрацій мають напівпровідниковий характер поведінки. Виняток становить тільки зразок складу  $Er_{0,01}Sr_{0,99}CoO_{3-\delta}$ , для якого існує вузький температурний проміжок металічної поведінки. На рис. 3.2 в логарифмічному масштабі представлено залежності питомого опору зразків компаунда ESCO від оберненої температури в широкій області значень параметра  $x$ .

Вимірювання проводилися в області омичної провідності, тобто при струмах не менше 1 мА і не більше тих, при яких провідність ставала нелінійною за рахунок Джоулевого розігріву ( $> 30-50$  мА). Оскільки на лінійній шкалі обернених температур інтервал низьких температур займає більшу частину осі  $X$ , вид кривих в обраному масштабі ( $T < 50$  К) дає уявлення про низькотемпературну поведінку омичної провідності. Як видно, вона істотно нелінійна і тісно пов'язана з концентрацією двовалентного Sr. Як і в інших кобальтитах [152], поведінка провідності наших зразків не відповідає поведінці провідності однофазної системи і, зокрема, не описується функцією Арреніуса для чисто напівпровідникової системи.



До такого ж висновку ми приходимо, аналізуючи поведінку тих же кривих в області температур, близьких до кімнатної ( $T_r$ ). Криві в цій області представлені на рис. 3.3 в координатах функції  $\rho_0 \exp(AT^{-1/4})$ , яка описує активаційну «моттівську» провідність [153]. Видно, що і тут температурна поведінка провідності сильно, причому також немонотонно, залежить від концентрації легуючих катіонів. Як і в разі низьких температур, провідність не може бути описана однією універсальною функцією, наприклад, тільки функцією активаційного (стрибкового) типу, що так само свідчить про гетерофазність системи і явну конкуренцію декількох видів обмінного зв'язку, один з яких – непрямий феромагнітний зв'язок через електрони провідності, відомий як подвійний обмін [48].

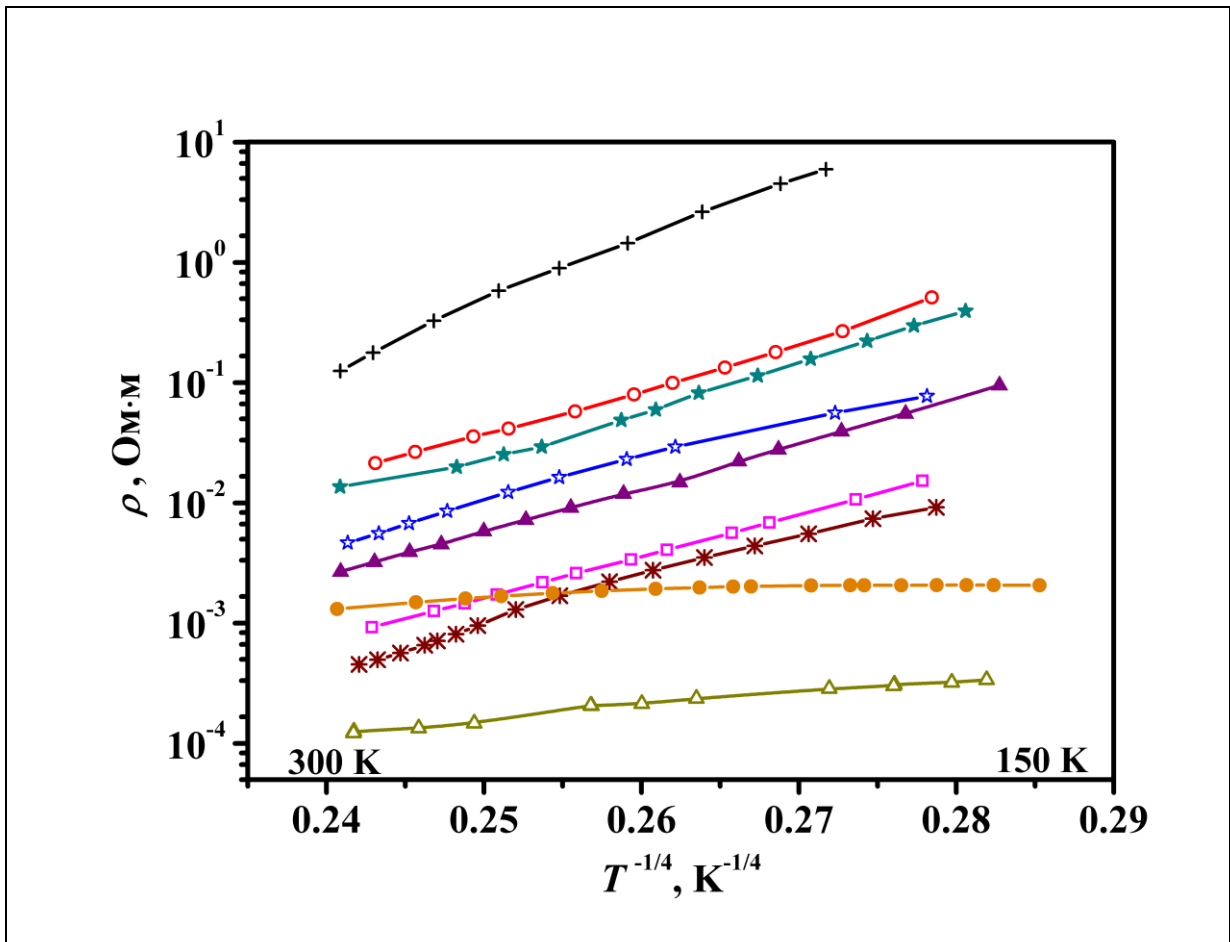
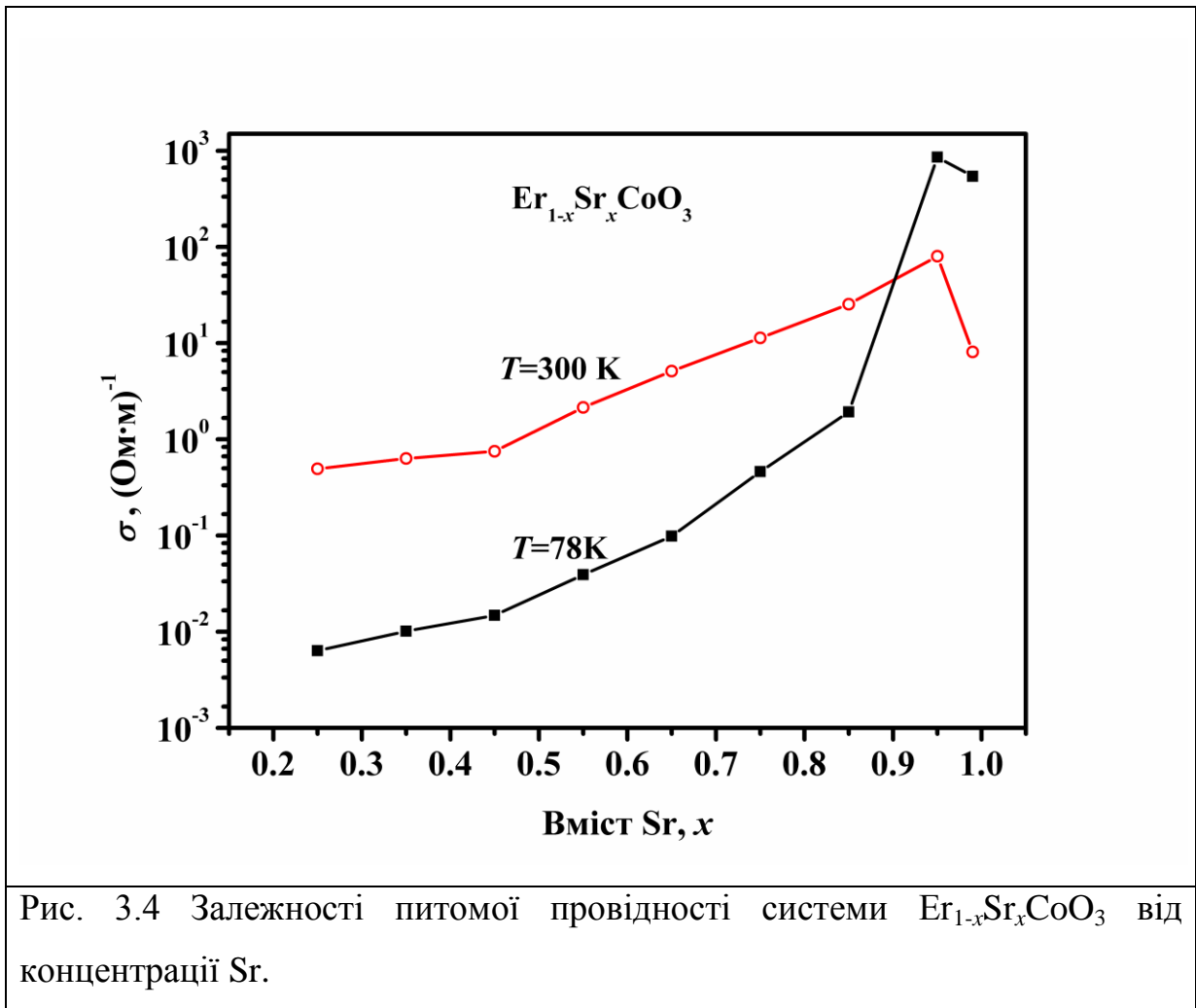


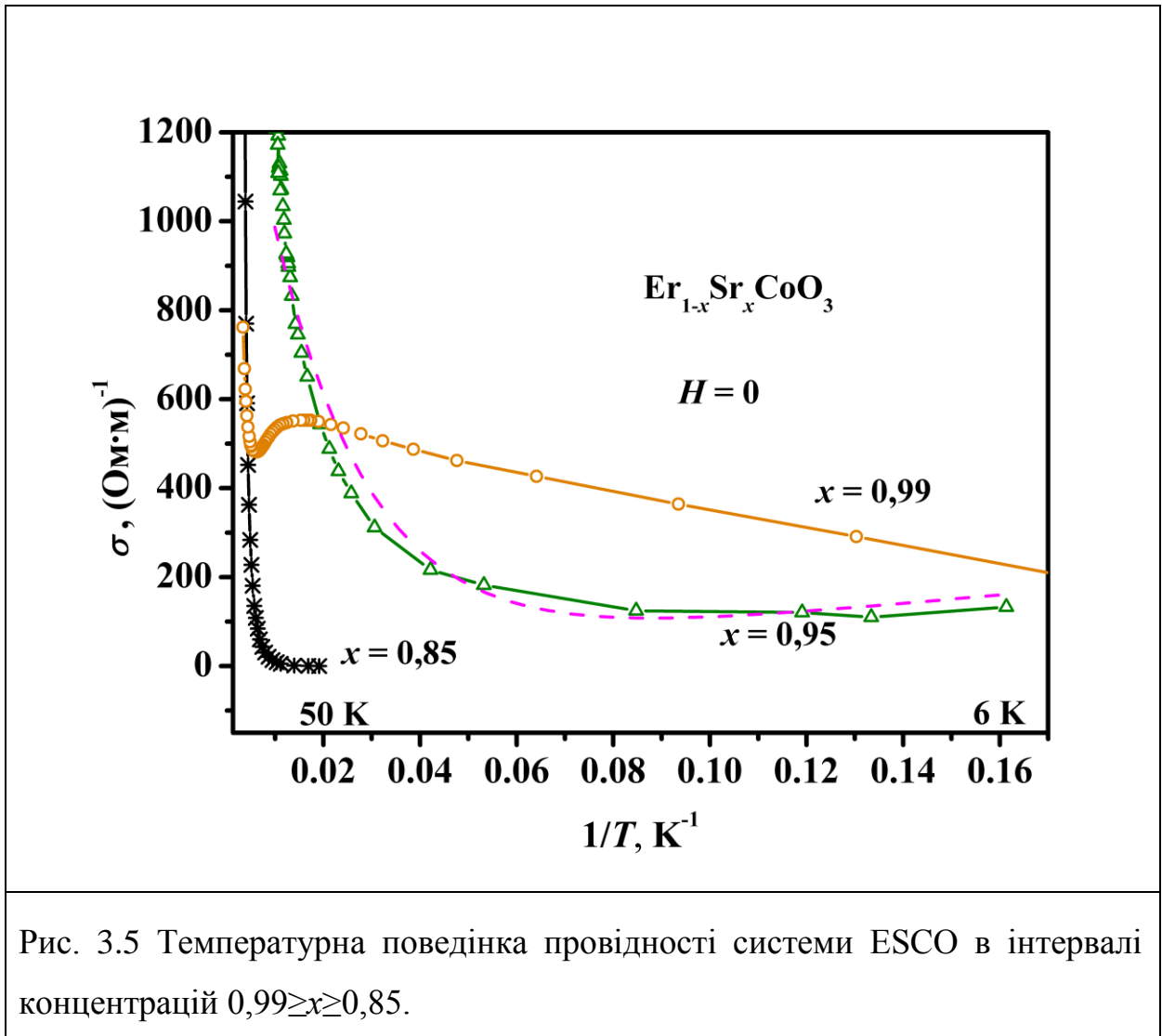
Рис. 3.3 Високотемпературна ( $T_r$ ) поведінка кривих, показаних на рис. 3.2, в координатах термоактивованої провідності Мотта. Символи, що відповідають значенням  $x$ , збережені такими ж, як на рис. 3.2.

З кривих на рис. 3.2 і 3.3 випливає, що оптимальні умови прояву зв'язку цього типу реалізуються в інтервалі концентрацій  $0,85 < x < 0,99$ , в якому монотонна зміна провідності зі зміною  $x$  переривається і досягається мінімум питомого опору (при  $x=0,95$  при обраному кроку зміни  $x$ ). Це добре видно, якщо побудувати залежність питомої провідності від концентраційного параметра  $x$ , як це зроблено на рис. 3.4 для двох температур – кімнатної ( $T_r \approx 300$  К) та температури кипіння скрапленого азоту ( $T_N = 78$  К).



У цьому інтервалі концентрацій провідність настільки далека від напівпровідникової, що це дозволяє вимірювати її в широкому температурному інтервалі аж до передгелієвих температур (до 6 К), в той час як для інших концентрацій – не нижче 50 К. З рис. 3.5, де представлені відповідні криві, видно, що на верхньому краю зазначеного інтервалу концентрацій температурна залежність провідності  $\sigma(1/T)$  набуває немонотонного вигляду: зі зниженням температури при  $T \approx 150$  К провідність проходить через мінімум, а при  $T \approx 50$  К – через максимум. У зв'язку з цим можна припустити, що в обговорюваному інтервалі  $x$ , принаймні, при низьких температурах ( $T < 50$  К), така аномальна поведінка провідності, що вказує на наявність переходу метал-діелектрик, має бути пов'язана з досить високою роллю механізму подвійного обміну, котрий

конкурує з прямим антиферромагнітним обмінним зв'язком між магнітними моментами  $d$ -орбіталей іонів кобальту.



Приймаючи концепцію змішаної провідності, скористаємося уявленням про двофазну систему. Провідність однієї з фаз,  $\sigma_{sm}$  визначається стрибковим механізмом (наприклад, моттовським [153]), а інший,  $\sigma_{DE}$ , – механізмом подвійного обміну [48]. Тоді повну провідність системи можна записати у вигляді

$$\sigma_{\Sigma} = \sigma_{sm} + \sigma_{DE} = \sigma_{DE} \left( 1 + \frac{\sigma_{sm}}{\sigma_{DE}} \right) \quad (3.1)$$

Якщо це так, то змішана провідність системи  $\sigma_{\Sigma}$  як провідність двофазної структури, представлена у вигляді суми активаційної

напівпровідникової провідності  $\sigma_s$  і феромагнітної компоненти  $\sigma_F$ , що обумовлена подвійним обміном, може мати вигляд:

$$\sigma_{\Sigma} = \sigma_{sm} + \sigma_{DE} = \sigma_{(T_r)} \exp(-\Delta/T) + (\alpha e^2 / ah)(T_C / T), \quad (3.2)$$

де  $\alpha = |\text{Co}^{4+}| / |\text{Co}^{3+}|$  – частка іонів  $\text{Co}^{4+}$ ,  $T_C$  – температура Кюрі,  $a$  – параметр ґратки,  $h$  – стала Планка.

На рис. 3.5 показані експериментальні значення провідності в функції оберненої температури для концентрацій в інтервалі  $0,99 \geq x \geq 0,85$  разом із пунктирною кривою, що описує експериментальні дані відповідно до виразу (3.2). Цей вираз непогано описує температурну залежність провідності при температурах нижче 50 К для тих концентрацій, де подвійний обмін найбільш істотний і має місце перехід метал-ізолятор. Постійна ґратки  $a = 5,142 \text{ \AA}$  [150]; значення підґінних параметрів наступні:  $T_C \approx 160 \text{ К}$  (див. нижче);  $\Delta \approx 50$ ;  $\sigma_{(T_r)} \approx 1600 \text{ (Ом м)}^{-1}$ ;  $(\alpha e^2 / ah)T_C \approx 1000 \text{ К / (Ом м)}$ . Звідси випливає, що частка іонів  $\text{Co}^{4+}$ , що беруть участь в подвійному обміні по порядку величини складає  $\alpha \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ . Порівнявши відношення  $\sigma_{sm} / \sigma_{DE}$  на краях температурного інтервалу, переконуємося, що в згаданому інтервалі значень  $x$  реалізується перехід метал-ізолятор:

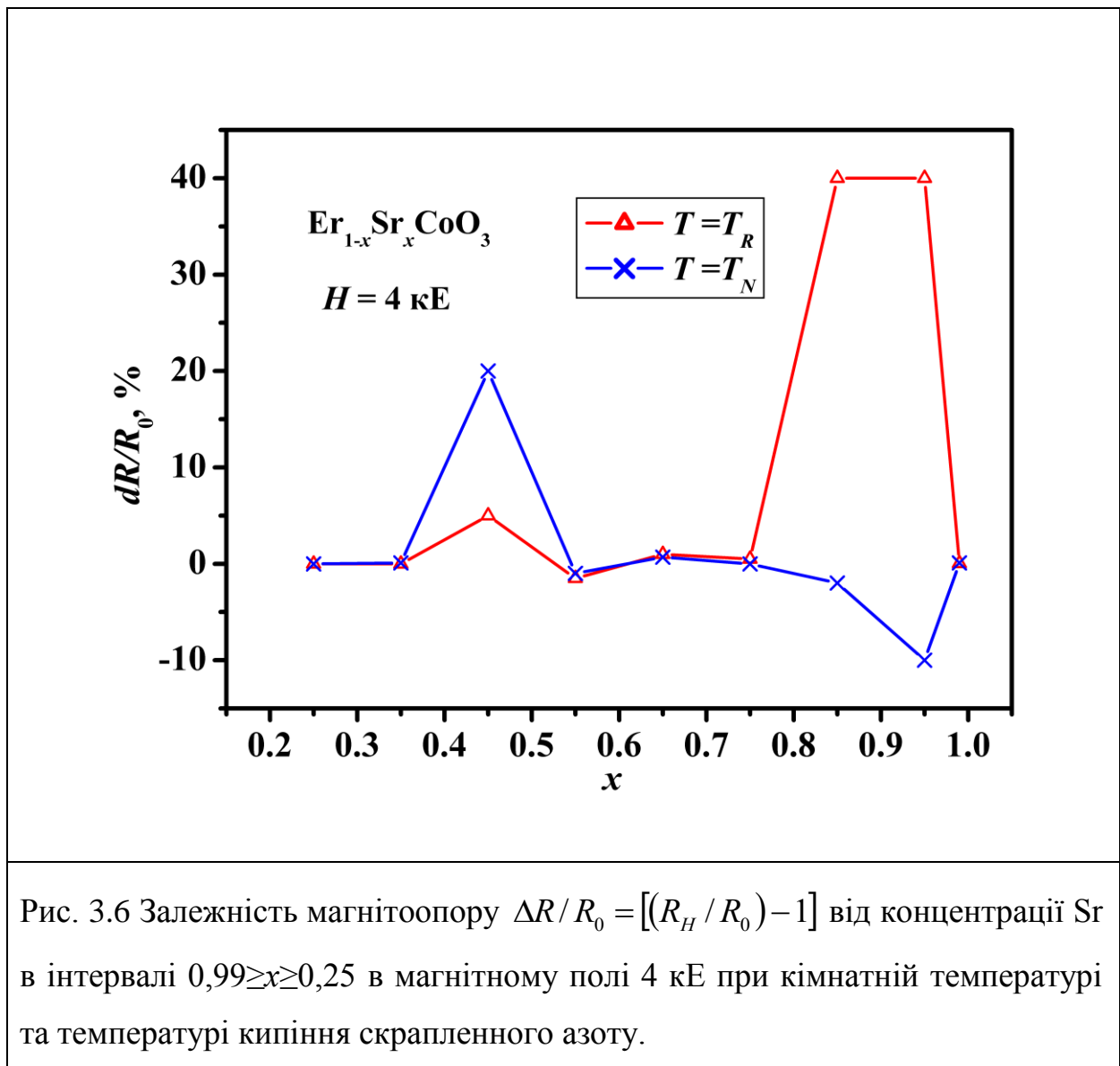
$$\left. \frac{\sigma_{sm}}{\sigma_{DE}} \right|_{x=0,95} \approx \begin{cases} 30 \text{ (50К)} \\ 12 \cdot 10^{-3} \text{ (6К)} \end{cases} \quad (3.3)$$

Отримані співвідношення (3.3) явно свідчать на користь одночасної присутності в даній системі антиферомагнітної (АФМ) та феромагнітної (ФМ) фаз, причому металізація як відображення зростаючого вкладу ФМ фази, що знижує енергію системи, є результат самоузгодженої вільними носіями перебудови відповідних спінових конфігурацій АФМ  $\rightarrow$  ФМ .

### 3.2.2. Магніторезистивний ефект

На відміну, наприклад, від таких вузькозонних, допованих дірками чотирикомпонентних перовскітоподібних структур, як лантанові манганіти, вивчена нами система ESCO з меншою шириною  $e_g$ -мультиплета  $d$ -зони [148,154] залишала мало надії на прояв видатного магніторезистивного ефекту. Однак цей ефект, хоча і не «колосальний», все ж в окремих випадках здатний досягати десятків відсотків, як видно з даних представлених на рис. 3.6. З цього рисунку, перш за все випливає, що є дві характерні області концентрацій, де магніторезистивний ефект суттєвий. Це область поблизу  $x \approx 0,5$  і область  $x > 0,8$ , де як ми бачили вище, відзначаються найбільш радикальні зміни температурної поведінки провідності зразків за відсутності магнітного поля. Наступною важливою особливістю концентраційних залежностей магніторезистивного ефекту, представлених на рис. 3.6, є зміна знака магнітоопору при переході від однієї характерної області  $x$  до іншої і при переході від інтервалу температур  $T_r$  до інтервалу  $T_N$  в області  $x > 0,8$ . Оскільки в «брудних» оксидах, до яких належать наші зразки, динамічні властивості носіїв практично не виявляються, магніторезистивні ефекти, що спостерігаються в перовскітах, повинні відображати явища, безпосередньо пов'язані з кореляцією електронних станів в результаті допування, зміни температури або накладення магнітного поля, які задають ту чи іншу конфігурацію магнітних моментів іонів.





На підставі отриманих нами даних розумно вважати, що магнітоопір в ESCO стає помітним ( $>5\%$ ) в тих областях концентрацій, де магнітний порядок зазнає критичних змін і його характер стає чутливим до зовнішніх факторів, зокрема, до накладання магнітних полів незначної величини. Це добре ілюструє рис. 3.7, на якому наведені залежності магнітоопору від магнітного поля не вище 4 кЕ для зразка  $x=0,45$ . Порівнюючи поведінку магнітоопору в двох температурних інтервалах,  $T_r$  (нижні криві) і  $T_N$  (верхня крива), бачимо, що при  $T_N$  залежність від магнітного поля носить практично «перемикаючий» характер: при накладенні поля близько 1 кЕ провідність падає майже на 17% і далі залишається такою принаймні до 4 кЕ, а в області  $T_r$  вона плавно залежить від  $H$  в межах 5-7% з різним

знаком. Така відмінність у поведінці магніторезистивного ефекту можлива при радикальній відміні характеру магнітного впорядкування структур в областях  $T_T$  і  $T_N$ . Такий же висновок впливає і з концентраційних залежностей магнітоопору на рис. 3.6.

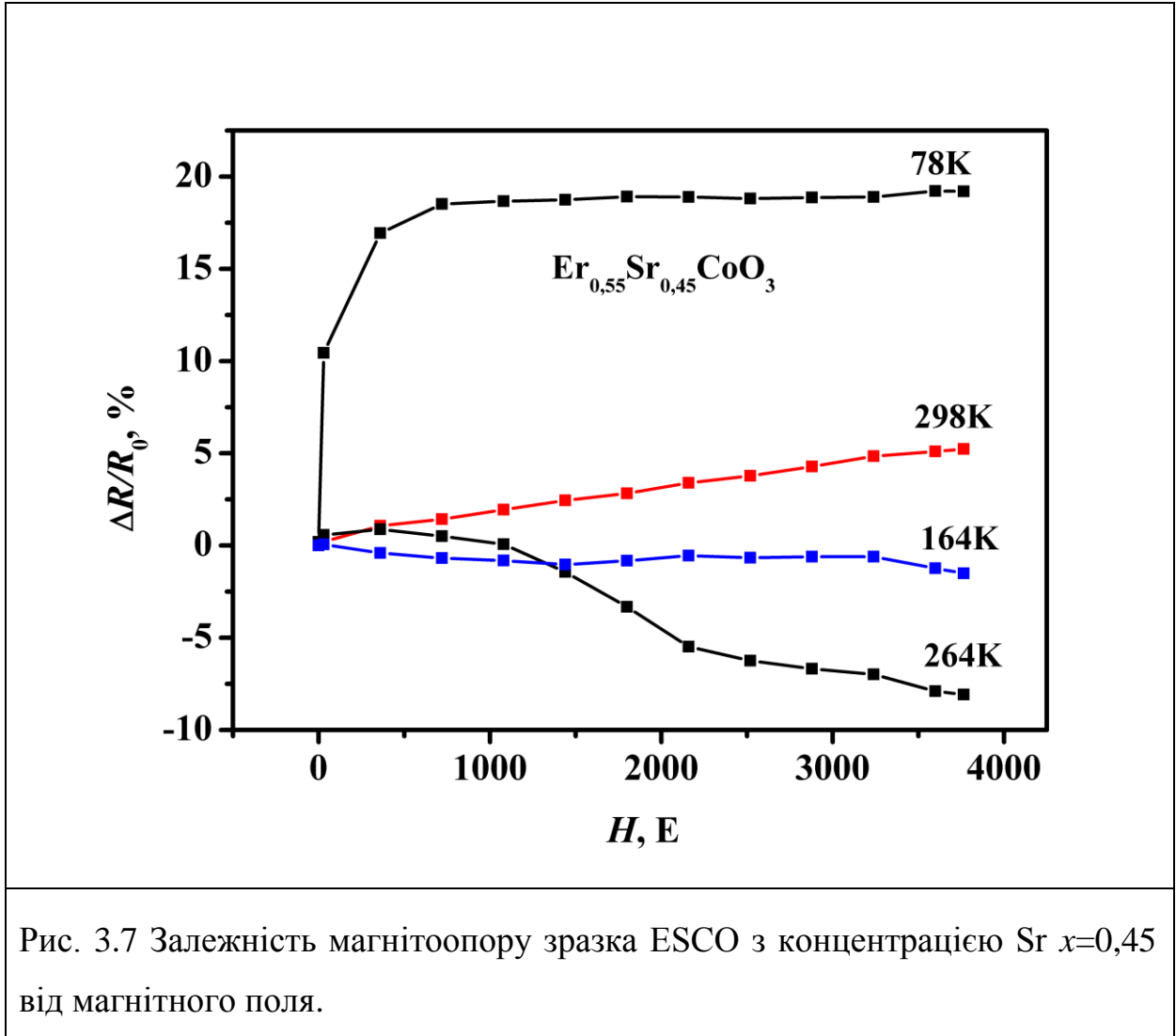


Рис. 3.7 Залежність магнітоопору зразка ESCO з концентрацією Sr  $x=0,45$  від магнітного поля.

Найбільш правдоподібним здається припущення про наявність в системі іонів  $Co^{3+}/Co^{4+}$  в інтервалі  $T_T - T_N$  фазового переходу типу парамагнетик  $\leftrightarrow$  ферромагнетик з температурою упорядкування  $T_C \approx 160$  К, котра оцінена за положенням верхнього зламу на кривих магнітоопору від температури для інших  $x$  (рис. 3.8). Таке припущення підтверджується ще й тим фактом, що найбільше значення магнітоопору ( $\approx 60\%$ ) з отриманих в нашому експерименті при  $H = 4$  кЕ досягається якраз у зразків з  $x=0,85$  з того інтервалу концентрацій допанта, де за відсутності магнітного поля

при переході від  $x=0,85$  до  $x=0,99$  характер поведінки провідності змінюється радикальним чином в бік її збільшення при температурах нижче 100 К (рис. 3.4 і рис. 3.5). Таким чином, можна вважати, що останній ефект пов'язаний з фазовим переходом типу АФМ  $\leftrightarrow$  ФМ (на рис. 3.8 орієнтовно вказано лівою нижньою стрілкою).

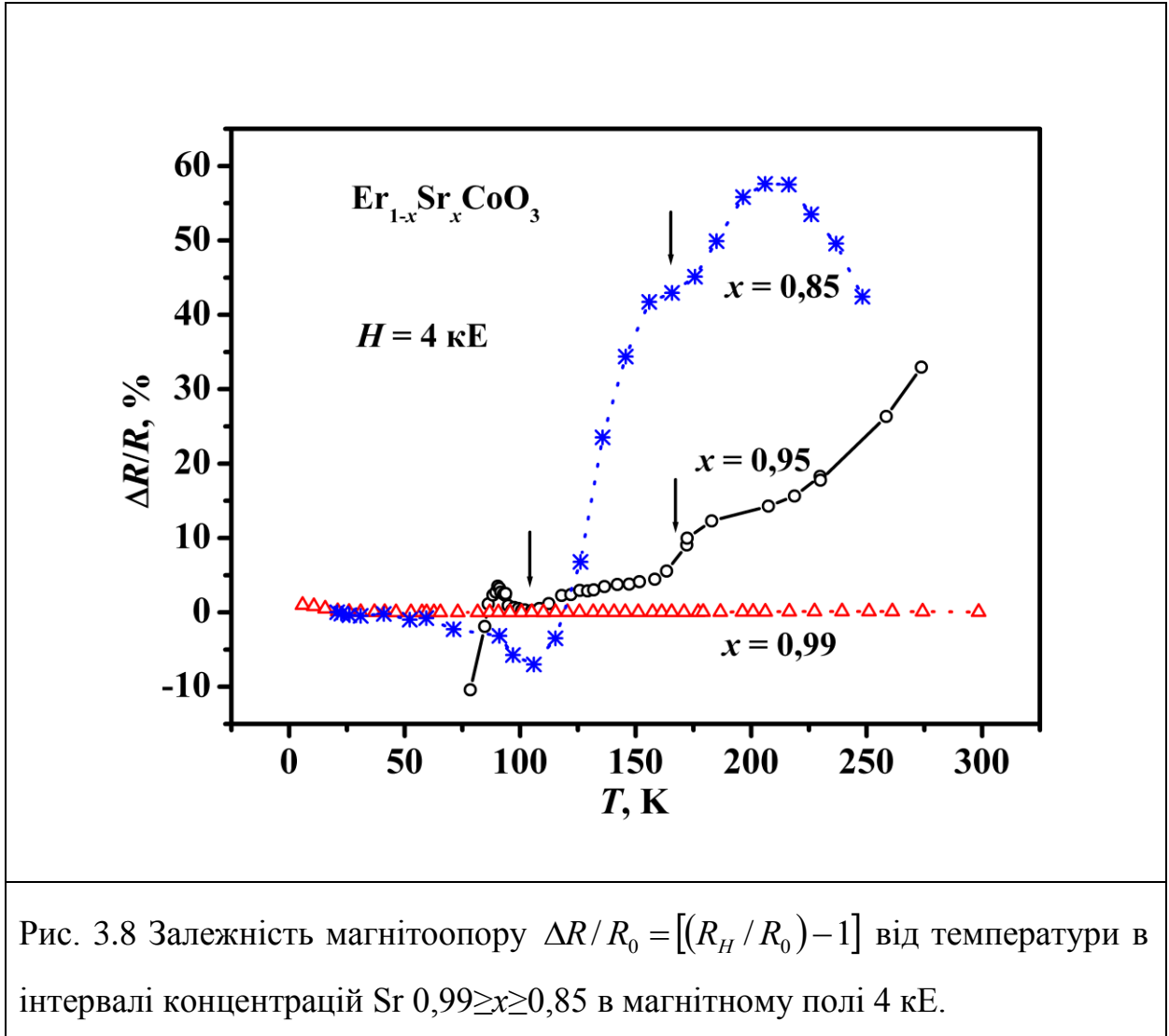
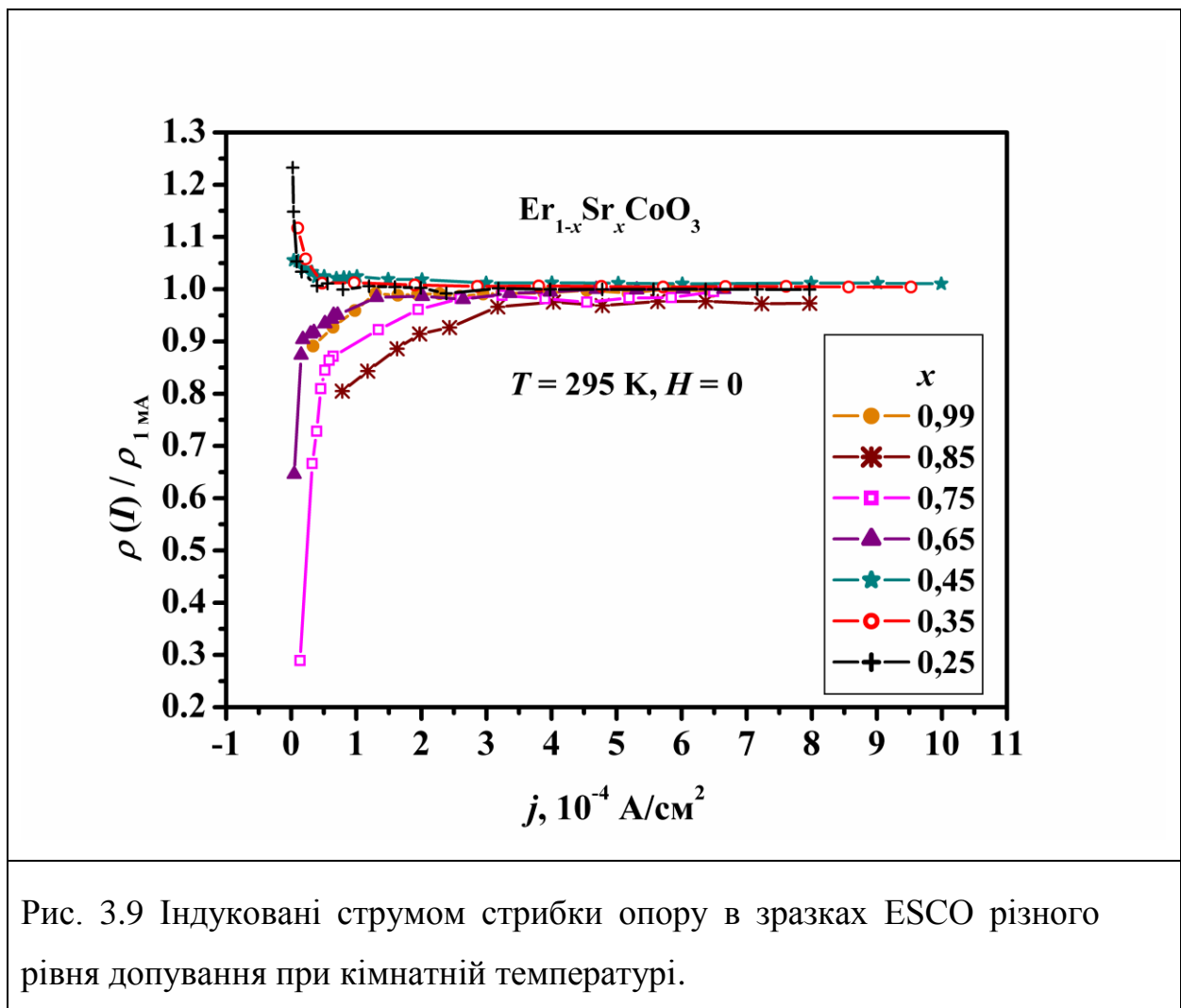


Рис. 3.8 Залежність магнітоопору  $\Delta R/R_0 = [(R_H/R_0) - 1]$  від температури в інтервалі концентрацій Sr  $0,99 \geq x \geq 0,85$  в магнітному полі 4 кЕ.

### 3.3. Невласні механізми кореляції електронів

#### 3.3.1. Перколяційні ефекти обумовлені електричним полем

На рис. 3.9 наведено криві  $\rho(I)$  – нелінійних залежностей питомого опору зразків ESCO з різною концентрацією допантів від величини густини транспортного струму (напівсуми значень густини струмів двох напрямків) при кімнатній температурі ( $T_r$ ), нормовані на значення  $\rho(1 \text{ мА})$ , що виявляють стрибки опору різного напрямку.



На рис. 3.10 представлено усереднені за двома напрямками струму залежності ненормованого питомого опору зразків з різним рівнем допування від густини струму, виміряні при температурі кипіння

скрапленого азоту ( $T_N$ ), які демонструють впорядковані напрямки стрибків опору. Криві для обох напрямків струму симетричні і за формою аналогічні усередненим кривим, як і у випадку кривих на рис. 3.9 для кімнатної температури.

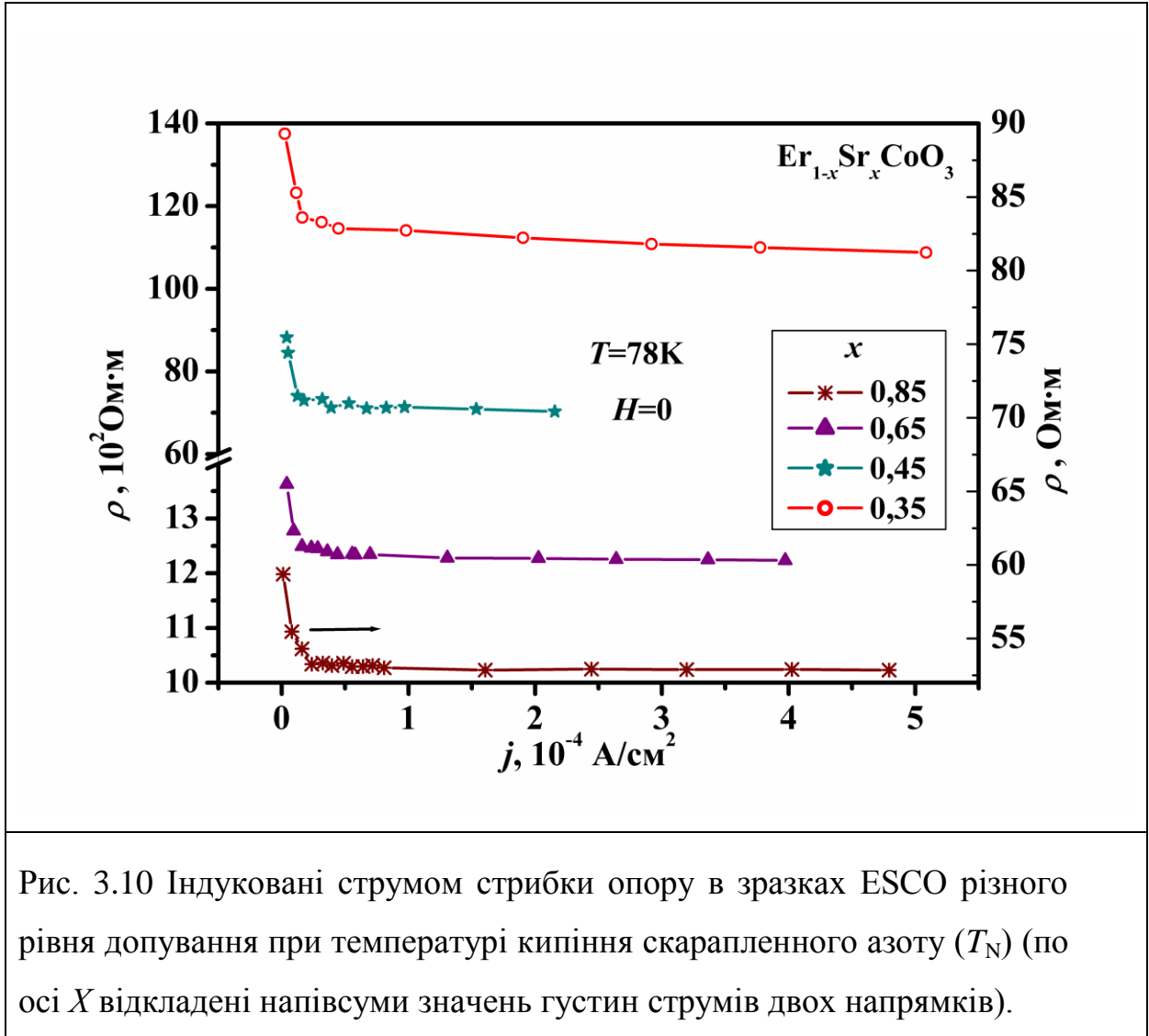


Рис. 3.10 Індуковані струмом стрибки опору в зразках ESCO різного рівня допущання при температурі кипіння скарапленого азоту ( $T_N$ ) (по осі  $X$  відкладені напівсуми значень густин струмів двох напрямків).

При чотириконтактних вимірюваннях характеристики «зонд-зразок» не входять до результату вимірювання напруги, на противагу випадку двоконтактних вимірювань, де поява нелінійних стрибків опору могла б бути пов'язана, наприклад, з бар'єрами Шотткі. Крім того, той факт, що при збільшенні струму нелінійні особливості не поглиблюються, а зникають, і в подальшому в розумному інтервалі струмів спостерігається

лінійний закон Ома, дозволяє виключити ефекти пов'язані з джоулевым нагріванням.

Таким чином, симетричні щодо протилежних напрямків струму нелінійні стрибки опору на кривих, що представлені на рис. 3.9 і 3.10, є внутрішніми характеристиками вивчених матеріалів і виражаються в прояві кросовера між режимами неомічної (при малих струмах) та омичної провідності (при струмах, що перевищують деяке порогове значення). Струму, при якому відбувається такий кросовер, відповідає деяке порогове значення електростатичного поля  $E_{br}$  (в подальшому «поле пробою»). Наявність порога напруги свідчить, по-перше, про перколяційний характер транспорту в керамічних зразках з кластерною структурою, і, по-друге, що омичний режим реалізується при електричних полях, що перевищують поле пробою, яке обумовлене висотою тунельного бар'єру на границях між кластерами.

У разі гомогенних зразків або кластерних зразків з однотипним (однофазним) характером провідності, перехід від передпорогового стану до стану провідності будь-якого типу, включаючи перколяційний, завжди має супроводжуватися стрибком провідності від меншого значення до більшого. Тому зміна знака стрибка опору, що спостерігалась, у різних зразків при  $T_T$  (рис. 3.9) і при переході від  $T_T$  до  $T_N$  у зразків з концентрацією стронцію  $x = 0,85$  та  $0,65$  (порівняйте рис. 3.9 і 3.10) свідчить про те, що в умовах перколяційної провідності кластери наших зразків немонофазні за електронними характеристиками. Іншими словами провідність навіть однотипних кластерів визначається різними механізмами провідності.

Зауважимо, що нелінійні особливості провідності подібного та інших типів, індуковані величиною вимірювального струму, спостерігалися і в інших перовскітоподібних матеріалах [152,155–158]. У зв'язку з цим вивчення подібних нелінійних ефектів набуло поширення, оскільки стало зрозуміло, що провідність фізично неоднорідних систем цілком

визначається конкуренцією активаційних і обмінних механізмів при перколяційному характері електронного транспорту в умовах сильної кореляції поведінки електронів. Таким чином, подібні ефекти можуть нести важливу інформацію про природу таких механізмів.

Повертаючись до концепції змішаної провідності, скористаємося уявленням про двофазну систему у вигляді (3.1), як у розділі 3.2.1. При кімнатній температурі внесок цих каналів в провідність є порівняним за величиною, тому від зразка до зразка з різною концентрацією допантів і різними геометричними параметрами перколяційних шляхів протікання струму напрямом стрибка опору може бути самим різним, що і видно в експерименті (рис. 3.9). Інша ситуація повинна мати місце при низьких температурах. З огляду на пригнічення стрибкового механізму провідності ( $\sigma_s \rightarrow 0$ ), визначальним має бути механізм подвійного обміну, тобто  $\sigma_\Sigma \approx \sigma_F$  або  $R_\Sigma \approx R_F$ . В цьому випадку стрибок повного опору в область омічної провідності завжди буде мати універсальний знак, подібно до того, як поведуть себе криві електроопору при  $T_N$  (рис. 3.10).

Додаткові аргументи на користь саме такого сценарію представляють залежності напруженості електричного поля пробою на порозі перколяції від концентрації, наведені на рис. 3.11. При послідовній зміні концентраційного параметра  $x$  значення поля пробою при  $T_T$  змінюються немонотонно, а їх величина для одних і тих же зразків на кілька порядків менша, ніж при  $T_N$ . При температурі кипіння скрапленого азоту поле пробою плавно залежить від  $x$ . Спільною особливістю поведінки обох кривих є зменшення поля пробою при збільшенні концентрації двовалентного стронцію. Ця закономірність, виявлена вперше, імовірно свідчить про те, що зі збільшенням концентрації Sr зменшується енергія, що необхідна для реалізації механізму подвійного обміну, що підвищує провідність до омічної.

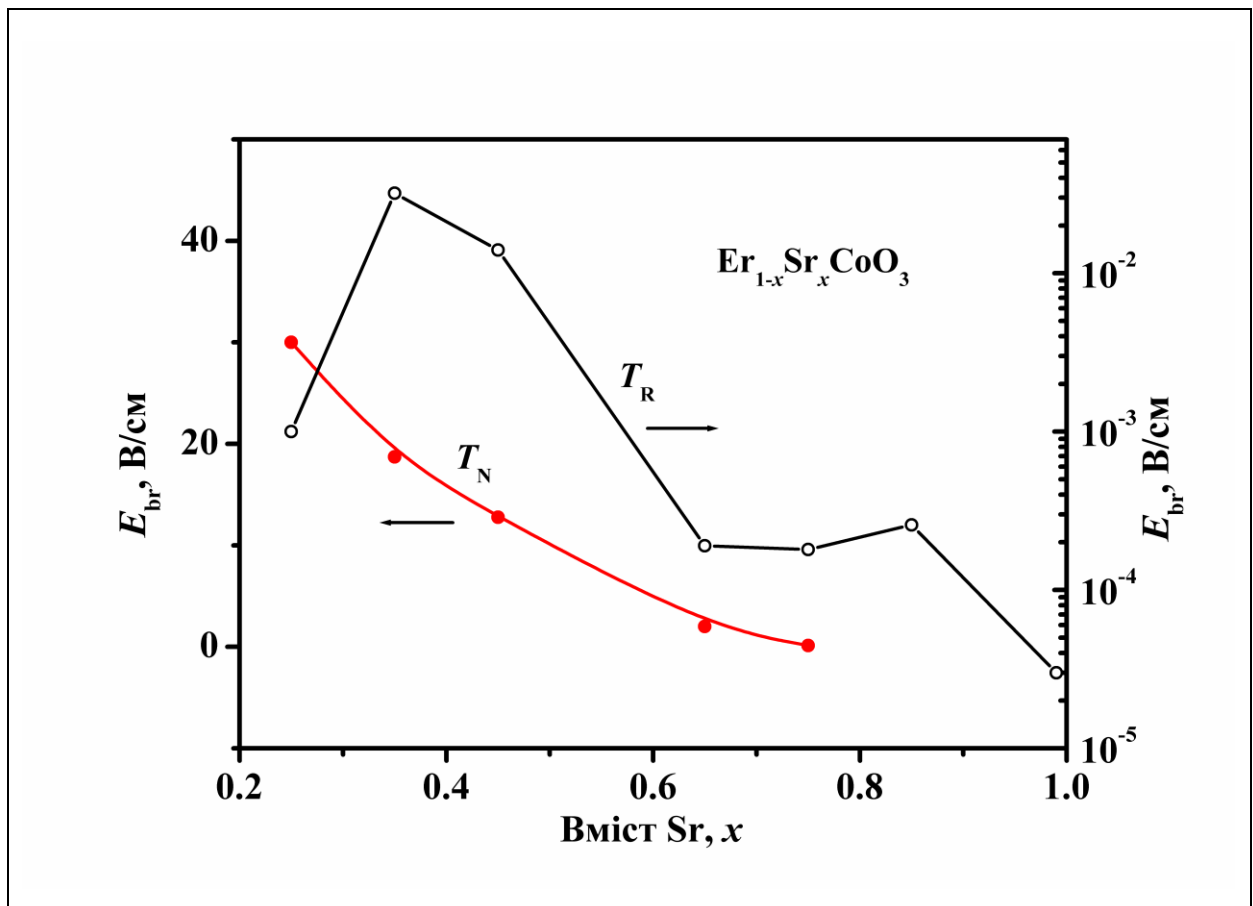


Рис. 3.11 Напруженість електричного поля пробою на порозі перколяції в залежності від рівня допування системи ESCO при кімнатній та азотній температурах.

### 3.3.2. Перехід метал–неметал в провідності лантанових кобальтитів

На рис. 3.12 приведені нормовані на опір при кімнатній температурі температурні залежності опору зразків лантанових кобальтитів LACO, LSACO і LSCO, по-різному допованих стронцієм і сріблом (концентрації допанта вказані на рисунку). Видно, що саме діркове допування стронцієм, а не сріблом, радикально змінює в бік збільшення провідність недопованого перовскітного кобальтита LCO, яка виявляє типово напівпровідникову температурну поведінку, аналогічну поведінці кривої 1. Так, порівнюючи криві 1 і 2, бачимо, що при приблизно рівній



концентрації срібла опір зразків значно змінюється саме при внесенні стронцію. Наприклад, при  $T \approx 100$  К опори  $R_T$  у зразків з близькими геометричними параметрами відрізняються майже в  $10^4$  рази, а в одиницях  $R_T/R_{300\text{К}}$  – в  $10^2$  рази.

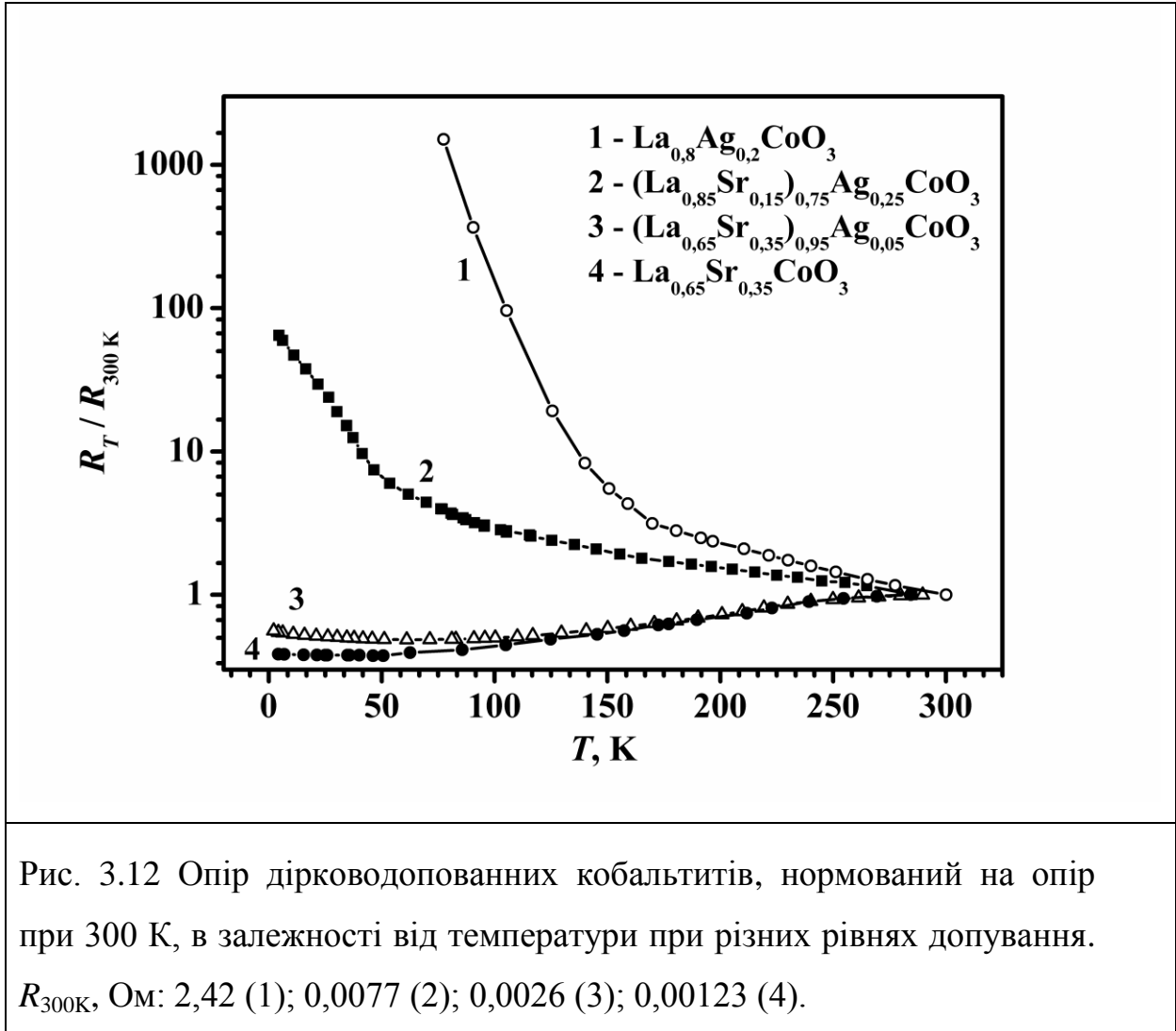


Рис. 3.12 Опір дірководопованих кобальтитів, нормований на опір при 300 К, в залежності від температури при різних рівнях допування.  $R_{300\text{К}}$ , Ом: 2,42 (1); 0,0077 (2); 0,0026 (3); 0,00123 (4).

Більш того, при зменшенні кількості срібла, що мало б підвищувати опір зразків, тільки збільшення кількості стронцію, аж до досягнення коефіцієнта заміщення рідкісноземельного елемента  $x = 0,35$ , поглиблює металічну поведінку провідності кобальтита на більшій частині температурної шкали нижче  $T=300\text{К}$  аж до температур 30–60 К, де з'являється мінімум – перехід до неметалічної поведінки. Мабуть, ми отримали підтвердження незначної ролі електронів срібла в обмінних процесах за участю іонів кисню, можливо, через значні енергії активації,

які підтверджуються слабкою реакційною та окислювальною здібностями цього елемента, принаймні в композитах того хімічного складу, який ми вивчали.

Зауважимо, що в масивних зразках гранульованого (з розміром зерна 1 мкм) кобальтита LSCO зі ступенем допування стронцієм, при якому спостерігається мінімум, перехід від металічної до неметалічної поведінки (рис. 3.12, 3.13) спостережено вперше. У зразках аналогічного складу, але з розміром зерна близько 50 мкм і з  $x > 0,35$  він не виявлений [159]. Це вказує на те, що ефект обумовлений не стільки рівнем діркового допування, скільки структурними характеристиками, такими як розмір та щільність розподілу зерен.

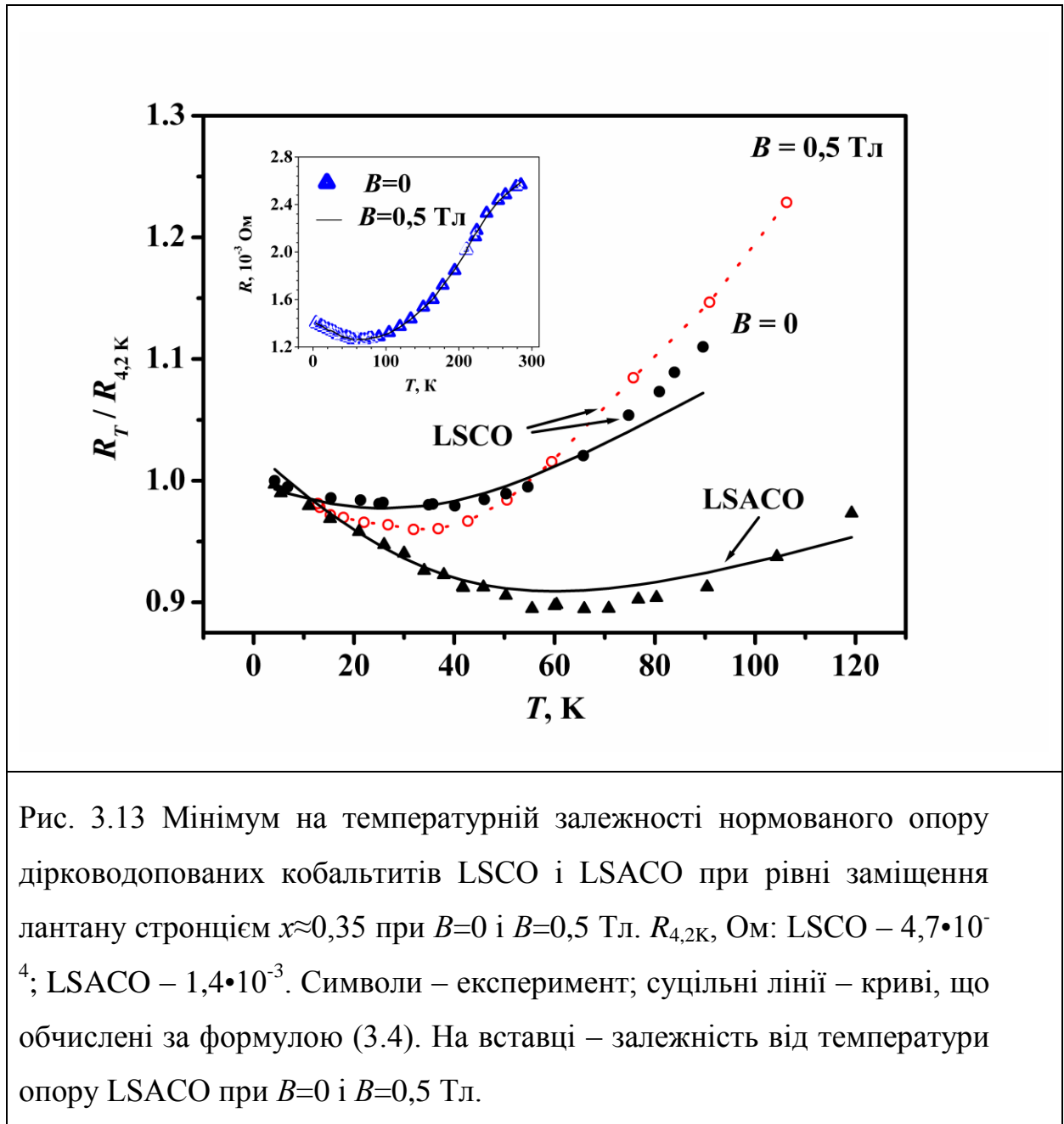
На рис. 3.13 показана низькотемпературна частина кривих нормованого опору зразків з мінімумом – переходом від металічної до неметалічної поведінки провідності. Наявність мінімуму, як і будь-якого екстремуму, на залежностях  $R(T)$  означає існування у відповідній області температур конкуруючих механізмів кореляції електронів з порівнянними за величиною вкладами в провідність. Це дозволяє провести не тільки якісний, але і кількісний аналіз природи мінімуму, що спостерігається, оскільки полегшує самоузгодження параметрів, котрі залучаються для опису експерименту конкуруючих теоретичних моделей.

Вибираючи концепцію двох внесків у провідність – власного і міжгранульного, ми тим самим приймаємо, що опір системи є адитивна сума опорів гранул  $\rho_g = \sigma_g^{-1}$  і резистивних внесків міжгранульної взаємодії  $\rho_{ispt} = \sigma_{ispt}^{-1}$ . Тоді повний опір системи, нормований на опір зразка при  $T = T^*$ , можна представити у вигляді

$$\bar{R}(T) / \bar{R}(T^*) = [G_g^{-1} + G_{ispt}^{-1}]_T / \bar{\rho}_{T^*}; G_{g; ispt} = \bar{\sigma}_{g; ispt}, \quad (3.4)$$

де  $G$  – кондактанси як усереднені по ансамблю гранул відповідні (внутрішньогранульні та міжгранульні) внески в провідність  $\sigma$  (риска вгорі

означає усереднення),  $\rho_{T^*}$  – питомий опір при нормувальних температурах  $T^* 4,2$  і  $300$  К.



Як вже зазначалося вище, системи виду  $(Re)SCO$  ( $Re$  – тривалентні рідкісноземельні елементи) можна представити у вигляді двофазних електронних систем [10]. Провідність однієї з фаз, матриці  $(Re)CO$ , можна охарактеризувати термоактиваційним механізмом напівпровідникового типу  $\sigma_{sm}$  (наприклад, моттівським), а провідність іншої фази, підґратки  $SCO$ ,  $\sigma_{DE}$ , механізмом подвійного феромагнітного обміну електронами

провідності між різновалентними іонами кобальту. У підсумку, власний внесок гранули в провідність запишеться як  $\sigma_g = \sigma_{sm} + \sigma_{DE}$  і кондактанс гранули в цілому запишемо у вигляді (3.2), так само як і для ербієвого кобальтита.

Паралельний внесок в провідність гранульованої магнітної системи може вносити невласний міжгранульний механізм, заснований на принципі спін-поляризованого тунелювання [160,161]. Ця модель передбачає, що коли електрон тунелює крізь границю між двома гранулами з антипаралельною намагніченістю, він буде зустрічати потенціальний бар'єр величиною порядку обмінної енергії  $E_m$ . В результаті ймовірність тунелювання, а з нею і міжгранульна провідність, зменшується на фактор  $\exp(-E_m/kT)$  в порівнянні з випадком феромагнітної орієнтації векторів намагніченості гранул. Як було показано в [162], модель передбачає різку зміну провідності вже в малих магнітних полях  $\sim 0,1$  Тл, якщо початковий (в нульовому полі) розподіл напрямків намагніченості гранул був випадковим (парамагнітним). Однак, очевидно, що цей ефект буде відсутнім, якщо розподіл в нульовому полі спочатку був близьким до антиферомагнітного (АФМ). З даних на рис. 3.15 видно, що магнітні поля аж до 10 Тл практично не впливають на провідність зразків з  $x = 0,35$ , що дозволяє припускати антиферомагнітну взаємодію намагніченостей гранул в нульовому полі у цих зразків. Вказівки на АФМ обмін між гранулами є також в роботах [162–164].

В роботі [162] отримано вираз для міжгранульної провідності двох гранул, що обумовлена тунелюванням спін-поляризованих електронів:

$$\sigma_{ispt} \propto (1/2)(n_{\uparrow} + n_{\downarrow})^2 [1 + P^2 \cos\theta], \quad (3.5)$$

де коефіцієнт поляризації  $P = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) / (n_{\uparrow} + n_{\downarrow})$ ;  $n_{\uparrow, \downarrow}$  – щільність станів електронів на рівні Фермі зі спіном вгору і вниз, відповідно. Вираз (3.5) встановлює залежність міжгранульної провідності від кута  $\theta$  між напрямками намагніченості сусідніх гранул. Дотримуючись так званої *n-n*

моделі провідності (по найближчих сусідах), ми усереднили рівняння (3.5) по  $\cos\theta$  і по ймовірностях тунелювання між парами двох найближчих сусідів для всього ансамблю гранул системи, а також врахували температурну залежність імовірності тунелювання термоактивованих носіїв заряду та АФМ взаємодію гранул [160,161,164–166]. Це дозволяє представити міжгранульний кондактанс у вигляді:

$$G_{\text{ispt}} = \langle \sigma_{\text{ispt}} (0 < T < T_C) \rangle = [\rho_{n-n}(U)]^{-1} [1 - P^2 \langle \cos\theta \rangle], \quad (3.6)$$

де кутові дужки означають усереднення;  $U$  – висота міжгранульного потенціального бар'єру;  $\rho_{n-n}(U) = \rho_0 + \beta T^{3/2}$  [166,167];  $\langle \cos\theta \rangle = \coth(J/T) - (J/T)^{-1}$  – спінова кореляційна функція  $\langle \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \rangle$  [165,168];  $J$  – обмінна енергія АФМ взаємодії;  $\rho_0$  – залишковий резистивний внесок  $n$ - $n$  взаємодії в неактивованому режимі.

Об'єднуючи рівняння (3.2) і (3.6) відповідно до (3.4), отримуємо повний (нормований) опір зразка, представлений суцільними кривими на рис. 3.13. При розрахунку цих кривих ми вважали, що температурна поведінка власної провідності гранул може носити досить загальний для гранульованих кобальтитів характер. Тому ми зберегли значення зонної щільності  $\Delta = 100$  К, температури магнітного впорядкування  $T_C = 160$  К і  $m=1$ , отримані вище при описі низькотемпературної частини  $R(T)$  у ербієвих кобальтитів. Припускаючи також спільність магнітних властивостей кобальтитів близької стехіометрії, ми використовували єдине значення обмінної енергії  $J$  для досліджуваних зразків (табл. 3.1). Цим ми зменшили кількість підгонних параметрів фактично до двох –  $\rho_0$  і  $\beta$ , що відображено в табл. 1, де наведені значення всіх параметрів, що варіюються, при аналізі експериментальних даних. Збіг розрахункових і експериментальних даних в області мінімуму опору у проаналізованих зразків (рис. 3.13 і 3.14) дає підставу для висновку, що власна провідність гранул в різних зразках з близькою стехіометрією визначається практично універсальними механізмами перенесення (оскільки значення  $\alpha$  і  $\Delta$

можна покласти незмінними). У той же час положення і глибина мінімуму при цих умовах залежать в основному від імовірності міжгранульного тунелювання, що характеризується міжгранульним опором  $\rho_{n-n}(U)$ , тобто від величин  $\rho_0$  і  $\beta$ . Хоча ми скористалися  $\rho_{n-n}(U)$  у вигляді, запропонованому в роботах [166,167], в кінці температурного інтервалу з мінімумом експериментальна крива виявляє сильнішу температурну залежність  $\rho_{n-n}(U)$ , ніж в разі врахування тільки спіно-хвильового члена  $\sim T^{3/2}$ . Можливо, це вказує на наявність температурної залежності розбаланса щільностей станів носіїв з різноспрямованими спінами, яка тут не враховується. Таким чином, концепція двох внесків, відображена в співвідношенні (3.4), не тільки якісно, але і з прийнятною точністю кількісно описує температурну поведінку опору зразків кобальтитів при  $x=0,35$  в області мінімуму.

Таблиця 3.1 Основні теоретичні fit-параметри, отримані з аналізу експериментальних даних

Зразок	$\rho_{300\text{K}}, \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$\rho_0, \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$\alpha$	$\beta, \text{ Ом}\cdot\text{см}\cdot\text{К}^{-3/2}$	$P^2$	$J, \text{ К}$
LSACO	$1,95\cdot 10^{-3}$	$1,68\cdot 10^{-4}$	$\approx 1$	0,05	0,37	100
LSCO	$3,9\cdot 10^{-3}$	$0,8\cdot 10^{-4}$	$\approx 1$	0,08	0,35	100

На рис. 3.14 окремо показані власний внесок гранул (крива 3, SM+DE), міжгранульний внесок (крива 2, ISPT) і спінова кореляційна функція для АФМ взаємодії гранул (крива 4), за допомогою якої розраховувалася крива 2 для з'єднання LSACO, а також сумарна розрахована крива – суцільна лінія 1, що проходить через експериментальні точки.

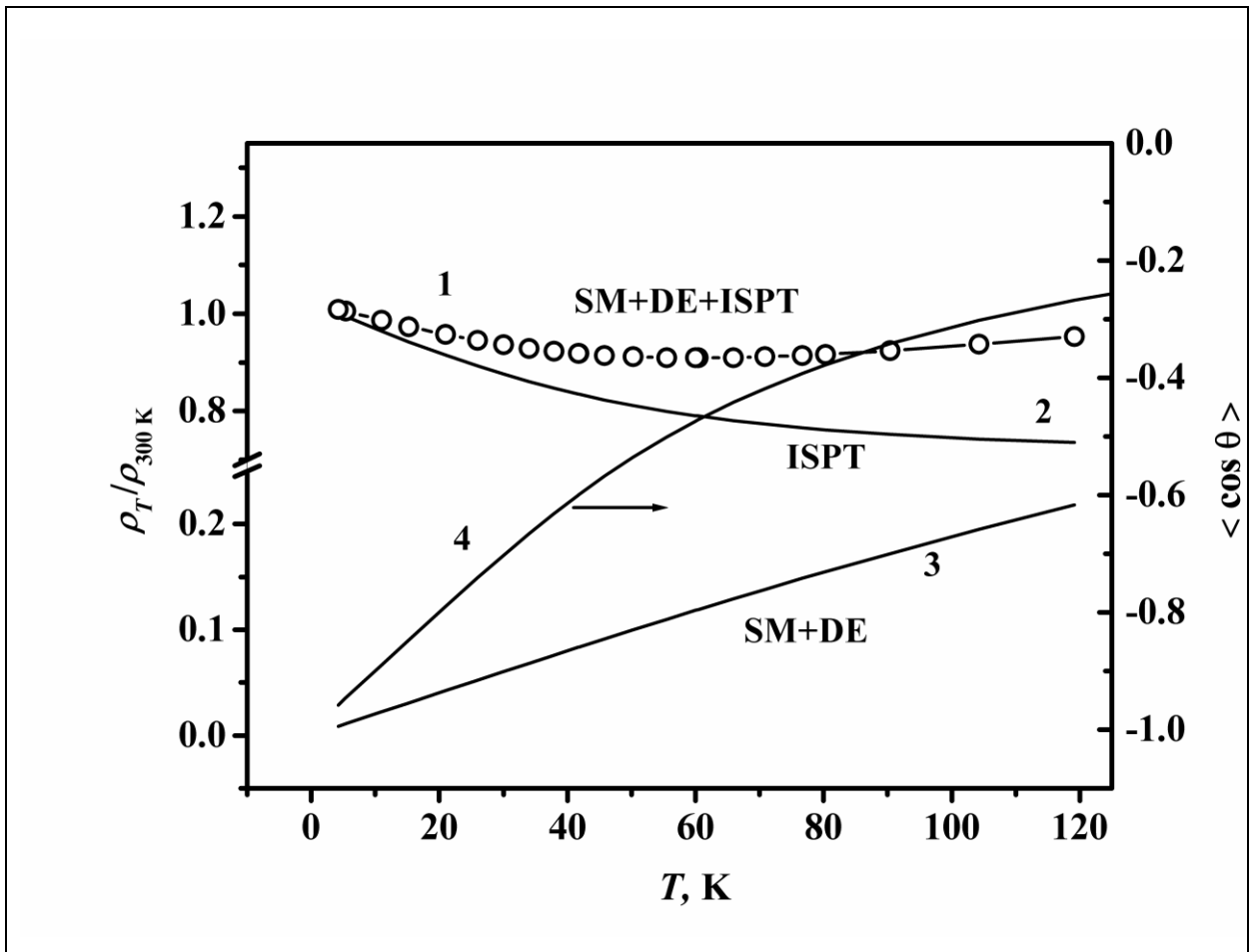


Рис. 3.14 Нормований опір з мінімумом (точки) і теоретична крива, розрахована за формулою (3.4) (суцільна лінія 1) для зразка LSACO ( $x=0,35$ ,  $y=0,05$ ). Окремо показані власний гранульний внесок (крива 3) і міжгранульний внесок (крива 2). Крива 4 – спінова кореляційна функція для АФМ взаємодії гранул.

На рис. 3.15 приведено температурна поведінка опору для зразків керамічних кобальтитів LSCO і LSACO в зовнішніх магнітних полях  $B=10$  Тл, а також за відсутності магнітного поля. Видно, що навіть сильне магнітне поле практично не змінює положення мінімуму, а від'ємний магнітоопір не перевищує 6%. Дані, представлені в табл. 3.1, спільно з температурною залежністю кореляційної функції  $\langle \cos \theta \rangle$  для випадку спінополяризованого тунелювання (рис. 3.14), отриманої з аналізу експерименту, дозволяють відповісти на питання, чи узгоджується така поведінка магнітоопору з передбаченнями теорії. З чисельних розрахунків

впливає, що величина ефективного поля  $\cong 2\mu_B H/|J|$  при  $B=10$  Тл і  $|J|/k_B \sim 100$  К становить приблизно 0,07. Це занадто низьке значення, щоб можна було спостерігати відмінність між температурними залежностями кондуктанса в магнітному полі і без нього. Аналогічна поведінка спостерігалась також у манганітів при  $S$  аж до  $\sim 0,5$  [165]. Іншими словами, енергія обмінної взаємодії у кобальтитів, яка визначає АФМ впорядкування при тих температурах, де спостерігається мінімум опору, набагато перевищує магнітну енергію в полі 10 Тл. Отже, згадане впорядкування є стабільним.

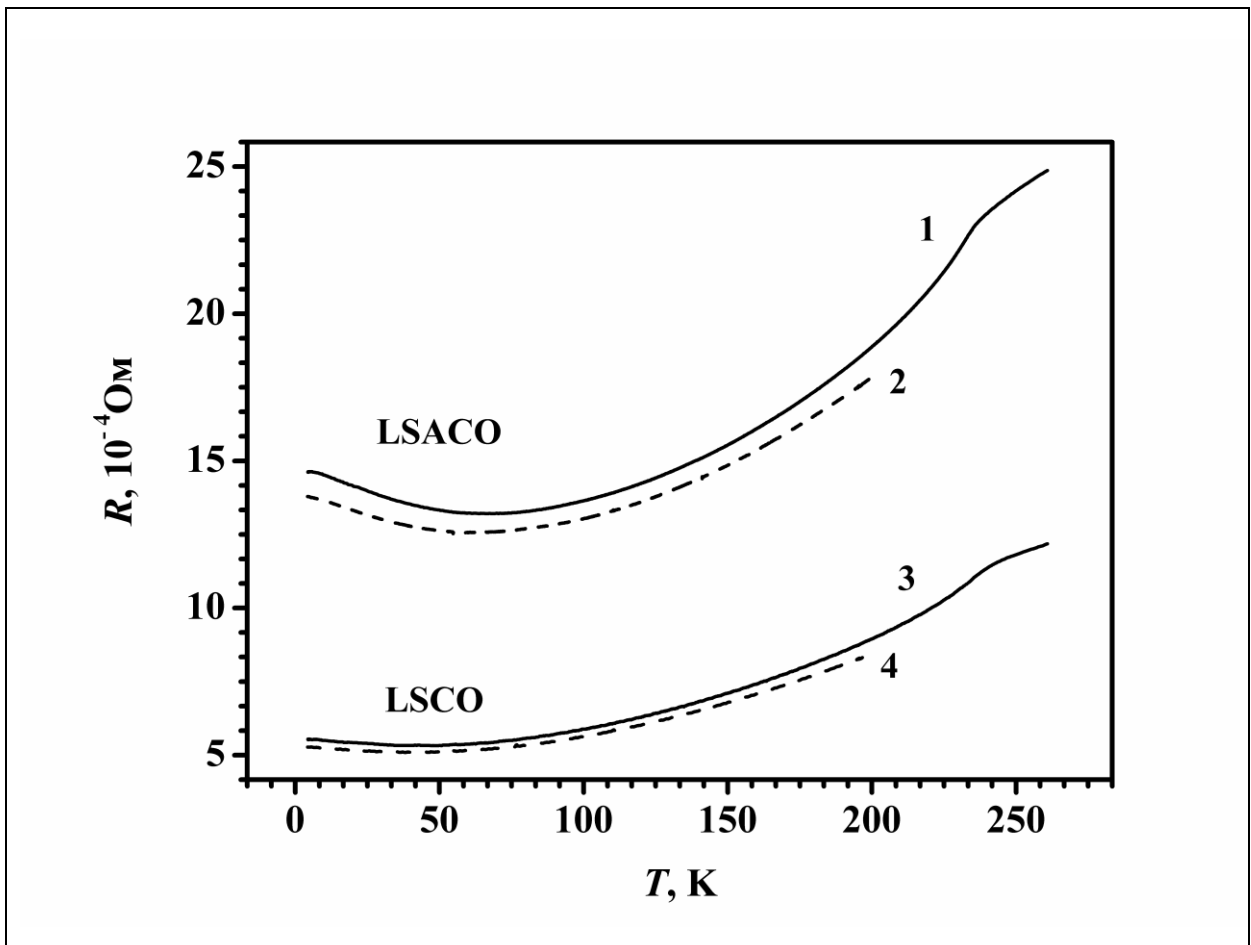


Рис. 3.15. Температурна залежність опору зразків з близькими геометричними розмірами кобальтитів LSCO ( $x=0,35$ ,  $y=0$ ) і LSACO ( $x=0,35$ ,  $y=0,05$ ) при  $B=0$  (криві 1 і 3) і в прикладеному магнітному полі 10 Тл (криві 2 і 4).



### 3.4. Висновки до розділу 3

1. Вперше в широкому інтервалі концентрацій досліджено транспортні властивості системи  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Виявлено аномальне зростання провідності та великий магніторезистивний ефект у вузькому проміжку концентрацій Sr ( $0,8 < x < 0,99$ ), що пояснене наявністю декількох фаз з різними механізмами провідності.
2. В області малих струмів виявлені індуковані електричним полем нелінійні особливості перколяційного транспорту в системі  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Вперше спостерігалися такі закономірності як зменшення поля пробую при збільшенні концентрації двовалентного стронцію.
3. Вперше в об'ємних гранульованих кобальтитах  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$  та  $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{CoO}_3$  з розміром гранул близько 1 мкм спостережено перехід від металічної до неметалічної поведінки провідності при зниженні температури. Запропоновано пояснення природи явища, засноване на обліку міжгранульного механізму спін-поляризованого тунелювання носіїв заряду між найближчими гранулами в умовах їх сталої антиферромагнітної обмінної взаємодії.

**РОЗДІЛ 4**  
**ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА**  
**ГЕТЕРОКОНТАКТІВ З ЗАЛІЗОВМІСНИМИ НАДПРОВІДНИКАМИ**  
**[20–22,27–31]**

Дослідження фізичних явищ, що лежать в основі процесу перенесення зарядів через інтерфейси провідних гетеросистем, завжди актуальні, оскільки такі індивідуальні характеристики інтерфейсів, як геометрія та якість, відрізняючись різноманітністю, ініціюють розгляд різноманітних сценаріїв розсіювання електронів на інтерфейсах. Особливо це стосується інтерфейсів у контактах нормальних металів (N), включаючи магнітні (F), з надпровідниками (S). Вивчення механізмів розсіювання на таких інтерфейсах зараз стимулюється, у тому числі, появою нових надпровідників на основі багатокомпонентних сполук зі складними механізмами кореляції електронів [102]. В силу практичної невизначеності значну зацікавленість представляє роль нових залізовмісних надпровідних з'єднань в провідності гібридних систем, а саме, NS систем, в яких характер перетворення струму в надструм прямо залежить як від якості інтерфейсу, так і від типу провідників, що контактують. Характерна для багатокомпонентних ВТНП з'єднань кристалічна структура «шаруватого» типу у великій родині сполук, вочевидь, вказує на наявність анізотропії електронних і магнітних властивостей, як фактора, потрібного для співіснування магнітних взаємодій і надпровідних кореляцій в електронній підсистемі залізовмісних надпровідників.

#### **4.1. Зразки та методика вимірювань**

Надпровідники, що були використані як основа точкових контактів, мали різну макроскопічну структуру, яка відповідає технології їх виготовлення. Пнікtid  $\text{LaO}_{0,85}\text{F}_{0,1}\text{FeAs}$  (далі  $\text{LaOFFeAs}$ ) було отримано за

технологією твердофазного синтезу, подібної до описаної в [169], і мав структуру гранульованого полікристала. Монохалькогенід заліза FeSe було виготовлено в монокристалічному вигляді [170] з типовим розміром кристала  $1,5 \times 1,5 \times 0,5 \text{ мм}^3$ . В основі кристалічних структур обох матеріалів лежить структурна одиниця однакової симетрії типу PbO ( $P4/nmm$ ), що може визначати спорідненість обмінних взаємодій в квазідвовимірних структурах електронних зон [171-173]. Температури надпровідних переходів ( $T_K$ ) були визначені з транспортних вимірювань масивних зразків. Для зразків LaOFFeAs значення  $T_K = 26,6 \text{ К}$  (рис. 4.1) добре узгоджується з попередніми експериментами [103]. Дещо менше значення  $T_K = 5 \text{ К}$  для наших зразків FeSe (рис. 4.2, кр. 1) в порівнянні з літературними даними (в роботі [113] для  $\text{FeSe}_{0,88}$   $T_K = 8 \text{ К}$ ), швидше за все, є наслідком відмінності у вмісті Se, дефіцит якого є визначальним для існування надпровідності в цьому з'єднанні.

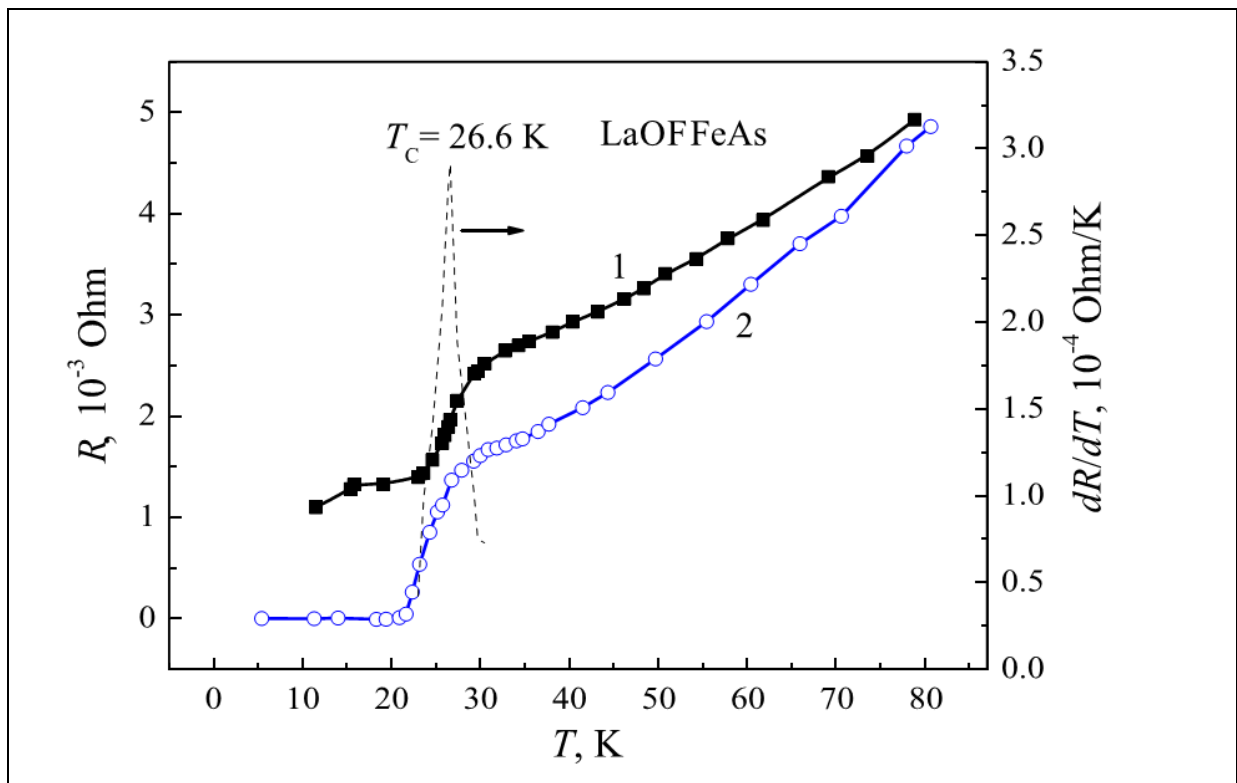


Рис. 4.1 Резистивний надпровідний перехід масивного полікристалічного LaOFFeAs, який виміряно за двоконтактною (кр. 1) та чотириконтантною (кр. 2) методиками.

Точково-контактні зразки виготовлялися механічно-притискним методом з використанням мідного дроту діаметром 0,1 мм. Частина дроту, яка виконувала роль щупа, попередньо стоншувалась травленням в азотній кислоті. Геометрія і спосіб вимірювання отриманих зразків проілюстровано на рис. 4.3. Можна побачити, що вимірювання тільки області інтерфейсу неможливе за стандартною чотириконтактною схемою, оскільки його результат буде містити в собі опір щупа, а сам метод вимірювання виявиться або триконтактним або майже двоконтактним.

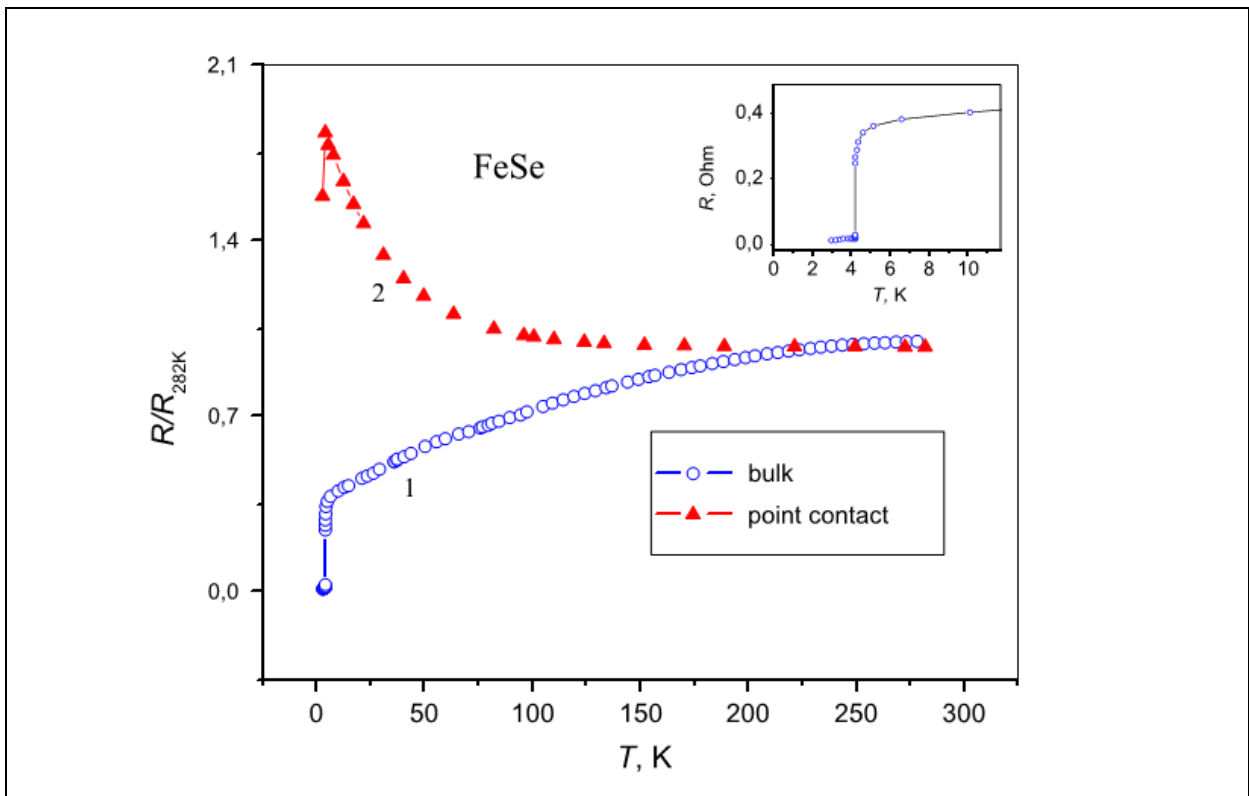


Рис. 4.2 Температурна поведінка опору зразків FeSe: 1 - для масивного зразка (на вставці показана область надпровідного переходу), 2 - для зразка гетероконтакта Cu/FeSe.

Характерні опори отриманих контактів лежать в інтервалі  $10^{-1}$ -10 Ом. Для вивчення низькоомних зразків був використаний піковольтметр, опис якого представлено у розділі 2.1. Температурні залежності високоомних точковоконтактних зразків демонстрували напівпровідникову поведінку, як, наприклад, кр. 2 на рис. 4.2, що говорить про наявність дисипативних

внесків сторонніх включень, якими можуть бути дефектні або оксидні бар'єри.

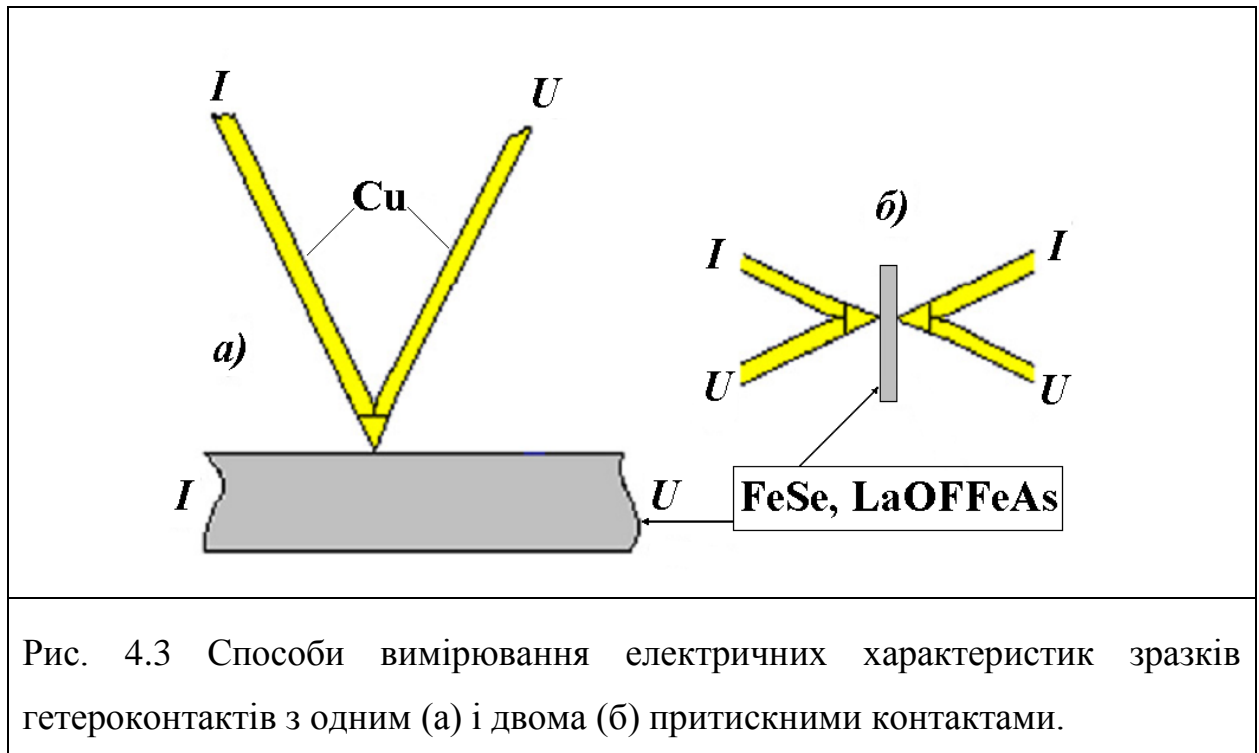


Рис. 4.3 Способи вимірювання електричних характеристик зразків гетероконтактів з одним (а) і двома (б) притискними контактами.

#### 4.2. Безбар'єрна NS границя небалістичного контакту в умовах ефекту близькості

З попереднього параграфа видно, що у нашому випадку типовий поздовжній розмір контактів ( $L_c$ ), який визначається відстанню між вимірювальними (потенціальними) зондами, має масштаб 10 мкм і більше, що проілюстровано на рис. 4.4. Через це лінії потенціалу, що відповідають за вимірювану напругу на опорі контакту  $R_c$ , фактично, завжди опиняються по обидва боки від інтерфейсу, будучи віднесеними як вглиб N шару, так і вглиб S шару, на відстані, що набагато перевищують довжину вільного пробігу електронів  $l_{el}^N$ . В результаті, фактичний розмір контакта виявляється не менш, ніж на порядок, більшим за товщину інтерфейсу. Тому повний опір контакту після переходу системи з NN стану в NS стан буде містити, принаймні, такі адитивні внески: а) дисипативний внесок N-сторони

інтерфейсу загальною протяжністю  $L^N$ , під яким мається на увазі сумарний внесок, що обумовлений частиною вістря зонда, оксидним шаром і шаром товщиною масштабу довжини когерентності, де перетин розсіювання домішок подвоюється при андреевському ретровідбитті дірки [174, 175]; б) власний внесок інтерфейсу з вагою, що визначається ефективністю андреевського відбиття, яка є функцією енергетичних параметрів системи (енергії електронів і величини енергетичної щільності надпровідника [136]); в) дисипативний внесок частини надпровідника, який з'являється завдяки дисперсії параметра порядку на NS інтерфейсі [176] в силу ефекту близькості. При  $NN \rightarrow NS$  переході внесок а) в цілому збільшує, а внесок б) зменшує опір контакту.

Внесок в) уявляється найменш вивченим. Параметр порядку  $|\Psi|$  на NS межі змінюється від 1 до 0 у рамках просторового масштабу порядку характеристичної довжини Гінзбурга-Ландау, яка досить велика в діапазоні  $T$  не надто далеко від  $T_K$ . Це означає, що магнітне поле транспортного струму здатне частково пригнічувати надпровідність на S березі контакту, тим самим зміщуючи NS межу вглиб надпровідника (рис. 4.4). Таким чином, при кінцевих значеннях транспортного струму NS межа може виявитися ідеальним інтерфейсом між двома частинами одного й того ж надпровідного матеріалу, що знаходиться в різних станах – нормальному та надпровідному.

У справедливості такого твердження можна переконатися, якщо порівняти магнітну енергію  $W$  власного тангенціального магнітного поля струмів  $H_t(x=0) = 2I/r \cong (10^{-2} - 2) \text{ Oe}$  (для струмів 1-100 мА) на глибині проникнення  $\lambda_T$  з потенціалом електронного спарювання  $|\Psi| = \Delta = \hbar v_F / \xi_0 \sim k_B T_c$  ( $r$  - радіус каналу,  $x$  - координата, яка відрахована від інтерфейсу, сторона надпровідника займає півпростір  $x > 0$ ,  $v_F$  і  $\xi_0$  - швидкість Фермі та кореляційна довжина). Оцінка за формулами феноменологічної теорії [176] дає наступний результат:

$$W = wV = \frac{H_I^2}{8\pi} A\lambda_T \gg \Delta, \quad (4.1)$$

(в інтервалі  $\lambda_T$  розподіл  $H_I(x)$  замінено на  $H_I(x)=\text{const}$ ;  $A$  – площа інтерфейсу ( $\geq 10^{-4}$  см<sup>2</sup>)). Таким чином, для струмів 1 мА з типовою для лондонівських надпровідників  $\lambda_T \sim 0,1$  мкм енергія власного магнітного поля струму  $W \sim 5$  меВ, в той час як значення  $\Delta$  поблизу  $T_K$  може бути на порядок меншим.

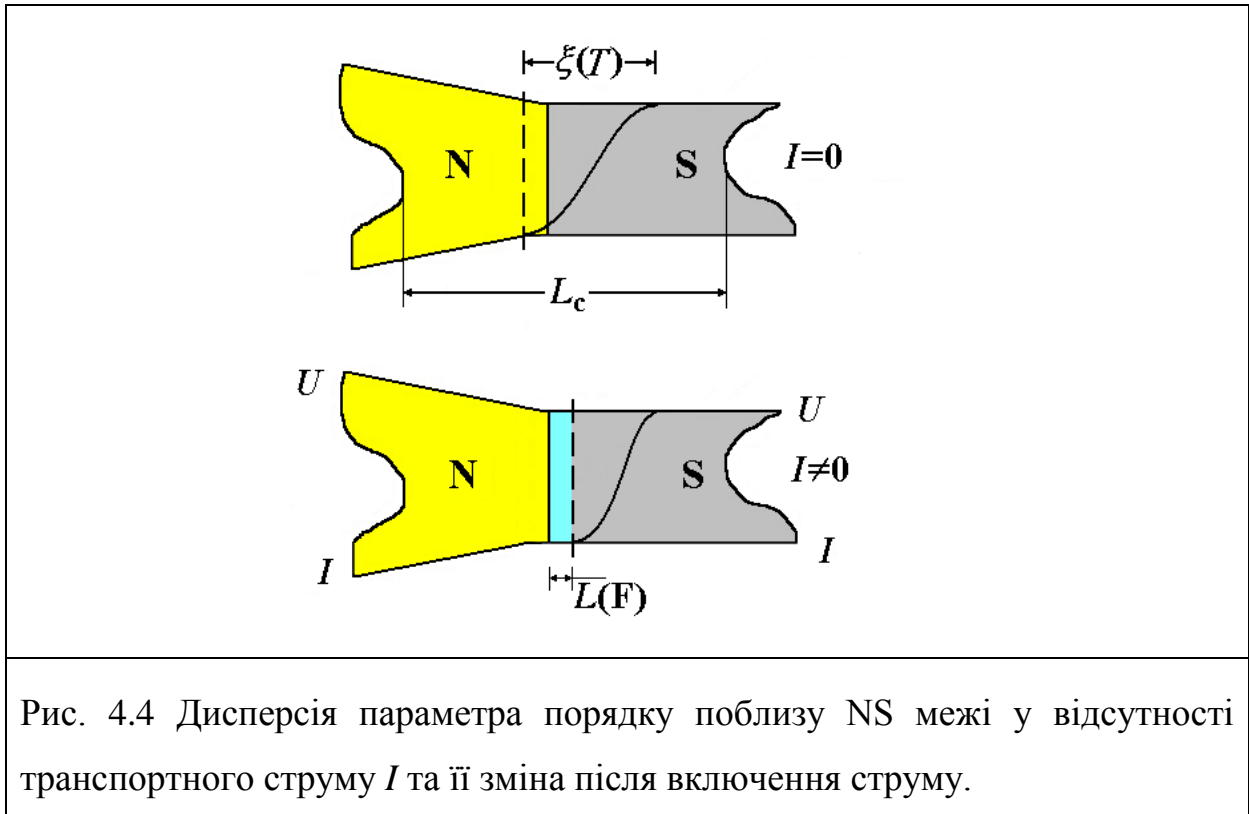


Рис. 4.4 Дисперсія параметра порядку поблизу NS межі у відсутності транспортного струму  $I$  та її зміна після включення струму.

Нерівність 4.1 звичайно завищує вимоги до значення  $H_I$  необхідне для пригнічення надпровідності в інтервалі  $x=\lambda_T$  оскільки воно передбачає  $H_x$  постійним на всьому інтервалі. Однак, як зазначалося вище, пригнічення надпровідності повинно мати місце і при більш низьких значеннях поля в просторовому масштабі  $\xi_T$  через дисперсію параметра порядку  $|\Psi|$  в області існування ефекту близькості. Насправді розподіл магнітної енергії в надпровіднику ( $x>0$ ) залежить від закону розподілу магнітного поля на масштабі глибини проникнення  $\lambda_T$ ; відповідно до феноменологічної теорії [176] він може бути записаний як

$$H^* = H(0)\exp(-x/\lambda). \quad (4.2)$$

Нехай  $H^*$  мінімальне поле, густина енергії  $w$  якого порівняна за величиною зі значенням  $|\Psi|$  нормоване на об'єм. Тоді пригнічення надпровідності при довільному  $H(0)$  буде поширюватися на глибину  $x$ , яка залежить від  $H(0) \equiv H_I(x=0)$ , тобто від величини транспортного струму  $I$ , аж до того значення  $x$  при якому густина енергії магнітного поля зменшиться до  $w = (H^*)^2 / 8\pi$ . Для великих значень  $x$ , тобто при  $H < H^*$  надпровідний стан зберігається. Таким чином, значення  $x(H^*)$  визначає положення NS границі між нормальною та надпровідною частинами матеріалу.

З порівняння виразу 4.2 для двох значень  $H_I(0)$  випливає

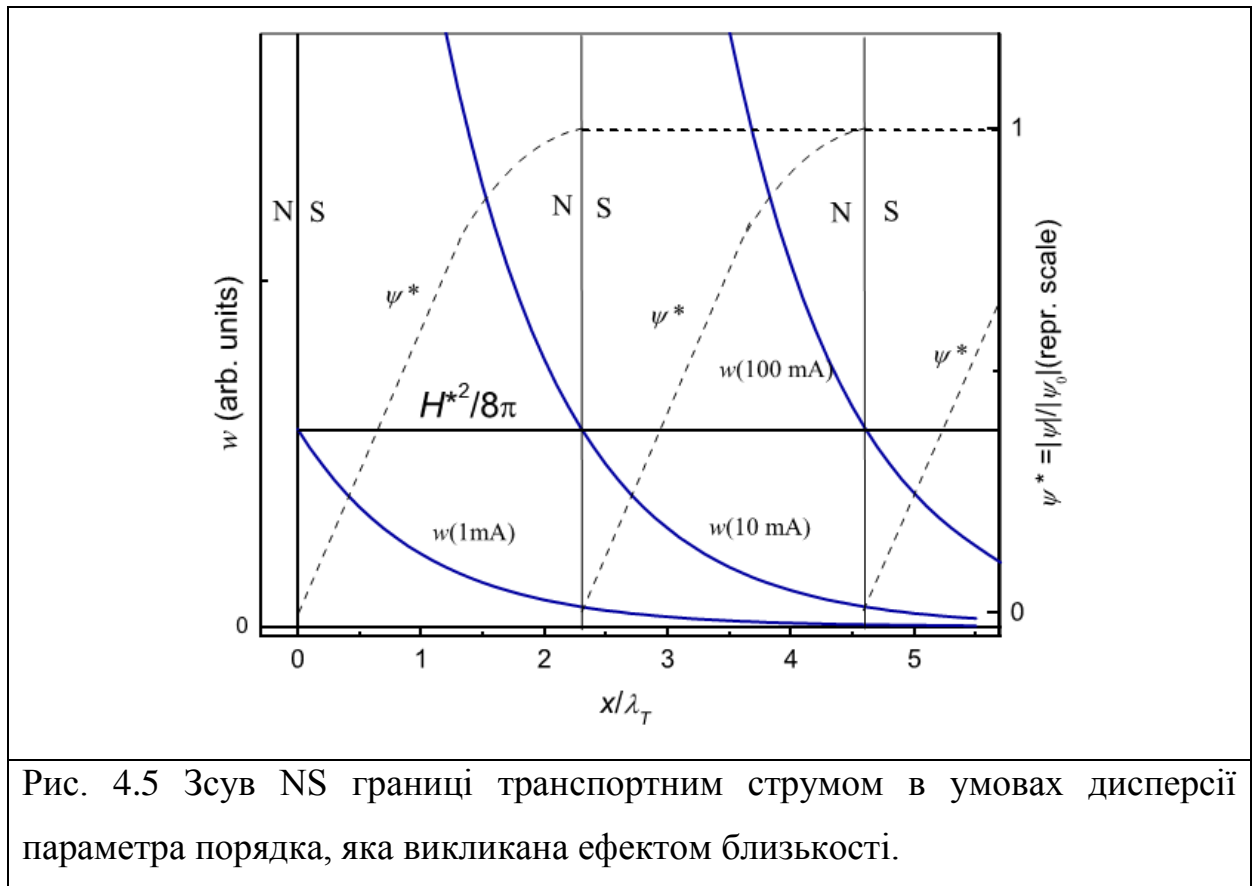
$$x_i - x_k = \lambda_T \ln \frac{I_i}{I_k}, \quad (4.3)$$

де  $i, k = 1 \text{ мА}, 10 \text{ мА}$  або  $100 \text{ мА}$ ;  $i \neq k$ . Припустимо, що положення NS границі  $x_{(1\text{мА})}$  слабо відрізняється від положення NS границі у відсутності транспортного струму. Тоді з системи парних рівнянь знаходимо:

$$\begin{aligned} x_{(1\text{мА})} &= 0 \\ x_{(10\text{мА})} &= \lambda_T \ln 10 \\ x_{(100\text{мА})} &= \lambda_T \ln 100 \end{aligned} \quad (4.4)$$

На підставі виразів 4.4 рисунок 4.5 демонструє фізику цього ефекту, який був би неможливий без ефекту близькості в магнітних полях транспортного струму, максимальне значення яких не перевищує, як в нашому випадку,  $H(I=100\text{мА}) \approx 2 \text{ Ое}$ , що, наприклад, для FeSe більш ніж на порядок менше величини першого критичного поля [177].





Така концепція знаходить своє підтвердження в експерименті. Вимірювання температурних залежностей опору точкових контактів Cu/LaOFFeAs (рис. 4.6) і Cu/FeSe (рис. 4.7) при різних значеннях транспортного струму показали, що у вивченому діапазоні струмів  $I=1\div 100$  мА нормальна частина точково-контактної системи зростає, а частка надпровідної частини, що відповідає величині зміни опору контакту при надпровідному переході, зменшується при збільшенні вимірювального струму. При цьому у контактів з відмінними повними опорами, але виміряних при одному і тому ж струмі, абсолютна величина надпровідного стрибка опору одна і та ж. Більш того, той факт, що власне магнітне поле струму  $I=100$  мА може значно або ж повністю пригнітити прояв надпровідного переходу (кр. 4, рис. 4.6; кр.4, рис. 4.7) свідчить про те, що товщина надпровідної частини контактів  $\lambda_L$  порядку лондонівської глибини проникнення  $\sim 0,2$  мкм [176].

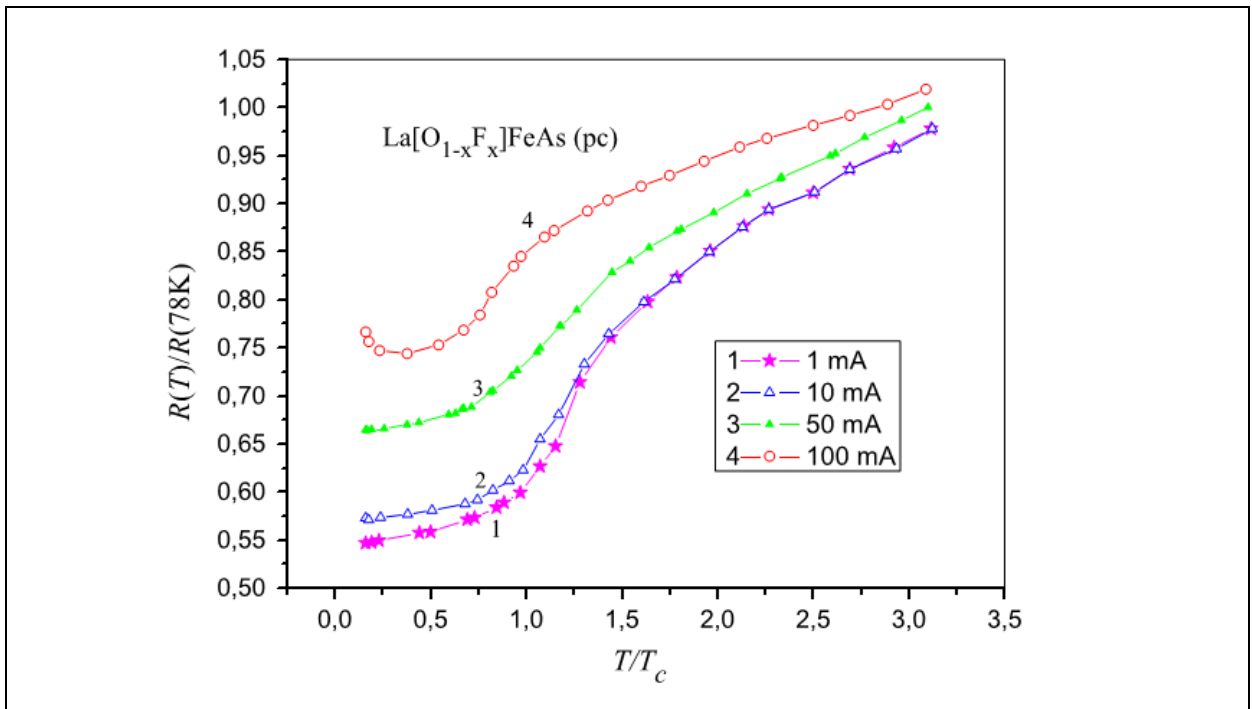


Рис. 4.6 Температурні залежності нормованого опору точкових контактів Cu/LaOFFeAs, виміряні при різних транспортних струмах.

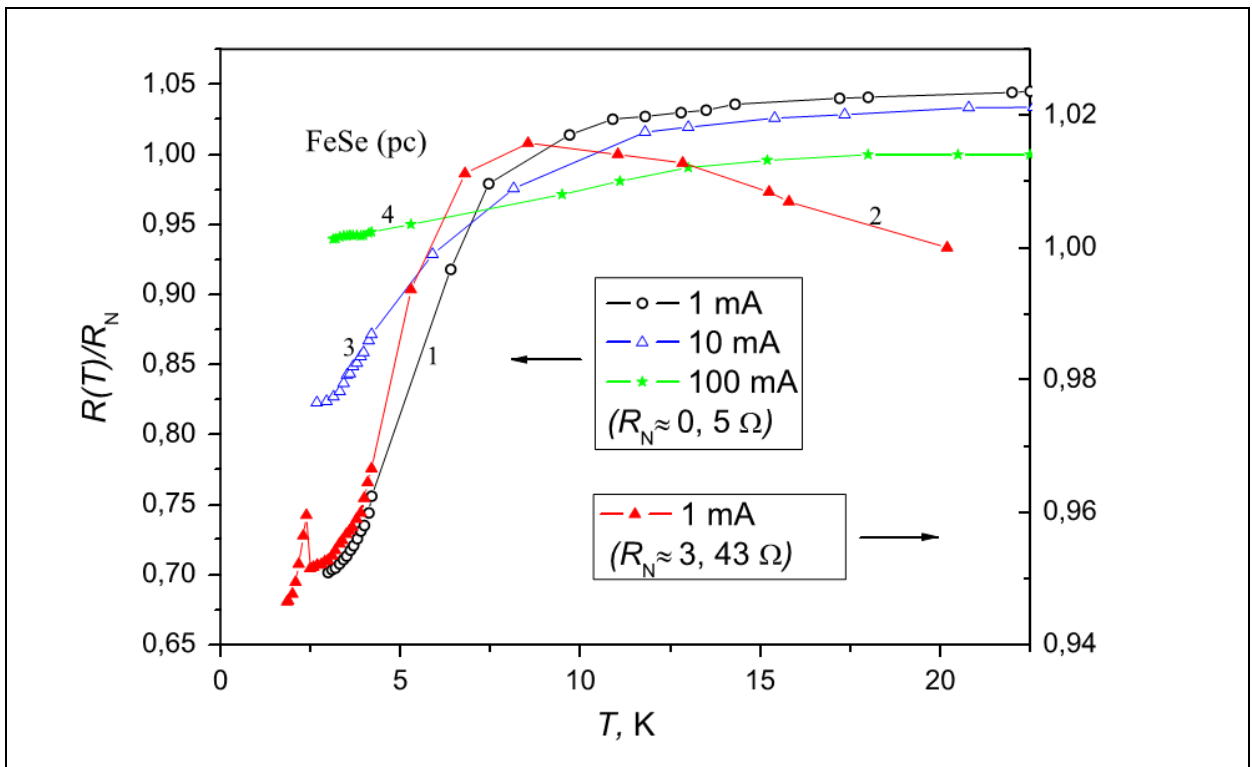


Рис. 4.7 Нормалізовані температурні залежності опору точкових контактів Cu/FeSe, виміряні при різних значеннях транспортного струму, зазначених на вставках.

Тут слід зазначити, що ефект близькості працює в обидва боки, тобто не тільки надпровідність пригнічується на  $S$  березі контакта, але й у нормальному металі з'являються куперівські пари. Але у разі надпровідників другого роду масштаб першого явища значно більший за масштаб другого, що демонструє рис. 4.8.

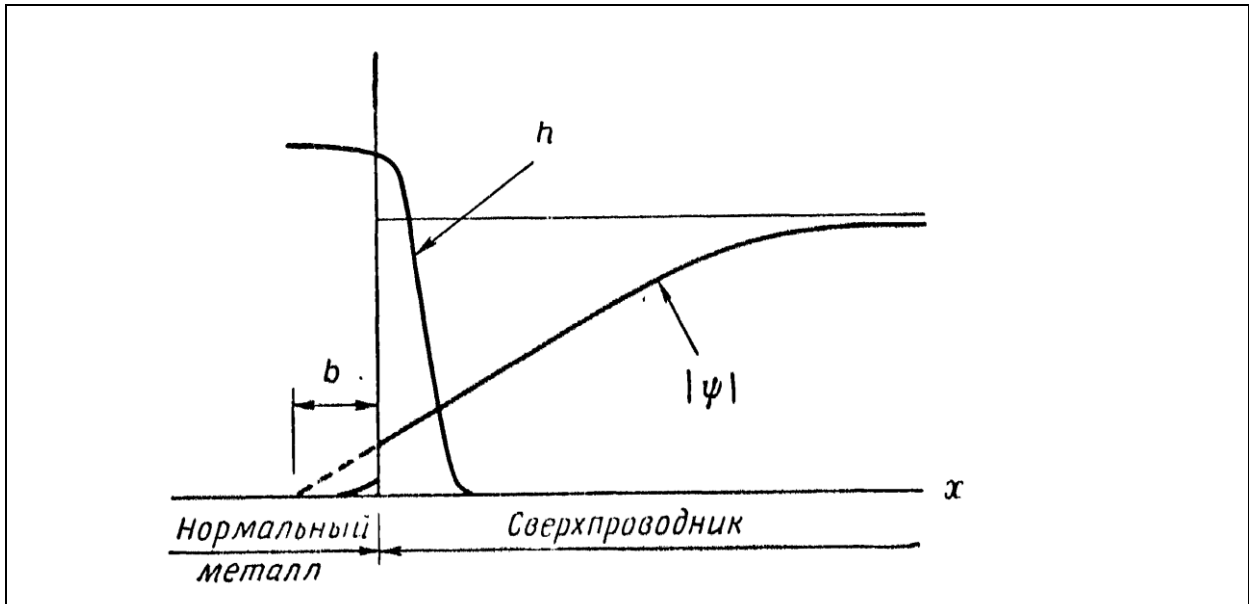


Рис. 4.8 Розподіл магнітного поля ( $h$ ) та параметра порядку ( $|\Psi|$ ) у надпровідниках другого роду згідно з феноменологічною теорією [176].

### 4.3. Електронний транспорт гетерокontaktів $\text{Cu}/\text{LaOFeAs}$ і $\text{Cu}/\text{FeSe}$ в магнітному полі.

З попереднього параграфа випливає, що розумні значення транспортних струмів здатні відсувати NS границю в контакті від інтерфейсу на відстані, принаймні, близьки до масштабу просторової дисперсії параметра порядку, дозволяючи отримати в NS режимі транспорту мезоскопічний шар нормальної фази надпровідника товщиною, яка достатня для виявлення властивостей основного стану надпровідника. Однак зміщення границі магнітним полем від інтерфейсу не може перевищити довжину когерентності  $\xi_T$ , оскільки руйнування стану надпровідності в області, де параметр порядку дорівнює 1, можливо лише

при досить великих значеннях полів порівнянних з критичними. Таким чином, звичайний NS режим транспорту з бездефектною NS границею всередині надпровідника може зберігатися до дуже великих значень магнітного поля, принаймні таких, при яких, наприклад, не відбувається будь-яка перебудова електронного спектра.

У цьому розділі мова піде про дослідження в помірних магнітних полях поведінки опору NS гетероконтактів, що включає андреевський опір NS границі та опір області  $L(F)$  як частини надпровідника в основному нормальному стані (рис. 4.4).

На рис. 4.9 і 4.10 представлено поведінку в магнітних полях опору  $R_H$  гетероконтактів Cu/LaOFFeAs і Cu/FeSe, нормованого на повний опір контакту в нульовому магнітному полі  $R(H=0)$  (в одиницях  $[R_H/R(H=0)]-1=\Delta R_H/R(H=0)$ ) при температурах нижче і вище (для Cu/LaOFFeAs) температур надпровідного переходу  $T_K$ .

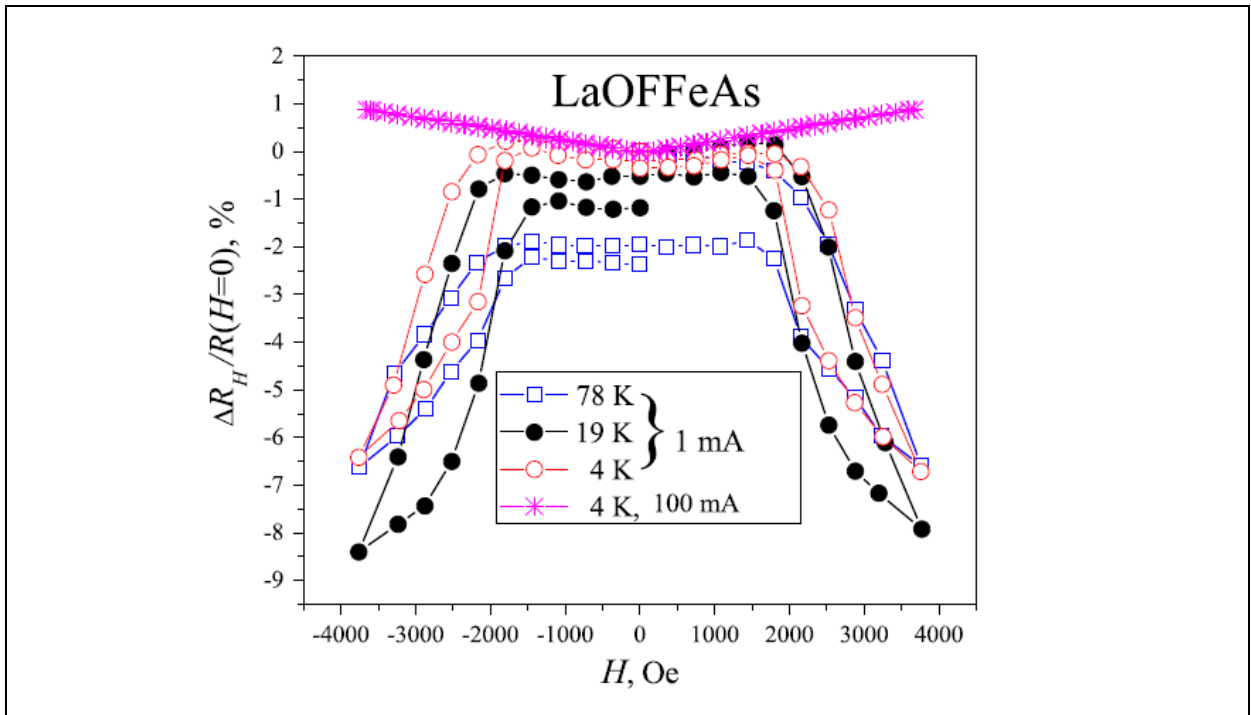
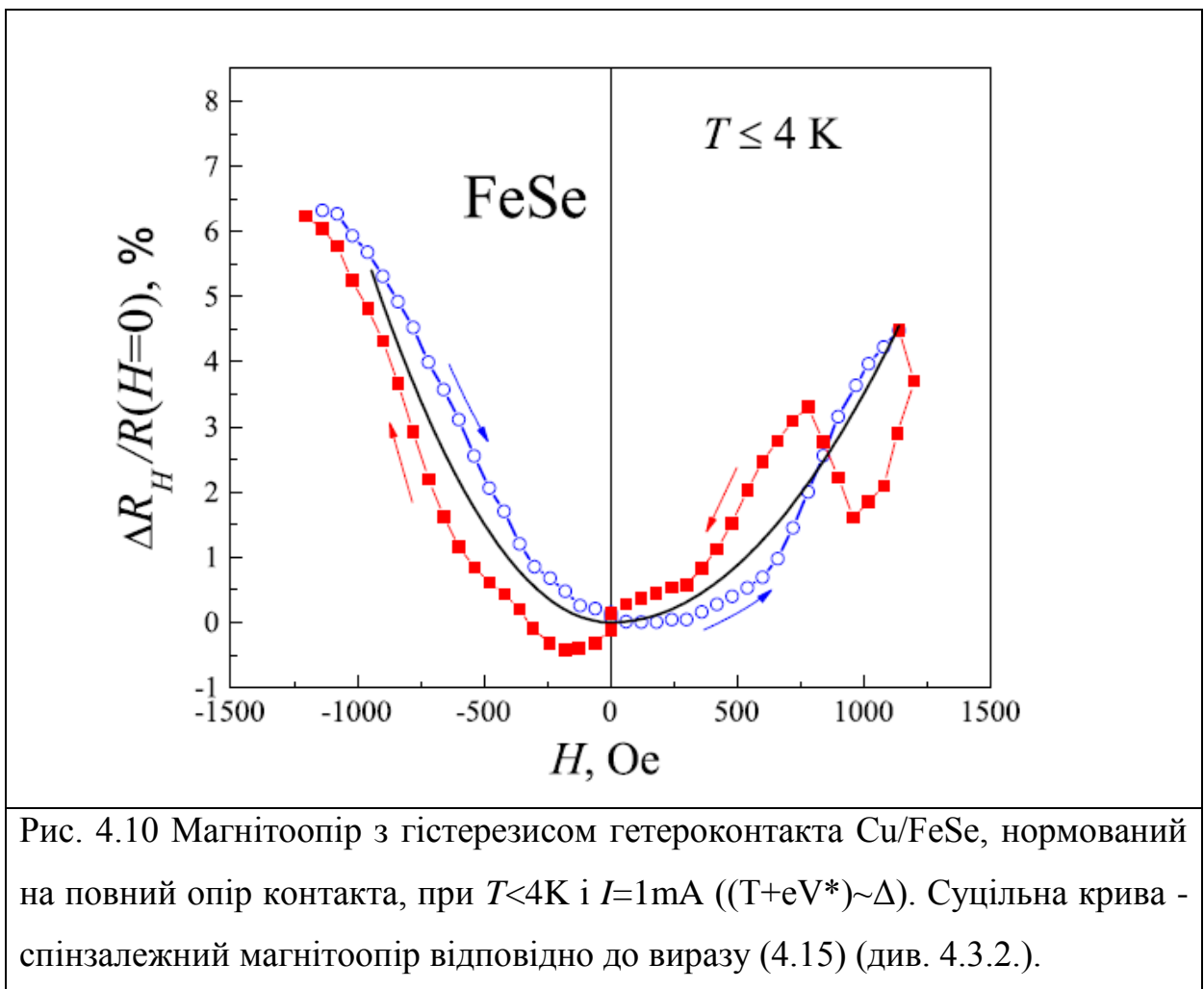


Рис. 4.9 Магнітоопір з гістерезисом гетероконтакта Cu/LaOFFeAs, нормований на повний опір контакту: 1) при  $T=4$  К и  $I=1$  мА ( $(T+eV^*) < \Delta$ ); 2) при  $T=4$  К и  $I=100$  мА ( $(T+eV^*) \sim \Delta$ ); 3) при  $T=78$  К и  $I=1$  мА ( $(T+eV^*) > \Delta$ ).

Було виявлено наступні особливості цієї поведінки: 1) різний знак магнітоопору у систем з різними надпровідниками при  $T < T_K$ : у Cu/FeSe додатній, у Cu/LaOFFeAs від'ємний; 2) різний знак магнітоопору у одній і тій же системі Cu/LaOFFeAs при різних струмах: при струмі 100 мА добавка до опору  $\Delta R_H$  додаднй вже при  $T < T_K$  (рис.4.9, крива із зірочками), а при струмі 1 мА від'ємна при  $T$ , як менших, так і більших  $T_K$ , в той час як та ж добавка у контактів Cu/FeSe в усьому інтервалі струмів і порівнянному інтервалі полів є переважно додатньою, хоча і включає деяку частину інтервалу полів, де добавка від'ємна; 3) у обох систем магнітоопір виявляє гистерезис. На прикладі гетероконтакта Cu/LaO(F)FeAs перші дві особливості в поведінці магнітоопору, для більшої наочності, відтворені на рис. 4.11 без гистерезису і тільки для одного напрямку поля.



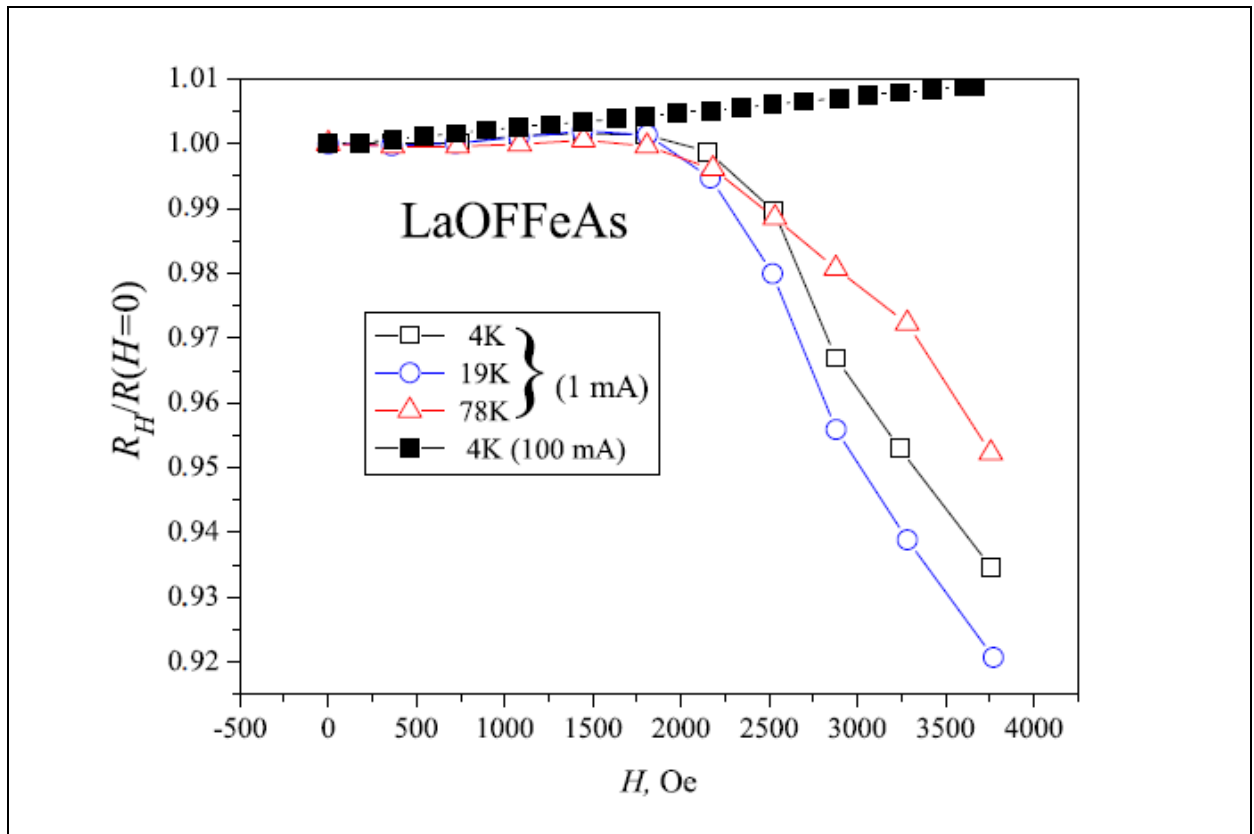


Рис. 4.11 Усереднена поведінка в магнітному полі опору гетероконтакта Cu/LaOFFeAs, нормованого на повний опір контакту: 1) при  $T=4$  К и  $I=1$  мА ( $(T+eV^*) < \Delta$ ); 2) при  $T=4$  К и  $I=100$  мА ( $(T+eV^*) \sim \Delta$ ); 3) при  $T=78$  К и  $I=1$  мА ( $(T+eV^*) > \Delta$ ).

Як стане зрозуміло нижче, все це різноманіття особливостей точково-контактного кондактанса найімовірніше пов'язано як зі співвідношенням між енергією носіїв і енергетичною щелиною на NS границі, так і з магнітним станом N частини контакту.

#### 4.3.1. NS режим. Від'ємний магнітоопір

Найбільш вражаючим ефектом в NS режимі транспорту стало збільшення провідності в магнітному полі в контактах Cu/LaOFFeAs. Для розуміння природи такої поведінки розглянемо структуру вивчених контактів. Їх ефективна (вимірювана) протяжність, що не перевищує декількох мікрон, в NS режимі включає чотири області - неминучу частину

зондів з нормальних металів, оксидний бар'єр на інтерфейсі і дві прикордонні N і S області одного і того ж надпровідника. Оскільки опір матеріалів перших двох областей в невеликих магнітних полях можуть виявляти тільки слабо зростаючу поведінку, ясно, що від'ємний магнітоопір пов'язаний виключно з двома останніми областями.

Відомо, що збільшення провідності в магнітному полі (виключаючи значення полів, що відповідають великим зеємановським енергіям, які здатні викликати метамагнетизм), що призводить до від'ємного магнітоопору, свідчить або про наявність спінзалежних ефектів в транспорті колективізованих електронів провідності [178], або про деградацію слабколокалізаційної інтерференційної добавки до опору [179]. Оцінюючи останню, знайдемо, що від'ємний внесок в магнітоопір контактів в області пружнього розсіювання електронів (в гелієвій області температур), який обумовлено руйнуванням інтерференції самоперетинаючихся траєкторій електронів магнітним полем, у вивченому інтервалі полів може мати величину такого порядку:

$$\frac{\Delta\rho_H}{\rho(H=0)} = -\Delta\sigma_H \cdot \rho_H \approx -5 \cdot (10^{-5} \div 10^{-3}), \quad (4.5)$$

де  $\Delta\sigma_H = \sigma_H - \sigma(H=0) \sim (e^2/\hbar)(eH/\hbar c)^{1/2}$ ,  $H=2 \cdot 10^3$  Е, а можливі значення  $\rho(H=0)$  матеріалів, що входять в контакт, лежать в межах (1÷100) мкОм·см (із вимірювань масивних зразків). Порівнюючи це з даними на рис. 4.9 і 4.11, бачимо, що даний внесок в порівнянні з експериментальними значеннями від'ємної добавки до опору, навіть нормованої на повний опір вивчених контактів, недостатній, щоб пояснити поведінку магнітоопору, що спостерігалась. Отже, найбільш імовірною причиною від'ємного магнітоопору є спінзалежний характер транспорту електронів провідності в умовах їх зонного магнетизму, що просторово пов'язує ефект зміни опору  $\Delta R_H$  з частиною контакта, яку займають дві прикордонні області надпровідника - одна в нормальному (L(F)) і інша в надпровідному станах.

Маючи це на увазі, правильне уявлення про величину і поведінку магнітоопору  $\Delta\rho_H/\rho(H=0)$  отримаємо, відносячи зміну опору  $\Delta R_H$  не до повного опору контакта, як це зроблено на рисунках 4.9, 4.10 і 4.11, а тільки до опору нормальних областей, займаних надпровідником, тобто в NS режимі - до опору  $R_{L(F)}(H=0)$  області L(F) контакта, а при  $T>T_K$  - до опору  $R_{S(N)}$  всієї області надпровідника в нормальному стані аж до меж зондів. Останнє важливо для розуміння виду кривої при 78K. Тоді величина і поведінка магнітоопору постануть в іншому масштабі - такому, який заданий шкалою правої осі на рисунку 4.12. При перерахунку використані параметри  $\rho(H=0)_{L(F)}\sim 10^{-4}$  Ом·см;  $\lambda_T=0,2$  мкм;  $D\approx 20$  мкм (діаметр контакта);  $L(F)_{4K,1mA}\approx\lambda_T$ ;  $L(F)_{4K,100mA}\approx\lambda_T(1+\ln 100)$ ;  $L_{S(N),78K}\approx 3$  мм.

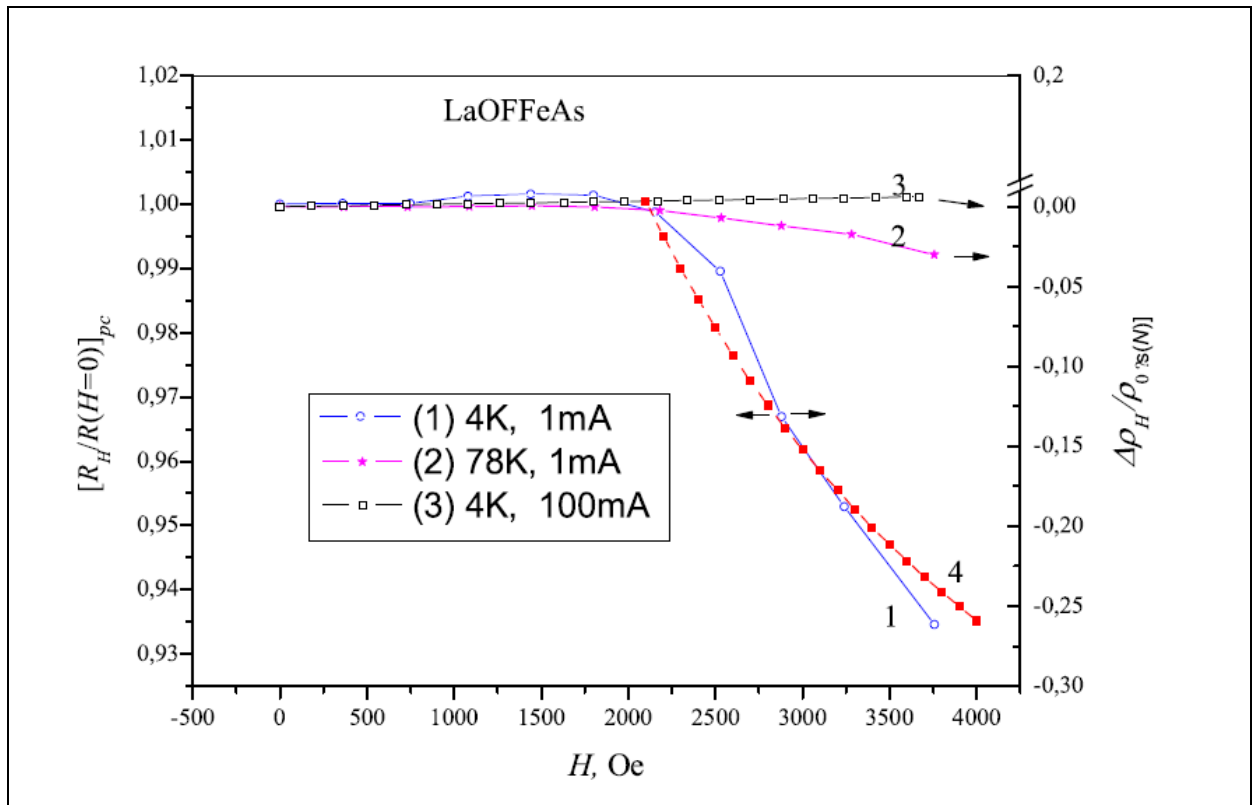


Рис. 4.12 Від'ємний магнітоопір гетероконтакта Cu/LaOFFeAs, нормований на опір нормальних областей надпровідника: 1 –  $((T+eV^*)\ll\Delta)$ ; 2 –  $((T+eV^*)>\Delta)$ ; 3 –  $((T+eV^*)\sim\Delta)$ ; 4 – *fit* до кривої 1

З порівняння ефектів в даному масштабі з оціненої вище слабколокалізаційною поправкою (4.5) випливає, що остання дійсно



занадто мала, щоб бути причиною від'ємного магнітоопору  $\Delta\rho_H/\rho(H=0)$ , що описується кривою 1 на рис.4.12 при струмі 1 мА в NS режимі. У той же час при 78 К (кр.2, рис. 4.12), за відсутності NS границі в контакті, від'ємна величина  $\Delta\rho_H/\rho(H=0)$  в полі  $10^3$  Е виявилася порівнянною зі слабколокалізаційним резистивним внеском, який пригнічується магнітним полем і не пов'язаний, як показали вимірювання, з величиною транспортного струму (принаймні до 100 мА).

Таким чином, найбільш імовірною причиною від'ємного магнітоопору, що спостерігається в NS режимі гетероконтакта при  $T < T_K$  і струмі 1 мА (кр. 1, рис. 4.12), є зменшення з ростом магнітного поля деякого додатнього спінзалежного резистивного внеска, що з'являється на NS границі в силу заборони деяких процесів андреєвського відбиття при спіновій поляризації струму. Така поляризація, як відомо, здатна виникати в умовах зонного магнетизму електронів провідності через відмінності спінових щільностей в електронних підзонах, що і призводить до акумуляції спіна при перетворенні на NS границі дисипативного струму в надструм за допомогою механізму андреєвського відбиття з відповідним резистивним внеском [180].

Відносна величина даного резистивного внеску в досліджуваних контактах в магнітному полі вочевидь повинна залежати від добутка ймовірностей двох чинників - ймовірності збереження дисперсії спінових підзон  $r_{\lambda_s}$  на довжині  $L$  областей  $L(F)$ , тобто від довжини спінової релаксації  $\lambda_s$ , і ймовірності реалізації андреєвського відбиття  $r_{\xi(H)} = \hbar v_F / \epsilon \xi_H$  в магнітному полі, яке руйнує електрон - діркову когерентність при розходженні  $e$  і  $h$  траєкторій на відстань, що перевищує довжину хвилі Де Бройля [181]. Можлива ще й інша позитивна добавка до опору - внесок когерентного електрон-діркового розсіювання на домішках [182], який ми тут не розглядаємо. Тоді спінзалежний внесок, пов'язаний з акумуляцією спіна в умовах андреєвського відбиття, можна записати у вигляді:

$$\frac{\Delta\rho_H}{\rho(H=0)} = \{r_{\lambda_s}\} \{r_{\xi(H)}\}, \quad (4.6)$$

де, згідно [180],

$$\{r_{\lambda_s}\} = \frac{\lambda_s}{L} \cdot \frac{P^2}{1-P^2}, \quad P = (\sigma_{\uparrow} - \sigma_{\downarrow}) / (\sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}) \quad (4.7)$$

(тут  $\sigma_{\uparrow}, \sigma_{\downarrow}$ - спінзалежні провідності;  $P$  - коефіцієнт поляризації), і

$$\{r_{\xi(H)}\} = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) r_{\xi(H)} d\varepsilon \sim \xi(H) / L \quad (4.8)$$

( $\varepsilon_{\min} = \hbar v_F / L$ ).

У підсумку, можна очікувати, що поведінка магнітоопору NS контакта як магнітоопору нормальної області надпровідника в умовах безбар'єрної NS границі всередині надпровідника має підпорядковуватися наступній закономірності:

$$\frac{\Delta\rho_H}{\rho_L} = \frac{\lambda_s}{L} \cdot \frac{P^2}{1-P^2} \left[ \frac{\xi_{N(H)}}{L} - 1 \right]. \quad (4.9)$$

З неї випливає, що якщо  $\lambda_s > L$ , тобто магнітна дисперсія зон зберігається на всій товщині області  $L(F)$ , то поки  $\xi(H) \geq L$  величина спінзалежного внеску не буде залежати від магнітного поля аж до тих його значень, при яких  $\xi(H)$  стає меншою за  $L$ , подібно до того, як веде себе кр. 1 на рис. 4.12. З поведінки цієї кривої випливає, що умова  $\xi(H) \geq L$  порушується в полях більших за 2 кЕ:

$$\xi_N(H) = \sqrt{2\lambda_B \cdot R_L} \Rightarrow \xi_N(H = 2 \cdot 10^3 \text{ Oe}) \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ см} \approx \lambda_T = L_{1\text{MA}} \quad (4.10)$$

де  $\lambda_B$  і  $R_L$  - довжина хвилі де-Бройля та ларморівський радіус, відповідно, для LaOFFeAs, у якого швидкість Фермі  $v_F \approx 10^7$  см/с [183].

При цьому припускається, що в NS режимі весь струм конвертується в надструм з імовірністю андреєвського відбиття рівній 1, через ідеальну (безбар'єрну) NS границю та режим  $eV(l_{el}/L) \sim 10^{-2} \text{ К} \ll \Delta_{\text{LaOFFeAs}}$  при струмі 1 мА. Крива, що відповідає виразам (4.9) і (4.6), і оціненим параметрам

$P \sim 15\%$  і  $\lambda_s \cong L \approx 2 \cdot 10^{-5}$  см, показана на рис. 4.12 лінією 4, як опис експериментальної кривої 1.

При струмі 100 мА і  $T = 4\text{K} \ll T_K$  напруга  $V^* = V(l_{el}/L)$ , що визначає величину стрибка функції розподілу  $eV^*(-\partial f_0/\partial E)$ , і щільність  $\Delta$  дуже близькі за величиною, і внесок андреєвського відбиття (акумуляції спіна) стає мізерно малим, хоча, взагалі кажучи, NS режим зберігається, як зберігається і спінова поляризація транспортного струму в області  $L(F)$ . Близька до цієї ситуація, мабуть, має місце і в контактах Cu/FeSe, але вже при струмі 1 мА, про що свідчить додатний магнітоопір (рис. 4.10).

Узагальнюючи проведений аналіз, можна зробити висновок, що від'ємний магнітоопір в масштабі, представленому кривою 1 на рис. 4.12, не менше ніж на два порядки перевищує очікувану величину слабколокалізаційної поправки і можливий лише при ймовірності андреєвського відбиття близької до одиниці. Ця умова реалізується тільки в мезоскопічному гетероконтакті Cu/LaOFFeAs при енергії носіїв  $(T + eV^*) \ll \Delta$ . У поведінці магнітоопору при енергії  $(T + eV^*) \cong \Delta$  від'ємний внесок тієї ж величини повинен бути відсутнім, як і спостерігається (рис. 4.10 для Cu/FeSe і кр. 2 і 3 на рис. 4.12 для Cu/LaOFFeAs), через пригнічення андреєвського відбиття і зникнення умов акумуляції спіна на NS границі.

#### 4.3.2. NN режим. Додатний магнітоопір

Оскільки досліджені системи дуже критичні до умов виникнення у них надпровідності (наприклад, як наслідок стонерівської феромагнітної нестійкості, яка призводить до спінових флуктуацій [184] чи інших причин, таких як структурний перехід, допудання і т.д. [14]), можна припустити, що анізотропна магнітна структура локальних магнітних моментів, котра виникає у них, метастабільна та схильна до метамагнетизму вже в малих магнітних полях. Анізотропія обмінних

взаємодій в цих умовах зазвичай описується спінзалежною частиною гейзенберґівського гамільтоніана. При цьому відповідний потенціал взаємодії спінів записується у вигляді:

$$U_m = -(J_m / n_m) \sum \mathbf{s}_e \mathbf{S}_i f(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (4.11)$$

де  $J_m$  - анізотропні коефіцієнти обмінної взаємодії, що відповідають за процеси феромагнітного ( $J_1$ ) і антиферомагнітного ( $J_2$ ) обміну між спінами магнітних іонів  $S$  і спінами електронів провідності, а  $n_m = N_m/V$ , де  $N_m$  - число іонів в страйпах з  $m$ -обмінною взаємодією (рис. 4.13) [185]. У цих умовах сумарна амплітуда розсіювання спінів електронів на спінах іонів могла б не залишатися константою при зміні як напрямку, так і величини вже незначних магнітних полів, з огляду на перколяційний характер блукання електронів по страйпах з різним типом спінового упорядкування. В результаті спінзалежна частина провідності могла б бути представлена у вигляді:

$$\overline{\sigma}_{spin} = \sigma_{J_1} + \sigma_{J_2}, \quad (4.12)$$

а відповідний їй опір – у вигляді:

$$\overline{\rho}_{spin} = \rho_{J_1} \rho_{J_2} / (\rho_{J_1} + \rho_{J_2}). \quad (4.13)$$

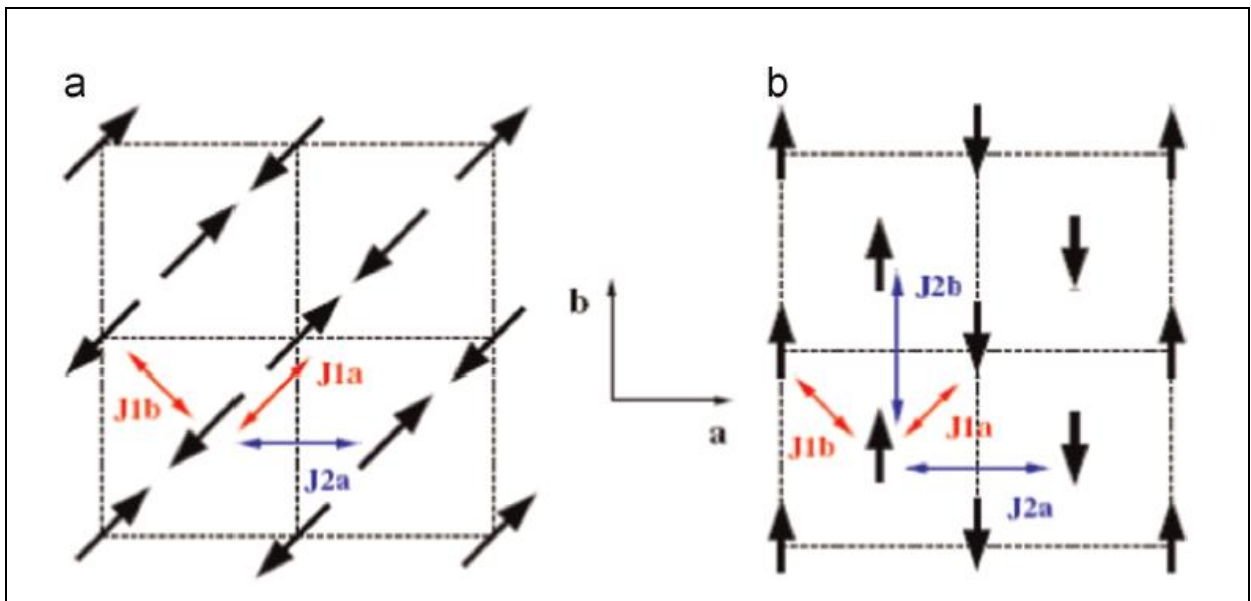


Рис. 4.13 Спінова магнітна структура залізовмісних надпровідників. Обмінні коефіцієнти  $J_a$  і  $J_b$  відносяться до АФМ і ФМ впорядкованостей спінів іонів заліза, відповідно [184].

Як відомо [88,178], при інших рівних умовах  $\rho_{J_2} \gg \rho_{J_1}$ , тому що АФМ розсіювання ( $J_2 < 0$ ) допускає процеси з перевертанням спіна, збільшуючи амплітуду розсіювання, що дозволяє вважати компоненту  $\rho_{J_1}$ , що відповідає ФМ обміну, переважаючою. Оскільки опір пропорційний квадрату амплітуди розсіювання, яка, в свою чергу, згідно з (4.11) пропорційна  $-(J_m / n_m)(\mathbf{s}_e \mathbf{S})_{s_e s_e}$ , то після сумування по кінцевим орієнтаціям спіна і усереднення за початковими орієнтаціям, компонента  $\rho_{J_1}$  в першому борнівському наближенні повинна мати вигляд [185]:

$$\rho_{J_1} = \frac{3\pi m}{2e^2 \hbar \varepsilon_F} S(S+1) J_1^2 / n_1 \quad (4.14)$$

( $m$  і  $e$  - маса і заряд електрона,  $\varepsilon_F$  - енергія Фермі). З цього випливає, що якщо магнітне поле переорієнтує частину спінів в страйпах, зменшуючи, зокрема,  $n_1$ , то це призведе до наступної залежності магнітоопору від магнітного поля:

$$\frac{\overline{\Delta \rho_{spin}}}{\rho_0} \sim J_1 (n_1)^{-1} \sim f_{ev}(H) \sim H^2, \quad (4.15)$$

де  $f_{ev}(H)$  - парна функція від магнітного поля відповідно до експерименту.

На рис. 4.10 і 4.14 суцільними кривими показана відповідна до цього виразу поведінка магнітоопору при  $(n_1)^{-1} \sim H^2$ . Зауважимо, що цей результат, отриманий в першому борнівському наближенні, передбачає додатній магнітоопір, гістерезис і різну величину  $\Delta \rho_H / \rho_0$  у FeSe і LaOFeAs в нормальному стані в режимах  $(T + eV^*) > \Delta$ , як і спостерігається.

Це дає підставу вважати, що провідність вивчених надпровідників в їх основному нормальному стані в областях  $L(F)$  є спінзалежною та зумовлюється наявністю зонного магнетизму делокалізованих електронів провідності внаслідок можливої анізотропної  $s-d$  обмінної взаємодії атомів заліза.

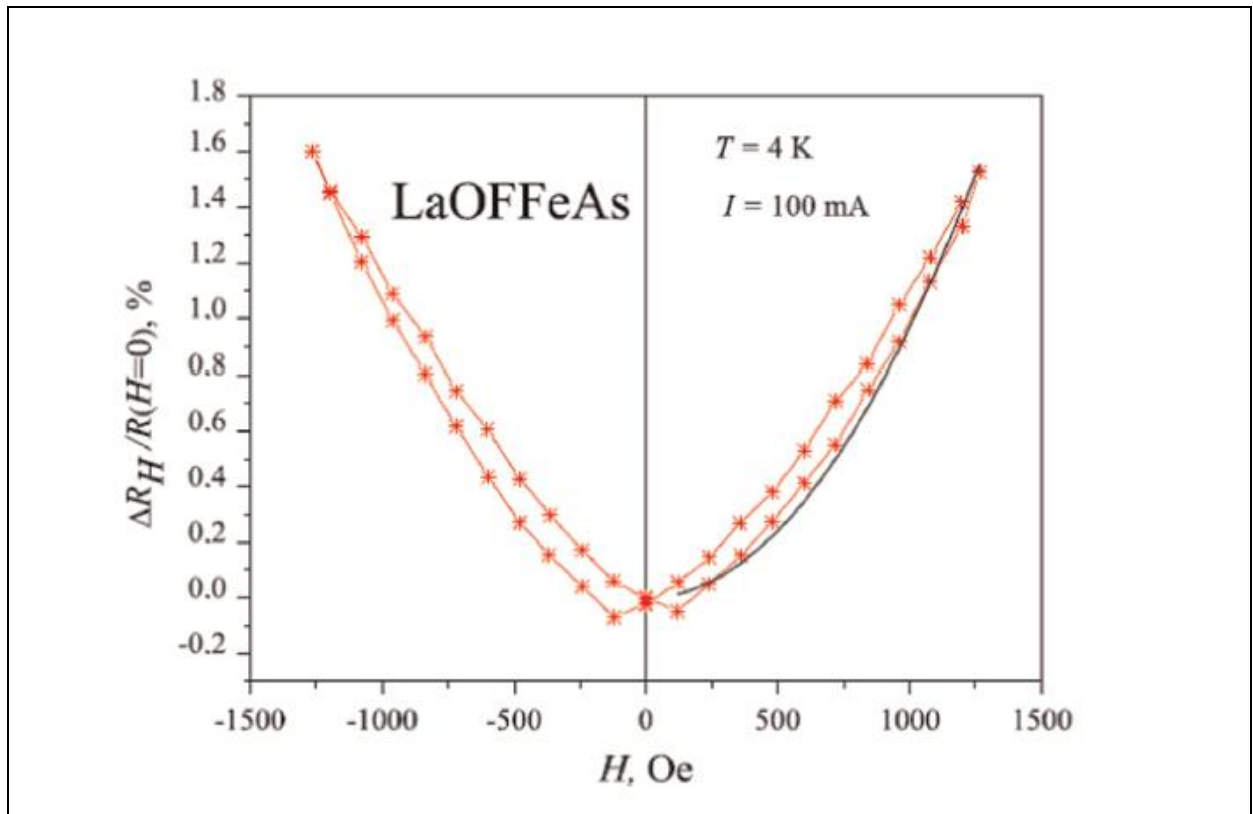


Рис. 4.14 Магнітоопір з гістерезисом гетероконтакту Cu/LaO(F)FeAs, нормований на повний опір контакту: \* - експеримент ( $(T+eV^*) \sim \Delta$ ), суцільна крива - спінзалежний магнітоопір відповідно до виразу 4.15.

#### 4.4. Висновки до розділу 4

1. Виявлено, що в мезоскопічних гетероконтактах Cu/LaO<sub>0,85</sub>F<sub>0,1</sub>FeAs в умовах андрєєвського відбиття провідність у зовнішньому магнітному полі, починаючи з полів більше  $10^3$  Е, підвищується, зумовлюючи від'ємний магнітоопір. Така поведінка може бути пояснена акумуляцією спіна на границі нормальний метал–надпровідник.

2. В гібридних системах Cu/FeSe і Cu/ LaO<sub>0,85</sub>F<sub>0,1</sub>FeAs в умовах пригніченної надпровідності виявлені додатність і парність магнітоопору, що може бути наслідком страйпового або нематичного упорядкування локальних магнітних моментів залізовмісних сполук в нормальному стані.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше в широкому інтервалі концентрацій досліджено транспортні властивості системи  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Виявлено аномальне зростання провідності та великий магніторезистивний ефект у вузькому проміжку концентрацій Sr ( $0,8 < x < 0,99$ ), що пояснене наявністю декількох фаз з різними механізмами провідності.

2. В області малих струмів виявлені індуковані електричним полем нелінійні особливості перколяційного транспорту в системі  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Вперше спостерігалися такі закономірності як зменшення поля пробую при збільшенні концентрації двовалентного стронцію.

3. Вперше в об'ємних гранульованих кобальтитах  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{CoO}_3$  та  $(\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35})_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{CoO}_3$  з розміром гранул близько 1 мкм спостережено перехід від металічної до неметалічної поведінки провідності при зниженні температури. Запропоновано пояснення природи явища, засноване на обліку міжгранульного механізму спін-поляризованого тунелювання носіїв заряду між найближчими гранулами в умовах їх сталої антиферромагнітної обмінної взаємодії.

4. Виявлено, що в мезоскопічних гетероконтактах  $\text{Cu}/\text{LaO}_{0,85}\text{F}_{0,1}\text{FeAs}$  в умовах андреевського відбиття провідність у зовнішньому магнітному полі, починаючи з полів більше  $10^3$  Оє, підвищується, зумовлюючи від'ємний магнітоопір. Така поведінка може бути пояснена акумуляцією спіна на границі нормальний метал–надпровідник.

5. В гібридних системах  $\text{Cu}/\text{FeSe}$  і  $\text{Cu}/\text{LaO}_{0,85}\text{F}_{0,1}\text{FeAs}$  в умовах пригніченної надпровідності виявлені додатність і парність магнітоопору, що може бути наслідком страйпового або нематичного упорядкування локальних магнітних моментів залізовмісних сполук в нормальному стані.

## ПОДЯКИ

Вважаю своїм приємним обов'язком висловити щирю подяку керівнику роботи доктору фізико-математичних наук, професору Цзяну Ю. М. та кандидату фізико-математичних наук Шевченко О. Г. за вибір цікавого завдання та створення ідеологічної основи дисертації, постійну увагу, підтримку та допомогу протягом виконання даної роботи.

Окремо хочу подякувати Хірному В. П., Козловському А. А., Чарєєву Д. А. та Васильєву О. М. за плідну співпрацю та люб'язно надані зразки.

Я вдячний всьому колективу відділу транспортних властивостей провідних і надпровідних систем ФТІНТ НАН України за корисні обговорення результатів експериментів і конструктивні зауваження.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Нагаев Э. Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением (обзор) / Э. Л. Нагаев. // Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166, №8. – С. 833–858.
2. Максимов Е. Г. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Современное состояние (обзор) / Е. Г. Максимов. // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170, №6. – С. 1033–1061.
3. Imada M. Metal-insulator transitions (review) / M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura. // Reviews of Modern Physics. – 1998. – Vol. 70, №4. – pp. 1039–1263.
4. Coey M. Condensed-matter physics: Charge-ordering in oxides / Michael Coey. // Nature. – 2004. – Vol. 430, №6996. – pp. 155–157.
5. Каган М. Ю. Неоднородные зарядовые состояния и фазовое расслоение в манганитах / М. Ю. Каган, К. И. Кугель. // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171, №6. – С. 577–596.
6. Sigmund E. Phase Separation in Cuprate Superconductors / E. Sigmund, K. A. Müller. – Berlin: Springer-Verlag, 1994. – 401 p.
7. Wu J. Magneto-Electronic Phase Separation in Strontium Doped Perovskite Cobaltites : Ph.D. dissertation / Jing Wu – University of Minnesota, Twin Cities, 2006.
8. Dawber M. Physics of thin-film ferroelectric oxides / M. Dawber, K. M. Rabe, J. F. Scott. // Reviews of Modern Physics. – 2005. – Vol. 77, №4. – pp. 1083–1130.
9. Локтев В. М. Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление манганитов (обзор) / В. М. Локтев, Ю. Г. Погорелов. // Физика низких температур. – 2000. – Т. 26, №3 – С. 231–261.
10. Изюмов Ю. А. Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов / Ю. А. Изюмов, Ю. Н. Скрыбин. // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171, №2. – С. 121–148.

11. Спиновая поляризация и андреевское отражение носителей заряда в точечных контактах (LaCa)MnO/сверхпроводник / А. И. Дьяченко, В. А. Дьяченко, В. Ю. Таренков, В. Н. Криворучко. // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, №3. – С. 407–414.
12. Han M. J. Doping Driven ( $\pi$ , 0) Nesting and Magnetic Properties of  $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}$  Superconductors / M. J. Han, S. Y. Savrasov. // Physical Review Letters. – 2009. – Vol. 103, №6. – P. 067001.
13. Singh P. P. Comment on “Doping Driven ( $\pi$ , 0) Nesting and Magnetic Properties of  $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}$  Superconductors” / P. P. Singh. // Physical Review Letters. – 2010. – Vol. 104, №9. – P. 099701.
14. Fernandes R. M. What drives nematic order in iron-based superconductors? / R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, J. Schmalian. // Nature Physics. – 2014. – Vol. 10, №2. – pp. 97–104.
15. Unusual band renormalization in the simplest iron-based superconductor  $\text{FeSe}_{1-x}$  / [J. Maletz, V. Zabolotnyy, D. Evtushinsky et al.]. // Physical Review B. – 2014. – Vol. 89, №22. – P. 220506.
16. Reconstruction of Band Structure Induced by Electronic Nematicity in an FeSe Superconductor / [K. Nakayama, Y. Miyata, G. N. Phan et al.]. // Physical Review Letters. – 2014. – Vol. 113, №23. – P. 237001.
17. Электрические свойства эрбиевых кобальтитов / [Ю. Н. Цзян, М. О. Дзюба, В. Ф. Хирный, О. Г. Шевченко, А. А. Козловский]. // Физика низких температур. – 2009. – Т. 35, №11. – С. 1123–1132.
18. Transition metal-nonmetal in conductivity of ceramic hole-doped cobaltites / [Yu. N. Chiang, M. O. Dzyuba, O. G. Shevchenko, A. A. Kozlovskii, V. Ph. Khirnyi]. // Journal of Modern Physics. – 2010. – Vol. 1, №5 – P. 319–323.
19. Низкотемпературный минимум сопротивления гранулированных дырочно-допированных кобальтитов / Ю. Н. Цзян, М. О. Дзюба, О. Г. Шевченко, В. Ф. Хирный. // Физика низких температур. – 2012. – Т. 38, №1. – С. 76–82.

20. Conductance of non-ballistic point contacts in hybrid systems “normal metal/superconductor” Cu/Mo–C and Cu/LaOFeAs / Yu. N. Chiang, M. O. Dzyuba, O. G. Shevchenko, A. N. Vasiliev. // *Physica C. Superconductivity and its Applications*. – 2012. – Vol. 483. – pp. 149–155.
21. Study of the itinerant electron magnetism of Fe-based superconductors by the proximity effect / [Yu. N. Chiang, D. A. Chareev, M. O. Dzyuba, O. G. Shevchenko, A. N. Vasiliev]. // *Physica C. Superconductivity and its Applications*. – 2013. – Vol. 495. – pp. 153–159.
22. Spin-dependent conductivity of iron-based superconductors in a magnetic field / M. O. Dzyuba, Yu. N. Chiang, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2015. – Vol. 464, №1 – pp. 68–73.
23. Дзюба М. О. Нелинейное электросопротивление четырехкомпонентного кобальтита  $\text{ErSrCoO}$  в широком интервале концентраций допантов / М. О. Дзюба, Ю. Н. Цзян, О. Г. Шевченко, В. Ф. Хирный // 2-а Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених “Фізика низьких температур” (КМВ ФНТ 2009), 1-5 червня, 2009 : тези допов. – Україна, Харків, 2009. – С. 153.
24. Dzyuba M. O. Nonlinear electrical resistivity of four-component cobaltite  $\text{Er}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\square}$  over a wide range of dopant concentrations / M. O. Dzyuba, Yu. N. Chiang, O. G. Shevchenko, V. Ph. Khirnyi // International Conference “Functional Materials”, 5-10 october, 2009 : book of abstracts. – Ukraine, Partenit, 2009.
25. Dzyuba M. O. Nonmonotonic temperature-dependent resistance of granular cobaltites  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{Ag}_{1-y}\text{CoO}_3$  at low temperatures / M. O. Dzyuba, Yu. N. Chiang, O. G. Shevchenko // International Conference for Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS”, 6-10 june, 2011 : book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2011. – P. 67.
26. Chiang Yu. N. Low temperature resistance minimum in granular hole-doped cobaltites / Yu. N. Chiang, M. O. Dzyuba, O. G. Shevchenko, V. Ph. Khirnyi // International Conference “Functional Materials”, 3-8 october, 2011 : book of

abstracts. – Ukraine, Partenit, 2011.

27. Dzyuba M. O. Conductance of non-ballistic point contacts Cu/LaOFFeAs / M. O. Dzyuba, Yu. N. Chiang, O. G Shevchenko, A. N. Vasiliev // International Conference for Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS”, 14-18 may, 2012 : book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2012. – P. 64.

28. Chiang Yu. N. The study of the itinerant electron magnetism of Fe-based superconductors by the proximity effect / Yu. N. Chiang, M. O. Dzyuba, O. G Shevchenko, A. N. Vasiliev // International Conference for Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS”, 3-7 june, 2013 : book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2013. – P. 26.

29. Dzyuba M. O. The negative spin-dependent magnetoresistance in heterocontacts with Fe-based superconductor LaOFFeAs / M. O. Dzyuba, Yu. N. Chiang, D. A. Chareev // International Conference for Young Scientists “LOW TEMPERATURE PHYSICS”, 2-6 june, 2014 : book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 54.

30. Chiang Yu. N. The hysteresis of magnetoresistance in heterocontacts with Fe-based superconductors / Yu. N. Chiang, M. O. Dzyuba, D. A. Chareev // 3th International workshop on point-contact spectroscopy, 8-11 september, 2014 : workshop program & abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2014.

31. Chiang Yu. N. Spin-dependent transport in iron-based superconductors in a magnetic field / Yu. N. Chiang, M. O. Dzyuba, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev // International Conference “LT-27”, 6-13 august, 2014 : book of abstracts. – Argentina, Buenos Aires, 2014. – P. 70.

32. Properties of Indium Tin Oxide Thin Films Deposited on Polymer Substrates / S. H. Mohamed, F. M. El-Hossary, G. A. Gamal, M. M. Kahlid. // Acta Physica Polonica A. – 2009. – Vol. 115 №3. – pp. 704–708.

33. Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells, Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications, Prof. Costas Sikalidis (Ed.) [Электронный ресурс] / H. A. Taroco, J. Santos, R. Z. Domingues, T. Matencio // InTech. – 2011. – Режим доступа до ресурсу:

<http://www.intechopen.com/books/advances-in-ceramics-synthesis-and-characterization-processing-and-specific-applications/ceramic-materials-for-solid-oxide-fuel-cells>

34. Origin of high piezoelectric response of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  at the morphotropic phase boundary: Role of elastic instability / A. K. Singh, S. K. Mishra, Ragini, D. Pandey. // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 92, №2. – P. 022910.
35. Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия / В. С. Урусов. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.
36. Oxygen vacancies: The origin of *n*-type conductivity in ZnO / [L. Liu, Z. Mei, A. Tang et al.]. // *Physical Review B*. – 2016. – Vol. 93, №23. – P. 235305.
37. Беднорц И. Г. Оксиды перовскитного типа – новый подход к высокотемпературной сверхпроводимости (Нобелевские лекции по физике – 1987) / И. Г. Беднорц, К. А. Мюллер. // *Успехи физических наук*. – 1988. – Т. 156, №2. – С. 323–346.
38. Mixed electronic and ionic conductivity of  $\text{LaCo}(\text{M})\text{O}_3$  (M=Ga, Cr, Fe or Ni): I. Oxygen transport in perovskites  $\text{LaCoO}_3$ – $\text{LaGaO}_3$  / V. V. Kharton, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, N. M. Lapchuk. // *Solid State Ionics*. – 1997. – Vol. 104, №1-2. – pp. 67–78.
39. Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures / [L. W. Martin, S. P. Crane, Y. Chu et al.]. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – Vol. 20, №43. – P. 434220.
40. Корольков Д. В. Основы неорганической химии / Д. В. Корольков. – М.: Просвещение, 1982. – 271 с.
41. Rościszewski K. Interrelation between the Optical Conductivity and Crystal Field Splitting in Monolayer Manganites / K. Rościszewski, A. M. Oleś. // *Acta Physica Polonica A*. – 2009. – Vol. 115, №1. – pp. 107–109.
42. Wu J. Glassy ferromagnetism and magnetic phase separation in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  / J. Wu, C. Leighton. // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 67, №17. – P. 174408.

43. Ландау Л. Д. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. – М.: Наука, 1989. – 768 с. – (4). – (Теоретическая физика: Учеб. пособие для вузов. В 10 т.; т. 3).
44. Эффекты зонной структуры в манганитах лантана / В. А. Бойченко, А. И. Дьяченко, В. Н. Криворучко, В. Ю. Таренков. // Физика и техника высоких давлений. – 2006. – Т. 16, №4. – С. 115–122.
45. Doping fluctuation-driven magneto-electronic phase separation in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  single crystals / [C. He, S. El-Khatib, J. Wu et al.]. // Europhysics Letters. – 2009. – Vol. 87, №2. – P. 27006.
46. Novel effects of localization due to intrinsic disorder in manganites / P. Sanyal, V. B. Shenoy, H. R. Krishnamurthy, T. V. Ramakrishnan. // The European Physical Journal B. – 2011. – Vol. 81, №4. – pp. 393–398.
47. Electronic transport in doped  $\text{SrTiO}_3$ : Conduction mechanisms and potential applications / [A. Spinelli, M. A. Torija, C. Liu et al.]. // Physical Review B. – 2010. – Vol. 81, №15. – P. 155110.
48. Zener C. Interaction between the  $d$ -Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure / Clarence Zener. // Physical Review. – 1951. – Vol. 82, №3. – pp. 403–405.
49. Jonker G. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / G. H. Jonker, J. H. Van Santen. // Physica. – 1950. – Vol. 16, №3. – pp. 337–349.
50. Van Santen J. H. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / J. H. Van Santen, G. H. Jonker. // Physica. – 1950. – Vol. 16, №7-8. – pp. 599–600.
51.  $\text{CrO}_2$ : A Self-Doped Double Exchange Ferromagnet / M. A. Korotin, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, G. A. Sawatzky. // Physical Review Letters. – 1998. – Vol. 80, №19. – pp. 4305–4308.
52. Anderson P. W. Considerations on Double Exchange / P. W. Anderson, H. Hasegawa. // Physical Review. – 1955. – Vol. 100, №2. – pp. 675–681.

53. Anderson P. W. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction / P. W. Anderson. // *Physical Review*. – 1950. – Vol. 79, №2. – pp. 350–356.
54. Bose S. Complexity at Cobaltite Interfaces: The Interplay between Strain, Stoichiometry, Magnetism and Transport. PhD dissertation. University of Minnesota, Twin Cities, 2014.
55. Señarís-Rodríguez M. A. Magnetic and Transport Properties of the System  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 < x \leq 0.50$ ) / M. A. Señarís-Rodríguez, J. B. Goodenough. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1995. – Vol. 118, №2. – pp. 323–336.
56. Electrostatic Control of the Evolution from a Superconducting Phase to an Insulating Phase in Ultrathin  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Films / [X. Leng, J. Garcia-Barriocanal, S. Bose et al.]. // *Physical Review Letters*. – 2011. – Vol. 107, №2. – P. 027001.
57. Electronic Origin of the Inhomogeneous Pairing Interaction in the High- $T_c$  Superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  / [A. N. Pasupathy, A. Pushp, K. K. Gomes et al.]. // *Science*. – 2008. – Vol. 320, №5873. – pp. 196–201.
58. Spatially Inhomogeneous Metal-Insulator Transition in Doped Manganites / [M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky et al.]. // *Science*. – 1999. – Vol. 285, №5433. – pp. 1540–1542.
59. Magnetic Phase Separation in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  by  $^{59}\text{Co}$  Nuclear Magnetic Resonance / [P. L. Kuhns, M. R. Hoch, W. G. Moulton et al.]. // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol. 91, №12. – P. 127202.
60. Electronic phase separation in complex materials / [S.-W. Cheong, P. A. Sharma, N. Hur et al.]. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2002. – Vol. 318, №1. – pp. 39–51.
61. Heat capacity study of magnetoelectronic phase separation in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  single crystals / [C. He, S. Eisenberg, C. Jan et al.]. // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80, №21. – P. 214411.
62. Intergranular Giant Magnetoresistance in a Spontaneously Phase Separated Perovskite Oxide / [J. Wu, J. W. Lynn, C. J. Glinka et al.]. // *Physical Review Letters*. – 2005. – Vol. 94, №3. – P. 037201.

63. Вонсовский С. В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков / Сергей Васильевич Вонсовский. – Москва: Наука, 1971. – 1032 с.
64. Synthesis of cubic SrCoO<sub>3</sub> single crystal and its anisotropic magnetic and transport properties / [Y. Long, Y. Kaneko, S. Ishiwata et al.]. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23, №24. – P. 245601.
65. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтатах / [Н. Б. Иванова, С. Г. Овчинников, М. М. Коршунов и др.]. // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179, №8. – С. 837–860.
66. Yamaguchi S. Bandwidth dependence of insulator-metal transitions in perovskite cobalt oxides / S. Yamaguchi, Y. Okimoto, Y. Tokura. // Physical Review B. – 1996. – Vol. 54, №16. – pp. R11022–R11025.
67. Structural Phase Transition from Rhombohedral to Cubic in LaCoO<sub>3</sub> / [Y. Kobayashi, T. Mitsunaga, G. Fujinawa et al.]. // Journal of the Physical Society of Japan. – 2000. – Vol. 69, №10. – pp. 3468–3469.
68. Electronic structure, phase stability, and magnetic properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> from first-principles full-potential calculations / P. Ravindran, P. A. Korzhavyi, H. Fjellvåg, A. Kjekshus. // Physical Review B. – 1999. – Vol. 60, №24. – pp. 16423–16434.
69. Arima T. Variation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides / T. Arima, Y. Tokura, J. B. Torrance. // Physical Review B. – 1993. – Vol. 48, №23. – pp. 17006–17009.
70. Arima T. Optical Study of Electronic Structure in Perovskite-Type RMO<sub>3</sub> (R=La, Y; M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) / T. Arima, Y. Tokura. // Journal of the Physical Society of Japan. – 1995. – Vol. 64, №7. – pp. 2488–2501.
71. Spin-state transition and high-spin polarons in LaCoO<sub>3</sub> / S. Yamaguchi, Y. Okimoto, H. Taniguchi, Y. Tokura. // Physical Review B. – 1996. – Vol. 53, №6. – pp. R2926–R2929.



72. Two Spin-State Transitions in  $\text{LaCoO}_3$  / [K. Asai, A. Yoneda, O. Yokokura et al.]. // Journal of the Physical Society of Japan. – 1998. – Vol. 67, №1. – pp. 290–296.
73. Yan J. Ferromagnetism in  $\text{LaCoO}_3$  / J. Yan, J. Zhou, J. B. Goodenough. // Physical Review B. – 2004. – Vol. 70, №1. – P. 014402.
74. Spin State and Hyperfine Interaction in  $\text{LaCoO}_3$  : NMR and Magnetic Susceptibility Studies / M. Itoh, M. Sugahara, I. Natori, K. Motoya. // Journal of the Physical Society of Japan. – 1995. – Vol. 64, №10. – pp. 3967–3977.
75. Thermally induced insulator-metal transition in  $\text{LaCoO}_3$ : A view based on the Mott transition / [Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi et al.]. // Physical Review B. – 1998. – Vol. 58, №4. – pp. R1699–R1702.
76. English S. R. Thermally excited spin-disorder contribution to the resistivity of  $\text{LaCoO}_3$  / S. R. English, J. Wu, C. Leighton. // Physical Review B. – 2002. – Vol. 65, №22. – P. 220407(R).
77. Raccah P. M. A Localized-Electron to Collective-Electron Transition in the System  $(\text{La, Sr})\text{CoO}_3$  / P. M. Raccah, J. B. Goodenough. // Journal of Applied Physics. – 1968. – Vol. 39, №2. – pp. 1209–1210.
78. Louca D. Dynamical Disorder of Spin-Induced Jahn-Teller Orbitals with the Insulator-Metal Transition in Cobaltites / D. Louca, J. L. Sarrao. // Physical Review Letters. – 2003. – Vol. 91, №15. – P. 155501.
79. Spin Incommensurability and Two Phase Competition in Cobaltites / [D. Phelan, D. Louca, K. Kamazawa et al.]. // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 97, №23. – P. 235501.
80. Spin-State Polarons in Lightly-Hole-Doped  $\text{LaCoO}_3$  / [A. Podlesnyak, M. Russina, A. Furrer et al.]. // Physical Review Letters. – 2008. – Vol. 101, №24. – P. 247603.
81. Effect of carrier doping on the formation and collapse of magnetic polarons in lightly hole-doped  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  / [A. Podlesnyak, G. Ehlers, M. Frontzek et al.]. // Physical Review B. – 2011. – Vol. 83, №13. – P. 134430.

82. Nagaev E. L. Phase separation and resistivity jumps in Co compounds and other materials with low-spin - high-spin transitions / E. L. Nagaev, A. I. Podel'shchikov. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1996. – Vol. 8, №30. – pp. 5611–5620.
83. Evolution of the ferromagnetic and nonferromagnetic phases with temperature in phase-separated  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  by high-field  $^{139}\text{La}$  NMR / [M. J. R. Hoch, P. L. Kuhns, W. G. Moulton et al.]. // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70, №17. – P. 174443.
84. Spin dynamics in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  / [M. J. R. Hoch, P. L. Kuhns, W. G. Moulton et al.]. // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 69, №1. – P. 014425.
85. Spin polarons in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  single crystals / [R. X. Smith, M. J. R. Hoch, P. L. Kuhns et al.]. // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78, №9. – P. 092201.
86. Nanomagnetic Droplets and Implications to Orbital Ordering in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  / [D. Phelan, D. Louca, S. Rosenkranz et al.]. // *Physical Review Letters*. – 2006. – Vol. 96, №2. – P. 027201.
87. McGuire T. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys / T. McGuire, R. Potter. // *IEEE Transactions on Magnetism*. – 1975. – Vol. 11, №4. – pp. 1018–1038.
88. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices / [M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert et al.]. // *Physical Review Letters*. – 1988. – Vol. 61, №21. – pp. 2472-2475.
89. Perpendicular giant magnetoresistances of Ag/Co multilayers / [W. P. Pratt, S. – F. Lee, J. M. Slaughter et al.]. // *Physical Review Letters*. – 1991. – Vol. 66, №23. – pp. 3060-3063.
90. Xiao J. Q. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems / J. Q. Xiao, J. S. Jiang, C. L. Chien. // *Physical Review Letters*. – 1992. – Vol. 68, №25. – pp. 3749–3752.
91. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys / [E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey et al.]. // *Physical Review Letters*. – 1992. – Vol. 68, №25. – pp. 3745-3748.

92. Magnetic and transport properties of granular cobalt films / S. Barzilai, Y. Goldstein, I. Balberg, J. S. Helman. // *Physical Review B*. – 1981. – Vol. 23, №4. – pp. 1809–1817.
93. Glassy transport phenomena in a phase-separated perovskite cobaltite / J. Wu, H. Zheng, J. F. Mitchell, C. Leighton. // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73, №2. – P. 020404(R).
94. Evolution of the spin-state transition with doping in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  / [R. X. Smith, M. J. R. Hoch, W. G. Moulton et al.]. // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 86, №5. – P. 054428.
95. Spin-Polarized Intergrain Tunneling in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  / H. Y. Hwang, S. Cheong, N. P. Ong, B. Batlogg. // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 77, №10. – pp. 2041–2044.
96. Low-field magnetoresistive properties of polycrystalline and epitaxial perovskite manganite films / X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao, G. Q. Gong. // *Applied Physics Letters*. – 1997. – Vol. 71, №8. – pp. 1124–1126.
97. Extrinsic giant magnetoresistance in chromium (IV) oxide,  $\text{CrO}_2$  / S. Sundar Manoharan, D. Elefant, G. Reiss, J. B. Goodenough. // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol. 72, №8. – pp. 984–986.
98. Magnetoresistance of magnetite / [J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, L. Balcells et al.]. // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol. 72, №6. – pp. 734–736.
99. Paglione J. High-temperature superconductivity in iron-based materials / J. Paglione, R. L. Greene. // *Nature Physics*. – 2010. – Vol. 6, №9. – pp. 645–658.
100. Pressure-induced high- $T_c$  superconducting phase in FeSe: Correlation between anion height and  $T_c$  / [H. Okabe, N. Takeshita, K. Horigane et al.]. // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81, №20. – P. 205119.
101. Effect of Structural Parameters on Superconductivity in Fluorine-Free  $\text{LnFeAsO}_{1-y}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) / [C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki et al.]. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2008. – Vol. 77, №8. – P. 083704.

102. Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP / [Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano et al.]. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128, №31. – pp. 10012–10013.
103. Iron-Based Layered Superconductor La[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs ( $x=0.05-0.12$ ) with  $T_c=26$  K / Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130, №11. – pp. 3296–3297.
104. Anomalous Transport Properties and Phase Diagram of the FeAs-Based SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> Superconductors / [R. H. Liu, G. Wu, T. Wu et al.]. // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 101, №8. – P. 087001.
105. Kito H. Superconductivity at 54 K in F-Free NdFeAsO<sub>1-y</sub> / H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2008. – Vol. 77, №6. – P. 063707.
106. Rotter M. Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide (Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> / M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt. // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 101, №10. – P. 107006.
107. Superconductivity at 22 K in Co-Doped BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> Crystals / [A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire et al.]. // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 101, №11. – P. 117004.
108. The superconductivity at 18 K in LiFeAs system / [X. C. Wang, Q. Q. Liu, Y. X. Lv et al.]. // *Solid State Communications*. – 2008. – Vol. 148, №11-12. – pp. 538–540.
109. Canfield P. C. FeAs-Based Superconductivity: A Case Study of the Effects of Transition Metal Doping on BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> / P. C. Canfield, S. L. Bud'ko. // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. – 2010. – Vol. 1, №1. – pp. 27–50.
110. Абухаева А. С. А. Халькогениды железа вблизи экваторного состава: влияние замещения и допирования на структуру и физические свойства : дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Абухаева Али Сами Али – Екатеринбург, 2016. – 158 с.

111. Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  / [M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt et al.]. // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78, №2. – P. 020503(R).
112. Band Structure and Fermi Surface of an Extremely Overdoped Iron-Based Superconductor  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  / [T. Sato, K. Nakayama, Y. Sekiba et al.]. // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 103, №4. – P. 047002.
113. Superconductivity in the PbO-type structure  $\alpha\text{-FeSe}$  / [F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh et al.]. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2008. – Vol. 105, №38. – pp. 14262–14264.
114. Electronic and magnetic phase diagram of  $\beta\text{-Fe}_{1.01}\text{Se}$  with superconductivity at 36.7 K under pressure / [S. Medvedev, T. M. McQueen, I. A. Troyan et al.]. // *Nature Materials*. – 2009. – Vol. 8, №8. – pp. 630–633.
115. Superconductivity at  $T_c=14$  K in single-crystalline  $\text{FeTe}_{0.61}\text{Se}_{0.39}$  / T. Taen, Y. Tsuchiya, Y. Nakajima, T. Tamegai. // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80, №9. – P. 092502.
116. Superconductivity, magnetism, and stoichiometry of single crystals of  $\text{Fe}_{1+y}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)_z$  / R. Hu, E. S. Bozin, J. B. Warren, C. Petrovic. // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80, №21. – P. 214514.
117. Superconductivity in the iron selenide  $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) / [J. Guo, S. Jin, G. Wang et al.]. // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 82, №18. – P. 180520.
118. Transition of stoichiometric  $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$  to a superconducting state at 37.2 K / [X. Zhu, F. Han, G. Mu et al.]. // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79, №22. – P. 220512(R).
119. Possible high temperature superconductivity in a Ti-doped A–Sc–Fe–As–O (A = Ca, Sr) system / [G. F. Chen, T.-L. Xia, H. X. Yang et al.]. // *Superconductor Science and Technology*. – 2009. – Vol. 22, №7. – P. 072001.
120. Structural and magnetic phase diagram of  $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  and its relation to high-temperature superconductivity / [J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz et al.]. // *Nature Materials*. – 2008. – Vol. 7, №12. – pp. 953–959.

121.  $^{75}\text{As}$ -NQR/NMR Studies on Oxygen-Deficient Iron-Based Oxypnictide Superconductors  $\text{LaFeAsO}_{1-y}$  ( $y = 0, 0.25, 0.4$ ) and  $\text{NdFeAsO}_{0.6}$  / [H. Mukuda, N. Terasaki, H. Kinouchi et al.]. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2008. – Vol. 77, №9. – P. 093704.
122. Novel superconducting characteristics and unusual normal-state properties in iron-based pnictide superconductors:  $^{57}\text{Fe}$ NMR and  $^{75}\text{As}$ NQR/NMR studies in  $\text{REFeAsO}_{1-y}$  ( $\text{RE}=\text{La, Pr, Nd}$ ) and  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  / [H. Mukuda, N. Terasaki, M. Yashima et al.]. // *Physica C: Superconductivity*. – 2009. – Vol. 469, №9-12. – pp. 559–565.
123. Horigane K. Relationship between Structure and Superconductivity in  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  / K. Horigane, H. Hiraka, K. Ohoyama. // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2009. – Vol. 78, №7. – P. 074718.
124. Anion height dependence of  $T_c$  for the Fe-based superconductor / [Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi et al.]. // *Superconductor Science and Technology*. – 2010. – Vol. 23, №5. – P. 054013.
125. Tegel M. The crystal structure of  $\text{FeSe}_{0.44}\text{Te}_{0.56}$  / M. Tegel, C. Löhnert, D. Johrendt. // *Solid State Communications*. – 2010. – Vol. 150, №9-10. – pp. 383–385.
126. Superconductivity and phase diagram in iron-based arsenic-oxides  $\text{ReFeAsO}_{1-\delta}$  ( $\text{Re} = \text{rare-earth metal}$ ) without fluorine doping / [Z.-A. Ren, G.-C. Che, X.-L. Dong et al.]. // *Europhysics Letters*. – 2008. – Vol. 83, №1. – P. 17002.
127. Structural Phase Transitions and Superconductivity in  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{0.57}\text{Te}_{0.43}$  at Ambient and Elevated Pressures / [N. C. Gresty, Y. Takabayashi, A. Y. Ganin et al.]. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131, №46. – pp. 16944–16952.
128. Kohn W. Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal / W. Kohn. // *Physical Review Letters*. – 1959. – Vol. 2, №9. – pp. 393–394.

129. Scalapino D. J. Fermi-surface instabilities and superconducting *d*-wave pairing / D. J. Scalapino, E. Loh, J. E. Hirsch. // *Physical Review B*. – 1987. – Vol. 35, №13. – pp. 6694–6698.
130. Gor'kov L. P. On the theory of the structural properties of A-15 type materials / L. P. Gor'kov, O. N. Dorokhov. // *Journal of Low Temperature Physics*. – 1976. – Vol. 22, №1-2. – pp. 1–26.
131. Observation of Fermi-surface-dependent nodeless superconducting gaps in  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  / [H. Ding, P. Richard, K. Nakayama et al.]. // *Europhysics Letters*. – 2008. – Vol. 83, №4. – P. 47001.
132. Multiple Nodeless Superconducting Gaps in  $(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$  Superconductor from Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy / [Z. Lin, L. Hai-Yun, Z. Wen-Tao et al.]. // *Chinese Physics Letters*. – 2008. – Vol. 25, №12. – pp. 4402–4405.
133. Momentum Dependence of the Superconducting Gap in  $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$  Single Crystals Measured by Angle Resolved Photoemission Spectroscopy / [T. Kondo, A. F. Santander-Syro, O. Copie et al.]. // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 101, №14. – P. 147003.
134. Андреев А. Ф. Теплопроводность промежуточного состояния сверхпроводников / А. Ф. Андреев. // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. – 1964. – Т. 46, №5. – С. 1823–1828.
135. Андреев А. Ф. Электродинамика промежуточного состояния сверхпроводников / А. Ф. Андреев. // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. – 1967. – Т. 51, №5. – С. 1510–1521.
136. Blonder G. E. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion / G. E. Blonder, M. Tinkham, T. M. Klapwijk. // *Physical Review B*. – 1982. – Vol. 25, №7. – pp. 4515–4532.
137. Blonder G. E. Metallic to tunneling transition in Cu-Nb point contacts / G. E. Blonder, M. Tinkham. // *Physical Review B*. – 1983. – Vol. 27, №1. – pp. 112–118.

138. A BCS-like gap in the superconductor  $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$  / [T. Y. Chen, Z. Tesanovic, R. H. Liu et al.]. // *Nature*. – 2008. – Vol. 453, №7199. – pp. 1224–1227.
139. Ринкунас Р. Бесконтактный метод измерения сопротивления / Р. Ринкунас, С. Кускявичюс. // *Журнал технической физики*. – 2009. – Т. 79, №1. – С. 134–139.
140. van der Pauw L. J. A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape / L. J. van der Pauw. // *Philips technical review*. – 1958. – Vol. 20. – pp. 220–224.
141. Ch'iang Yu. N. Singularities of the Temperature Dependence of Electric Conductivity of Aluminum at Helium Temperatures / Yu. N. Ch'iang, V. V. Eremenko // *JETP Letters*. – 1966. – Vol. 3, №11. – pp. 293–296.
142. Цзян Ю. Н. Влияние электрон–фононного взаимодействия на перенос электронов проводимости при низких температурах : дис. докт. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Цзян Юрий Николаевич. – Х., 1983. – 230 с.
143. Templeton I. M. A superconducting modulator / I. M. Templeton // *Journal of Scientific Instruments*. – 1955. – Vol. 32, №8. – pp.314–315.
144. Макдональд Д. Электропроводность металлов и сплавов при низких температурах / под общ. ред. А. И. Шальникова // *Физика низких температур*. – М., 1959. – Гл. 3. – С. 153–223.
145. De Vroomen A. R. A sensitive superconducting “chopper” amplifier / A. R. De Vroomen, C. Van Baarle // *Physica*. – 1957. – Vol. 23, №6-10. – pp. 785–794.
146. Цзян Ю. Н. Сверхпроводящий модулятор проводимости измерительной цепи, работающий в широком интервале гелиевых температур / Ю. Н. Цзян // *Приборы и техника эксперимента*. – 1985. – Т. 1. – С. 202–204.
147. Ирхин Ю. П. Электронное строение 4f-оболочек и магнетизм редкоземельных металлов / Ю. П. Ирхин. // *Успехи физических наук*. – 1988. – Т. 154, №2. – С. 321–333.



148. Influence of rare-earth ion radii on the low-spin to intermediate-spin state transition in lanthanide cobaltite perovskites:  $\text{LaCoO}_3$  versus  $\text{HoCoO}_3$  / I. A. Nekrasov, S. V. Streltsov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov. // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 68, №23. – P. 235113.
149. Термоерс та провідність кластерних матеріалів  $\text{Ho}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ca}$ ) з електронним розділенням фаз / [А. А. Козловський, В. П. Хірний, Т. Г. Дейнека та ін.]. // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2007. – Т. 5, №2. – С. 619–625.
150. Liu X. High-temperature diffraction study of  $\text{LnCoO}_3$  perovskites: A high-order electronic phase transition / X. Liu, C. T. Prewitt. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1991. – Vol. 52, №2. – pp. 441–448.
151. Radaelli P. G. Structural phenomena associated with the spin-state transition in  $\text{LaCoO}_3$  / P. G. Radaelli, S.-W. Cheong. // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66, №9. – P. 094408.
152. Транспортные свойства кобальтитов, содержащих гольмий / [Ю. Н. Цзян, В. Ф. Хирный, О. Г. Шевченко и др.]. // *Физика низких температур*. – 2008. – Т. 34, №11. – С. 1197–1202.
153. Mott N. F. *Metal-insulator transitions* / Nevill Francis Mott. – London: Taylor & Francis, 1990. – 286 p.
154. Abragam A. *Electron paramagnetic resonance of transition ions* / A. Abragam, B. Bleaney. – Oxford: Clarendon Press, 1970. – 700 c.
155. Nonlinear conduction in charge-ordered  $\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.37}\text{MnO}_3$ : Effect of magnetic fields / A. Guha, A. K. Raychaudhuri, A. R. Raju, C. N. R. Rao. // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 62, №9. – pp. 5320–5323.
156. Current-induced metastable resistive states with memory in low-doped manganites / [Y. Yuzhelevski, V. Markovich, V. Dikovskiy et al.]. // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 64, №22. – P. 224428.
157. Nonlinear electrical characteristics of the low-bandwidth manganites  $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $R=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}; x=0.3-0.5$ ) / N. Biškup, A. de Andrés, I. M.

Ochando, M. T. Casais. // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73, №18. – P. 184404.

158. Correlation between effects of electric current and magnetic field on transport properties of electron-doped manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films / [K. Bajaj, J. Jesudasan, V. Bagwe et al.]. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2007. – Vol. 19, №38. – P. 382202.

159. Direct-current transport properties of and microwave absorption in a bulk ceramic sample and a film of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ : magnetic inhomogeneity effects / [B. I. Belevtsev, N. T. Cherpak, I. N. Chukanova et al.]. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – Vol. 14, №10. – pp. 2591–2604.

160. Sheng P. Hopping Conductivity in Granular Metals / P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie. // *Physical Review Letters*. – 1973. – Vol. 31, №1. – pp. 44–47.

161. Helman J. S. Tunneling of Spin-Polarized Electrons and Magnetoresistance in Granular Ni Films / J. S. Helman, B. Abeles. // *Physical Review Letters*. – 1976. – Vol. 37, №21. – pp. 1429–1432.

162. Spin-polarized tunneling in the half-metallic ferromagnets  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $x=0$  and  $0.15$ ): Experiment and theory / [P. Raychaudhuri, K. Sheshadri, P. Taneja et al.]. // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 59, №21. – pp. 13919–13926.

163. Магнитосопротивление и эффект Холла в  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  / [А. Е. Карькин, Д. А. Шулятьев, А. А. Арсенов и др.]. // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. – 1999. – Т. 116, №2. – С. 671–683.

164. Low-temperature resistivity minimum in ceramic manganites / E. Rozenberg, M. Auslender, I. Felner, G. Gorodetsky. // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – Vol. 88, №5. – pp. 2578–2582.

165. The nature of the low-temperature minimum of resistivity in ceramic manganites / [M. I. Auslender, E. Rozenberg, A. E. Kar'kin et al.]. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – Vol. 326, №1-2. – pp. 81–84.

166. Spin-dependent interfacial tunnelling and tunnel-type GMR in granular perovskite family  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.45$ ) / N. Zhang, F. Wang, W. Zhong, W. Ding. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1999. – Vol. 11, №12. – pp. 2625–2636.
167. Tunnel-type giant magnetoresistance in the granular perovskite  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  / [N. Zhang, W. Ding, W. Zhong et al.]. // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 56, №13. – pp. 8138–8142.
168. Equation of state and spin-correlation functions of ultrasmall classical Heisenberg magnets / O. Ciftja, M. Luban, M. Auslender, J. H. Luscombe. // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 60, №14. – pp. 10122–10133.
169. Upper critical field, Hall effect and magnetoresistance in the iron-based layered superconductor  $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1-\delta}$  / [X. Zhu, H. Yang, L. Fang et al.]. // *Superconductor Science and Technology*. – 2008. – Vol. 21, №10. – P. 105001.
170. Single crystal growth and characterization of tetragonal  $\text{FeSe}_{1-x}$  superconductors / [D. Chareev, E. Osadchii, T. Kuzmicheva et al.]. // *CrystEngComm*. – 2013. – Vol. 15, №10. – pp. 1989–1993.
171. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity / A. Subedi, L. Zhang, D. J. Singh, M.-H. Du // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78, №13. – P. 134514.
172. Singh D. J. Density Functional Study of  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ : A Low Carrier Density Superconductor Near Itinerant Magnetism / D. J. Singh, M.-H. Du // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 100, №23. – P. 237003.
173. Chubukov A. Pairing Mechanism in Fe-Based Superconductors / Andrey Chubukov // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. – 2012. – Vol. 3. – pp. 57–92.
174. Herath J. Effects of impurities on Andreev reflection in an N-S bilayer / J. Herath, D. Rainer // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. – 1989. – Vol. 161, №2. – pp. 209–218.
175. Кадигробов А. М. Многократное рассеяние электрона на примеси и границе нормальный металл-сверхпроводник. Отрицательная

- дифференциальная проводимость N-S-N –системы / А. М. Кадигробов // Физика низких температур. – 1993. – Т. 19, №8. – С. 943–945.
176. DeGennes P. G. Superconductivity of Metals and Alloys / P. G. DeGennes. – New York : Benjamin, 1966. – 274 p.
177. Temperature dependence of lower critical field  $H_{c1}(T)$  shows nodeless superconductivity in FeSe / [M. Abdel-Hafiez, J. Ge, A. N. Vasiliev et al.]. // Physical Review B. – 2013. – Vol. 88, №17. – P. 174512.
178. Camley R. E. Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling / R. E. Camley, J. Barnas // Physical Review Letters. – 1989. – Vol. 63, №6. – pp. 664—667.
179. Magnetoresistance and Hall effect in a disordered two-dimensional electron gas / B. L. Altshuler, D. Khmel'nitzkii, A. I. Larkin, P. A. Lee. // Physical Review B. – 1980. – Vol. 22, №11. – pp. 5142–5153.
180. Fal'ko V. I. Andreev reflections and magnetoresistance in ferromagnet-superconductor mesoscopic structures / V. I. Fal'ko, C. J. Lambert, A. F. Volkov. // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 1999. – Vol. 69, №7. – pp. 532–538.
181. Chiang Yu. N. Magnetoresistive oscillations in a doubly connected SFS interferometer with a ferromagnetic segment longer than the thermal coherence length / Yu. N. Chiang, O. G. Shevchenko // Low Temperature Physics. – 2007. – Vol. 33, №12. – pp. 1033–1037.
182. Chiang (Tszyan) Y. N. Electronic Transport in an NS System with a Pure Normal Channel - Coherent and Spin-Dependent Effects / Yu. N. Chiang (Tszyan) // Superconductivity. Theory and Applications / edited by Adir Moysés Luiz. – Croatia: InTech, 2011. – pp. 99–128 (Chapter 6).
183. Magnetic phase diagram of  $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  single crystals / [T. Wu, G. Wu, H. Chen et al.]. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – Vol. 321, №23. – pp. 3870–3874.

184. Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  / I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, M.-H. Du // *Physical Review Letters*. – 2008. — Vol. 101, №5. – P. 057003.

185. Kondo J. Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys / J. Kondo // *Progress of Theoretical Physics*. – 1964. – Vol. 32, №1. – pp. 37–49.