

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б.І. Веркіна**

БУХАНЬКО Федір Миколайович



УДК 538.945

**ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В НИЗЬКОВИМІРНИХ ЕЛЕКТРОННИХ І
СПІНОВИХ СИСТЕМАХ З КОНКУРУЮЧИМИ ПАРАМЕТРАМИ ПОРЯДКУ**

01.04.07- фізика твердого тіла

Автореферат
на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Харків — 2020

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Донецькому фізико-технічному інституті імені О.О. Галкіна НАН України (м. Київ).

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук,
член-кореспондент НАН України, професор
Ямпольський Валерій Олександрович,
Інститут радіофізики і електроніки
імені О.Я. Усикова НАН України (м. Харків),
головний науковий співробітник

доктор фізико-математичних наук, професор
Цзян Юрій Миколайович
Фізико-технічний інститут низьких температур
імені Б.І. Веркіна НАН України (м. Харків),
провідний науковий співробітник відділу
транспортних властивостей провідникових
та надпровідникових систем

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Сухарева Тетяна Віталіївна
Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства
та технологій Національного наукового центру
«Харківський фізико-технічний інститут» НАН України
(м. Харків), старший науковий співробітник відділу
чистих металів, матеріалознавства та технологій

Захист відбудеться «31» березня 2020 року о 15:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03 при Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

Автореферат розіслано «02» лютого 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.03
кандидат фізико-математичних наук



Юзефович О.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми досліджень. Відомо, що змішаний основний стан електронних і магнітних структур з сильною взаємодією, в якому одночасно існують кілька конкуруючих параметрів порядку - орбітальний, електронний та спіновий, нестійкий до всякого роду зовнішніх впливів. Ця нестійкість призводить до електронних і магнітних фазових перетворень, індукованих як сильними, так і слабкими зовнішніми впливами: змінами складу досліджуваних зразків, їх температури, зовнішнього тиску та зовнішніх полів. Фазові діаграми матеріалів з такою нестійкістю різноманітні, відрізняються складністю і викликають великий інтерес як серед теоретиків, так і експериментаторів, що працюють в галузі фізики твердого тіла. Можливість встановлення класичного дальнього магнітного порядку в низьковимірних магнетиках значно обмежена через сильні флуктуації магнітного параметра порядку, тому в таких системах стає можливим експериментально спостерігати безліч неklasичних квантових кооперативних ефектів, серед яких варто відзначити надпровідність, хвилі спінової і зарядової щільності, бозе-ейнштейнівську конденсацію, спін-рідинний магнітний стан. Квазіодномірні системи вивчені до теперішнього часу досить детально експериментально і теоретично, тоді як двовимірні і квазідвовимірні магнетики вивчені значно гірше.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертаційної роботи відповідає основним науковим напрямкам досліджень Донецького фізико-технічного інституту імені О. О. Галкіна НАН України (м. Київ). Основу дисертації складають результати, отримані при виконанні наступних бюджетних тем та конкурсних проектів НАН України: "Исследование особенностей энергетического спектра и электронной структуры металлов, металлоксидов, интерметаллоидов с помощью электромагнитных возбуждений", 1992-1993 рр., № держреєстрації 0193U039773; "Исследование особенностей энергетического спектра и электронной структуры металлов, металлоксидов, интерметаллоидов с помощью электромагнитных возбуждений", 1994-1995 рр., № держреєстрації 0194U045353; "Микроволновая диэлектрическая проницаемость соединений 1-2-3 с дефицитом кислорода", 1992-1994 рр., № держреєстрації 0294U001012; "Исследование природы поглощения и проникновения электромагнитных волн в ВТСП", 1994-1995 рр., № держреєстрації 0195U026157; "Релаксационные и распадные явления в металлооксидах, металлических и микрокристаллических материалах", 1994-1997 рр., № держреєстрації 0194U021975; "Релаксация, структурные и фазовые превращения в сильнонеравновесных твердотельных агрегатах", 1997-2000 рр., № держреєстрації 0197U008904; "Еволюція структур мезорівня і фазові перетворення в металевих і керамічних матеріалах далеких від термодинамічної рівноваги в умовах термомеханічних і електромагнітних впливів", 2000-2003 рр., № держреєстрації 0100U003857; "Спін-спінові та електрон-фононні взаємодії в металоксидних провідниках і діелектриках з перехідними іонами", 2003 - 2006 рр., № держреєстрації 0103U005975; "Формування, еволюція і властивості сильно нерівноважних і неоднорідних металевих і металоксидних наноконкомпозитних систем", 2006 - 2009 рр., № держреєстрації 0106U006936; "Кінетика і механізми

процесів перенесення, упорядкування та фазових переходів в низьковимірних і об'ємних легованих нерівноважних металевих і металоксидних системах", 2009 - 2014 рр., № держреєстрації 0109U004918; "Спінові стани й квазічастинкові збудження в складних системах зі зниженою розмірністю" 2014-2018 рр., № держреєстрації 0114U006064. Результати роботи були частково підтримані грантом в рамках науково-технічного співробітництва в 2001-2003 р.р. між Індією і Україною за проектом "Квантові фазові переходи і транспорт у високотемпературних надпровідниках", 2001-2003 р.р., № держреєстрації 0101U009268.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення механізмів формування і руйнування низьковимірних просторово-модульованих електронних та магнітних структур в сполуках з кількома співіснуючими параметрами порядку (орбітальний, зарядовий і спіновий). Для досягнення поставленої мети в роботі вирішуються наступні завдання:

- дослідження фазових перетворень в купратах $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($R = \text{Y, Dy, Gd}$; $6 < y < 7$);
- дослідження магнетизму вихорових струмів в 2D сітці джозефсонівських слабких зв'язків в надпровідній $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміці;
- дослідження фазових перетворень в системі манганітів $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$);
- дослідження формування та руйнування періодичних квазідвовимірних АФМ структур в манганітах $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm}$; $0 \leq y \leq 1.0$);
- дослідження фазових перетворень в допованих манганітах $\text{R}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($R = \text{Nd, Sm, Gd}$) з майже половинним заповненням зони провідності;
- дослідження структурних, електронних і магнітних фазових перетворень в сітках обірваних валентних зв'язків у відпалених плівках аморфного германію.

Об'єктом дослідження є змішаний основний стан електронних і магнітних структур з сильною взаємодією, в якому одночасно існують кілька конкуруючих параметрів порядку. Цей стан хиткий до всякого роду зовнішніх впливів: змінів складу досліджуваних зразків, їх температури, зовнішнього тиску, зовнішніх полів. Нестійкість основного стану зразків призводить до численних електронних і магнітних фазових перетворень, індукованих як сильними, так і слабкими зовнішніми впливами.

Предметом дослідження є вивчення фізичних властивостей низьковимірних електронних і магнітних структур, в яких сильні флуктуації параметрів порядку призводять до додаткової нестійкості змішаного стану і дуже високої чутливості фізичних властивостей до зовнішніх впливів. Фазові діаграми матеріалів з такою нестійкістю різноманітні, відрізняються складністю і викликають великий інтерес як серед теоретиків, так і експериментаторів.

Методи дослідження. У роботі використовуються результати декількох експериментальних методів дослідження - рентгеноструктурного аналізу, НВЧ поверхневого імпедансу, ЕПР, ас магнітної і діелектричної сприйнятливості, вимірювань намагніченості в постійному і імпульсних магнітних полях.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертації експериментально досліджена еволюція низьковимірних структур з конкуруючими параметрами порядку в широкому інтервалі температур в декількох системах купратів, манганітів і аморфному германії. Вперше:

1) Показано, що структурний фазовий перехід з тетрагональної фази в ромбічну в системах допованих купратів $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, з ростом $y \geq 0.3$ супроводжується електронним переходом діелектрик - метал і появою надпровідності. Порогові особливості НВЧ імпедансу поблизу $y_{\text{dm}} = 6.4$ пояснені формуванням в металевих CuO_2 шарах низьковимірних структур зарядів у вигляді динамічних страйпів, що добре узгоджується з моделями ас провідності двохкомпонентного середовища у вигляді 2D металевих сіток з обірваними зв'язками поблизу переходу діелектрик-метал. Знайдено, що стабілізація періодичної орто-II фази поблизу кисневого індексу $y = 6.5$ призводить до пінінгу страйпів.

2) В мікрохвильовому діапазоні електромагнітних хвиль в зразках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ виявлено фазовий перехід в стан з парамагнітним ефектом Мейснера, топологічний фазовий перехід Костерлітца-Таулесса розв'язання 2D вихорових пар, топологічний фазовий перехід першого роду Костерлітца-Таулесса-Березинського розв'язання електрон-діркових пар, а також резонанс джозефсонівської плазми в стосі надпровідних CuO_2 шарів.

3) Встановлено, що в системі допованих манганітів $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ фазовий перехід діелектрик-метал відбувається з ростом x поблизу критичної концентрації кальцію $x_{c1} \cong 0.15$ внаслідок закривання ян-теллеровської щілини в спектрі носіїв заряду. Згідно побудованої магнітної T - x фазової діаграми, подальше зростання концентрації Са призводить до фазового переходу першого роду з металевого ФМ стану в квазідвовимірну діелектричну АФМ фазу SE -типу поблизу критичної позначки $x_{c2} \cong 0.5$.

4) Виявлено ознаки нестінга електрон-діркових ділянок поверхні Фермі в системах самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; \delta \cong 0.1$) у вигляді піків і вигинів концентраційних залежностей магнітних (температура T_c , намагніченість, коерцитивність) і структурних (параметр a решітки) властивостей від y в псевдокубічній O^* -фазі. Передбачається, що знайдені особливості обумовлені аномальними змінами щільності станів $\rho(E_F)$ і дисперсії електронів поблизу рівня Фермі, сильно пов'язаних з низькоенергетичними оптичними фононами. Побудовані структурні та магнітні T - y фазові діаграми.

5) Знайдено, що в орторомбічній фазі $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ в зразках з $y = 0.9$ і 1.0 при температурах $T < 12$ К співіснують модульовані АФМ стани A - і E - типу, подібні синусоїдальній і спіральній структурам спінів Mn, досліджених раніше в RMnO_3 мультіферойках. Магнітні T - H фазові діаграми цих зразків характерні для квазідвовимірного АФМ з дуже малою (нульовою) магнітною анізотропією в ab -площинах. У зразках системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з $y \geq 0.8$ виявлені ознаки плавлення модульованих АФМ структур A - і SE -типу у вигляді аномального падіння критичної температури переходу в фрустрований АФМ стан і падіння намагніченості до нуля з ростом y . Виявлено ознаки співіснування квантової спінової, електрон-діркової рідин і локальної надпровідності при температурах нижче 60 К в зразках з $y > 0.8$.

6) В системі $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ для $y = 0.5$ виявлено існування зигзагоподібної АФМ структури SE -типу с температурою впорядкування спінів $T_N = 48.5$ К, співіснуючої при $T < T_N$ з невпорядкованою фазою типу квантової фази Гріффітса. При подальшому зростанні концентрації гадолінію, відбувається

фрустрація зигзагоподібної АФМ структури CE -типу, що призводить до появи в $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ незвичайної неупорядкованої магнітної фази типу безщільової квантової спінової рідини. Побудовані магнітні $T - H$ фазові діаграми.

7) Виявлено феромагнітне впорядкування спінів обірваних валентних зв'язків Ge з критичною температурою $T_c \approx 150$ К в плівках a - Ge , відпалених при температурах ~ 70 °С. Причинами ФМ упорядкування неспарених спінів є їх висока густина і мала величина кореляції електронів, локалізованих на обірваних зв'язках.

Практична цінність роботи. У дисертаційній роботі було виявлено високу чутливість купратів і манганітів до змін складу зразків і зовнішніх впливів. Особливо сильно це проявляється на межах розподілу фаз з конкуруючими параметрами порядку. Фазові перетворення досить часто супроводжуються появою "гігантських" електронних і магнітних флуктуацій, що призводить до метастабільності фізичних властивостей досліджених в даній роботі матеріалів і отже можливості легко управляти ними за допомогою зовнішніх впливів. У зв'язку з цим представляється перспективним практичне застосування деяких незвичайних властивостей виявлених в даній роботі при виготовленні різного роду сенсорів і елементів пам'яті в промисловій електроніці.

Особистий внесок здобувача. За темою дисертації опубліковано 22 статті. 10 з них [1, 6, 7, 9, 10, 16, 17, 18, 19, 21] без співавторів. Основні результати цих робіт отримані особисто автором. В роботі [2] автором методом ЕПР встановлено існування двох типів 2D сіток обірваних валентних зв'язків a - Ge на поверхнях мікропор і мікрокристалітів, що виникають в процесі кристалізації плівок аморфного германію, викликаним їх відпалом. Побудована залежність спінової густини обірваних зв'язків поблизу E_F від температури відпалу. У роботах [3, 4, 5, 11] автору належить розробка безконтактної методики вимірювань електронних і магнітних властивостей $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ кераміки в НВЧ діапазоні електромагнітних хвиль, проведення вимірювань НВЧ електронних і магнітних властивостей при 300 К на трьох серіях зразків, а також інтерпретація отриманих експериментальних результатів. В роботі [8] автору належить розробка безконтактної методики вимірювання температурних залежностей дійсної та уявної компонент НВЧ імпедансу зразків ВТНП кераміки з високою роздільною здатністю по температурі. На кількох зразках $Y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки ним проведені вимірювання НВЧ імпедансу в широкому діапазоні температур і напруженостей dc і НВЧ магнітних полів, а також проведена інтерпретація отриманих експериментальних результатів. В роботі [12] автору належить постановка задачі, аналіз і інтерпретація отриманих експериментальних результатів, побудова $T - x$ структурних і магнітних фазових діаграм. У роботах [13, 14] автору належить постановка задачі та участь в інтерпретації експериментальних результатів. Особисто автору належить ініціатива проведення досліджень в цьому напрямку, результати яких були опубліковані раніше в збірниках праць декількох міжнародних конференцій і були використані в роботах [13, 14]. Пізніше проблема впливу локальних деформацій і змін симетрії кристалічної решітки на електронні та магнітні властивості систем $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ була детально досліджена автором в роботах [17, 19, 21, 22]. У роботах [15, 16, 18,

20] автору належить постановка задачі, аналіз і інтерпретація експериментальних результатів.

Апробація роботи. Результати дисертаційної роботи доповідалися на наступних міжнародних конференціях: The International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors (Satellite conference to LT 22,1999, Stockholm, Sweden); The Symposium on Micro- and Nanocryogenics (Satellite conference to LT22,1999, Jyvaskyla, Finland); The International Conference on Electron Transport in Mesoscopic Systems (Satellite conference to LT 22,1999, Goteborg, Sweden); The 44th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials (1999, San Jose, California, USA); The International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors (2000, Houston, Texas, USA); The 18th General Conference of the Condensed Matter Division (2000, Montreux, Switzerland); EMSA 2000 Third European Conference on Magnetic Sensors and Actuators (2000, Dresden, Germany); Third International Conference on New Theories, Discoveries, and Applications of Superconductors and Related Materials (2001, Honolulu, Hawaii, USA); Joint European Magnetic Symposia JEMS`01 (2001, Grenoble, France); International Symposium on Artificial and Natural Nanostructures MgB_2 and Related System (2001, Rome, Italy); The 2002 International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors (2002, Hsinchu, Taiwan, R.O.C); The 23 rd International Conference on Low Temperature Physics (2002, Hiroshima, Japan); The 3rd International Conference on Magnetic and Superconducting Materials MSM03 (2003, Monastir, Tunisia); The 16th Soft Magnetic Materials Conference SMM16 2003, Dusseldorf, Germany); The 49th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (2004, Jacksonville, Florida, USA); 50th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, MMM-2005 (2005, San Jose, CA, USA); The 15th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (2006, Krakow, Poland); The Twelfth International Conference on High Pressure Semiconductor Physics" (2006, Barcelona, Spain); The International Symposium on Magnetism" (2006, Japan); 44th EHPRG International Conference (2006, Prague, Czech Republic).

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладені в 100 друкованих роботах, які включають 22 журнальні статті в провідних вітчизняних та іноземних журналах, два препринта, 16 статей в збірниках праць міжнародних конференцій і 60 публікацій тез доповідей в матеріалах міжнародних наукових конференцій. Перелік публікацій наведено в кінці розділу "Висновки".

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків і списку використаних джерел. Робота викладена на 328 сторінках, містить 76 малюнків. Бібліографічний список включає 265 літературних джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

В анотації представлено основні результати роботи, зазначено їхню наукову новизну та практичне значення, наведено ключові слова, список основних публікацій.

У вступі обґрунтовується актуальність теми дослідження, вказані мета і завдання роботи, сформульована наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, наводяться основні положення дисертації, які виносяться на захист.

У першому розділі експериментально досліджені залежності параметрів решітки, температури переходу в надпровідний стан, надвисокочастотної (НВЧ) діелектричної проникності і спектрів ЕПР від кисневого індексу $y = 6 + x$ в ВТНП купратах при 300 К. Встановлено тісний зв'язок між появою високотемпературної надпровідності (ВТНП) в купратах $(RE)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ ($RE=Y, Dy, Gd; 0 \leq x \leq 1$) та змінами структурних, електронних і магнітних властивостей поблизу критичної позначки концентрації $x_{dm} \cong 0.4$ електронного фазового переходу I-роду типу моттівського переходу діелектрик – метал (рис. 1а, 1б). При критичних значеннях $y \cong 6.3, 6.45$ і 6.65 спостерігалися різкі зміни властивостей, пов'язані з утворенням впорядкованих структур кисню в CuO_x шарах. Розглянуто мікроскопічні моделі структурних, електронних і магнітних фазових перетворень в системі $YBa_2Cu_3O_y$, викликаних інтеркаляцією кисню в CuO_x шари, яка призводила до зростання концентрації вільних дірок в CuO_2 шарах. Було проведено комплексне дослідження впливу вмісту кисню в зразку на структурні, провідні та магнітні властивості декількох серій зразків ітрієвої і диспрозієвої

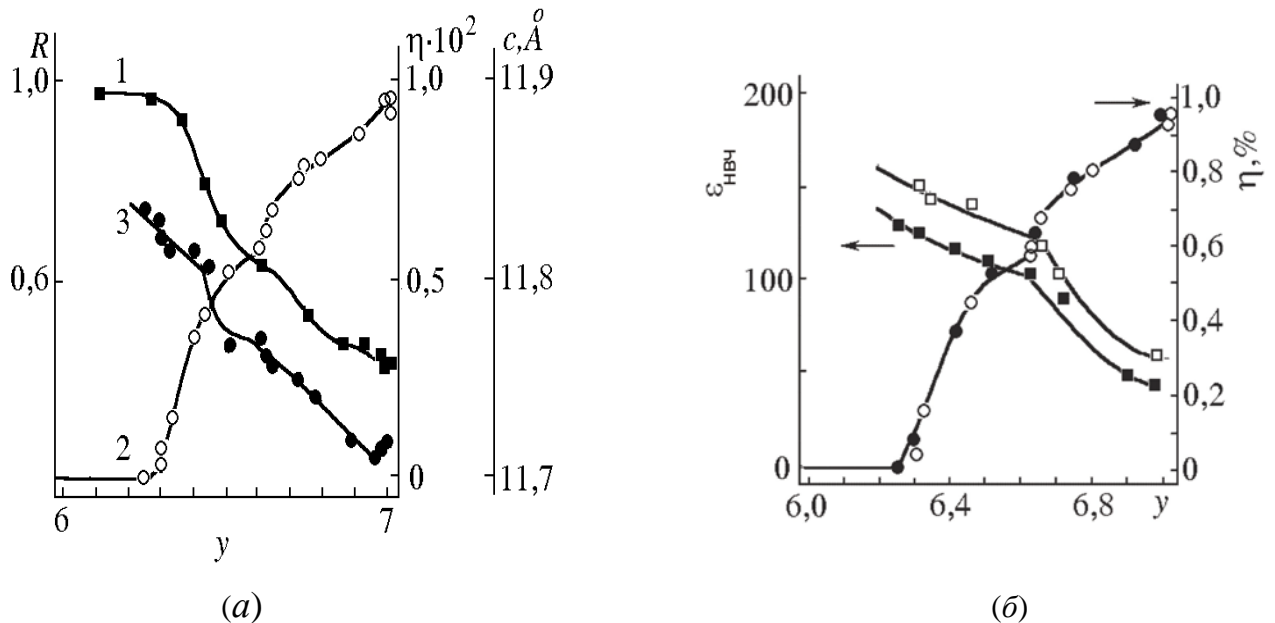


Рис.1.(а) - Залежності мікрохвильового опору $R(1)$, параметра ромбічних спотворень $\eta(2)$, параметра решітки $c(3)$ від кисневого індексу з'єднань $YBa_2Cu_3O_y$. (б) - Залежності діелектричної проникності $\epsilon_{HВЧ}$ і параметра ромбічних спотворень η від кисневого індексу y в двох партіях зразків $YBa_2Cu_3O_y$.

керамік. Згідно з отриманими при 300 К за допомогою дифракції рентгенівських променів залежностям параметра ромбічних спотворень $\eta = (b-a)/(b+a)$ від дефіциту кисню, ромбічні спотворення кристалічної решітки в загартованих після відпалу зразках існували аж до рекордно малої концентрації інтеркальованого в CuO_x шари кисню, що відповідає індексу $y \cong 6.3$ (рис. 1а). Зникнення НП стану в зразках з індексом, близьким до критичного значення $y_{c1} = 6.4$, супроводжувалося різким збільшенням параметра c кристалічної решітки при збереженні плавності змін ромбічних спотворень. Було отримано, що з ростом дефіциту кисню мікрохвильовий опір і діелектрична проникність з'єднань 1-2-3 при 300 К збільшується немонотонно

(рис. 1а, 1б). Залежність дійсної частини поверхневого імпедансу зразків ітрієвої і диспрозієвої керамік від кисневого індексу знята на частоті 9.2 ГГц модульована по кисневому індексу і має вигляд драбини, сходинки якої відповідають областям стабілізації тетрагональної, орто-I і орто-II структурних фаз. Пороги відповідають областям концентраційних фазових переходів при критичних індексах $y_{c1} = y_{dm} \cong 6.4$ и $y_{c2} \cong 6.7$.

Виявлені сингулярності мікрохвильового опору (рис.2а), структурних параметрів і парамагнітної сприйнятливості в зразках з кисневим індексом, близьким до критичного значення $y_{c3} \cong 6.98$. Виявлена сильна частотна залежність поверхневого імпедансу тонкого диска ітрієвої кераміки з кисневим індексом $y_{c3} \cong 6,98$, поміщеного в пучність H_{011} циліндричного резонатора (рис. 2б). Різка дисперсія мікрохвильового опору диска у вузькому інтервалі частот 9 - 12 ГГц має релаксаційний характер, аналогічний високочастотному відгуку при резонансному збудженні в зразку згасаючої хвилі зарядової (спінової) густини (ХЗГ). Можна припустити, що вузький пік і злам $R(f)$ в околиці 10 ГГц відповідають інтерференції когерентних мод коливань двох ХЗГ з близькими частотами, але різним напрямом хвильового вектора, індукованих в зразку зовнішнім мікрохвильовим електромагнітним полем. Даний результат є прямим підтвердженням існування в CuO_2 шарах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,98}$ низькочастотних 2D флуктуацій зарядів і спінів при 300К.

Отриманий в роботі пороговий характер концентраційних залежностей мікрохвильового опору $R(x) = [\omega\mu_0 / 2\sigma(x)]^{1/2}$ в $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ кераміці поблизу критичної позначки $x_{dm} \cong 0.4$ якісно узгоджується з теоретичною ступеневою залежністю ефективної провідності неоднорідного середовища в змінному полі поблизу порогу протікання. Це є одним із серйозних свідоцтв на користь наявності самоорганізованого неоднорідного розподілу вільних дірок в CuO_2 шарах і відповідно формування квазидвовимірної сітки флуктуючих страйпів в цих з'єднаннях з ростом концентрації вільних дірок. Передбачається, що поява характерного плато в концентраційних залежностях мікрохвильового опору $R(x)$, критичної температури переходу в надпровідний стан $T_c(x)$, параметрів кристалічної решітки поблизу $x \approx 0.5$ в $(\text{Y, Dy})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ викликано появою статичних страйпів. Це відбувається в результаті пінінга страйп-подібної структури делокалізованих носіїв заряду метастабільною орто-II надструктурою кристалічної решітки, що приводить до часткової локалізації флуктуючих зарядів у вигляді сегментів статичної хвилі зарядової густини. Стабілізація орторомбічної О-II фази з подвоєним періодом кристалічної решітки супроводжується появою плато поблизу $x \approx 0.5$ в концентраційних залежностях $T_c(x)$, мікрохвильового опору $R(x)$ (рис. 1а), діелектричної проникності $\varepsilon(x)$ (рис. 1б), і магнітної сприйнятливості $\chi''(x)$, а також граткових параметрів $c(x)$ і $\eta(x)$ (рис. 1а). Передбачається, що ці сингулярності концентраційних залежностей електронних, магнітних і структурних властивостей тісно пов'язані з існуванням в зразках $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ для значень $x > x_{dm} \cong 0,4$ самоорганізованих динамічних 1D наноструктур в CuO_2 шарах, які пінінуються орто-II надструктурою. У системах $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($\text{RE} = \text{Y, Dy, Gd}$) виявлений різкий мінімум концентраційних залежностей $R(x) \sim \text{const } n^{-1/2}$ мікрохвильового

опору поблизу $x_{\text{opt}} \cong 0.9$, який можна віднести до існування пікової сингулярності Ван-Хова функції щільності станів вільних носіїв на плоских ділянках поверхні Фермі цих сполук. Згідно з моделлю фрустрованого поділу фаз зарядів і спінів, поява плоских ділянок на поверхні Фермі може бути викликана пінінгом динамічних страйпів зарядженими дефектами. Пінінг динамічних страйпів може супроводжуватися або повної локалізацією (захопленням) частини дірок які входять в сітку 1D наноструктур зарядів в CuO_2 шарах, або тільки різким зниженням (пом'якшенням) частоти флуктуацій плазми вільних носіїв в CuO_2 шарах і відповідно

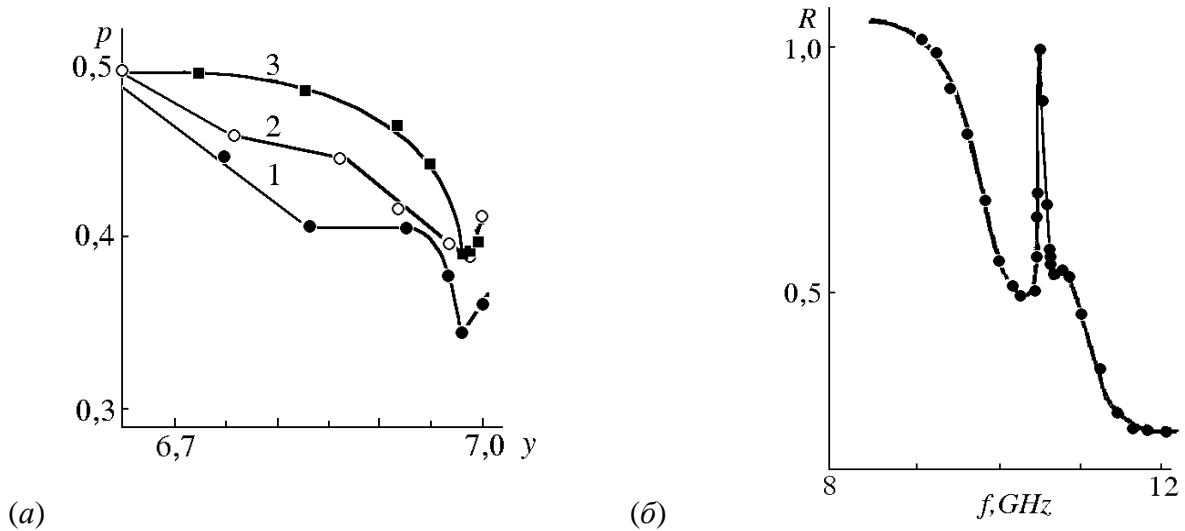


Рис. 2. (а) - Пікова особливість Ван-Хова в залежностях коефіцієнта відображення тонких дисків з ітрієвої (1), диспрозієвої (2) і гадолінієвої (3) керамік від кисневого індексу поблизу значення $y \approx 6.9$. (б) - Частотна залежність мікрохвильового опору тонкого диска з $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.98}$, в пучності моди H_{011} циліндричного резонатора при 300 К.

пов'язаних з ними флуктуацій магнітних моментів. Центрами пінінга можуть бути кисневі вакансії випадково розташовані в CuO_2 шарах або на межі доменів двійникування.

В діелектричній фазі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при 300 К спостерігався "ромбічний" спектр ЕПР з $g_1 \cong 2.047$, $g_2 \cong 2.089$, $g_3 \cong 2.232$, тоді як в металевій фазі сигнал ЕПР поглинання трансформується в "аксіальний" спектр з $g_1 \cong 2.047$, $g_3 \cong 2.190$. Передбачається, що спостережений сигнал ЕПР викликаний не "жорсткими" центрами типу іонів Cu^{2+} , а комплексами $\text{Cu}^+ - \text{O}^-$, тобто дірками, локалізованими на розширених $d - p$ гібридизованих орбіталях, що утворюються в дефектних позиціях CuO_x ланцюжків при їх фрагментації. При переході діелектрик - метал поблизу y_{dm} іони Cu^{2+} в CuO_x ланцюжках поставляють вільні дірки в CuO_2 шари. При цьому очікується зменшення валентності деякої частини іонів міді в $\text{Cu}-\text{O}$ ланцюжках до Cu^+ і відповідно зміна магнітних властивостей $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. У металевій фазі диспрозієвої кераміки сигнал ЕПР відсутній. При переході в діелектричну фазу для значень $y < y_{\text{dm}}$ з'являється інтенсивний сигнал магнітного резонансу, що складається з відносно широкої симетричної лінії поглинання з фактором $g \cong 2,06$ і двох вузьких

асиметричних ліній з $g_1 \cong 2,05$ і $g_2 \cong 2,24$. Зі збільшенням дефіциту кисню інтегральна інтенсивність і ширина симетричної лінії збільшуються, тоді як дублет з вузьких ліній зникає. У деяких зразках $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ для значень $y < y_{\text{dm}}$ спостерігалася інтенсивна широка асиметрична лінія з фактором $g \cong 2,25$, яка супроводжувалася дублетом вузьких ліній з факторами $g_1 \cong 2,10$ і $g_2 \cong 2,27$, які характерні для спектра ЕПР триплетного стану зі спіном $S = 1$ для зразків у вигляді порошків. Передбачається, що спектр ЕПР в $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ відповідає локалізованим екситонним комплексам типу $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^-$, які розпадаються при переході з діелектричної фази в металеву.

Другий розділ присвячений дослідженню магнетизму вихорових струмів в 2D сітці джозефсонівських слабких зв'язків надпровідної $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки. Вперше був виявлений і досліджений парамагнітний ефект Мейснера (РМЕ) в НВЧ діапазоні вимірювань комплексного імпедансу $Z(T)$ зразків у вигляді тонких дисків НП кераміки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$. Раніше багатьма авторами при вивченні діамагнітного відгуку в надпровідних зразках Ba-Sr-Ca-Cu-O кераміки було виявлено в слабких постійних магнітних полях < 1 Е незвичайне явище - співіснування нижче T_c надпровідності і спонтанного орбітального парамагнетизму. У даній роботі були виміряні температурні залежності активної та реактивної компонент комплексного поверхневого імпедансу на частоті 9.2 ГГц в нульовому зовнішньому магнітному полі поблизу критичної температури $T_c \cong 91$ К переходу в НП стан декількох зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки. У нормальній фазі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ поведінка реактивної компоненти імпедансу $X(T)$ збігається зі змінами активних втрат $R(T)$: спостерігається лінійне зменшення реактансу з пониженням температури, відсутність температурного гістерезиса і додаткових особливостей кривих $X(T)$. В інтервалі температур $T_c < T < T_{c0}$ у всіх зразках спостерігалася різке падіння реактансу на 50 - 70% своєї величини в нормальному стані, викликане мейснеровським виштовхуванням НВЧ магнітного потоку з надпровідних дисків.

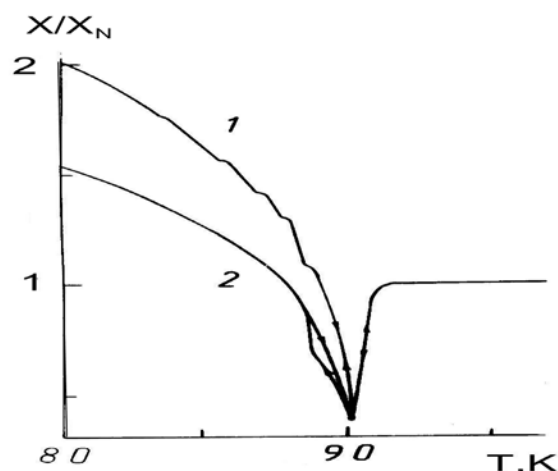


Рис.3. - Аномалія температурної залежності реактивної компоненти $X(T)$ при температурах нижче $T_c = 90$ К в магнітному полі h ,: 1-0.1 Е; 2- 0.3 Е.

При температурах трохи нижче 90 К, замість очікуваного уповільнення зростання діамагнетизму і виходу кривих $X(T)$ на плато, нами виявлено майже лінійне

зростання реактансу, який швидко сповільнювався в міру зниження температури (рис.3). В результаті аномального збільшення дійсної частини імпедансу поблизу T_c формується гострий мінімум температурної залежності $X(T)$, аналогічний мінімуму діаманітної сприйнятливості, яка реєструється в ВТНП зразках зі спонтанним орбітальним парамагнетизмом. Поблизу 88 К реактанс має величину, відповідну нормальному стану зразка і продовжує рости зі зниженням температури до 77 К, досягаючи в різних зразках 120-200% своєї величини в нормальному стані. Величина позитивної добавки в реактанс була зворотно пропорційна напруженості h вимірюваного НВЧ поля. Збільшення швидкості зміни температури до 5 град/хв призводило до збільшення глибини і ширини мінімуму, а також його зміщення на кілька градусів в сторону більш низьких температур. З ростом напруженості dc магнітного поля H ширина резонансopodobного мінімуму уявної частини імпедансу зростає, а його глибина падає, що також узгоджується з моделлю фрустрації сітки джозефсонівських контактів у постійному магнітному полі. Слід особливо відзначити, що на частоті 20 МГц аномального росту парамагнетизму при температурах нижче T_c не спостерігалось, що узгоджується з результатами попередніх робіт. Виявлено аномалію температурної залежності НВЧ магнітної проникливості $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки що якісно узгоджується з поведінкою dc магнітної сприйнятливості в BSCCO кераміці з парамагнітним ефектом Мейснера. Згідно розглянутим моделям РМЕ, проникнення мікрохвильового магнітного потоку в надпровідний зразок здійснюється у вигляді гіпервихорів, пінінгованих при температурах нижче T_c на джозефсонівських π - контактах. Аномальний НП стан і спонтанні вихори можуть виникати в порах, міжгранульному середовищі.

В роботі також було досліджено методом мікрохвильового імпедансу добре відомий в літературі топологічний фазовий перехід розв'язання 2D вихорових пар Костерлітца-Таулесса (КТ). Відповідно до теорії Костерлітца-Таулесса, двовимірна надплинна рідина при низьких температурах заповнена системою пов'язаних логарифмічною взаємодією пар вихор-антивихор. При досить високій температурі деяка частина вихорових пар дисоціює, при цьому надплинність двовимірної рідини руйнується. Нельсон і Костерлітц показали, що розв'язання 2D вихорових пар супроводжується універсальним стрибком густини надплинності $\rho_s^{2D}(T)$ до нуля поблизу критичної температури T_{KT} . Величина стрибка пов'язана з критичним показником $\eta(T)$, який визначає ступеневий закон загасання кореляцій між вихорами поблизу критичної температури T_{KT} . У даній роботі проводився запис залежностей комплексного імпедансу $Z(T)$ зразків $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки на частоті 9 ГГц від температури поблизу $T_c \cong 91$ К з високою роздільною здатністю $\sim 10^{-2}$ К на модифікованому ЕПР радіоспектрометрі, в якому замість модуляції постійного магнітного поля здійснювалася амплітудна модуляція НВЧ поля з частотою 30 Гц. При повільному охолодженні надпровідних дисків, виготовлених з крупнозернистої $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки, в НВЧ полі $h \geq 0.3$ Е був виявлений стрибок мікрохвильового реактансу і вузький пік додаткового НВЧ поглинання (рис. 4) поблизу критичної температури $T_{KT} \cong (88 - 89)$ К, які були відсутні в температурних залежностях поверхневого імпедансу при нагріванні зразків. З ростом напруженості H і ослабленням НВЧ поля ефект зникав. У роботі докладно розглянуто механізм

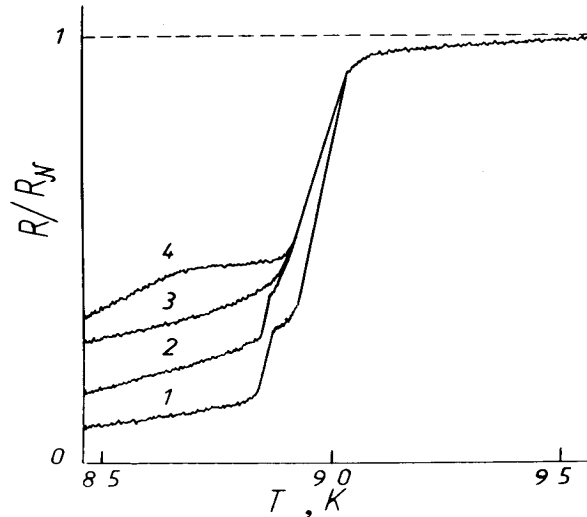


Рис. 4. - Температурні залежності активної компоненти НВЧ імпедансу $R(T)$ при охолодженні зразка в магнітному полі H , кЕ: 1-0, 2-1, 3-2, 4-3.5.

формування сингулярностей мікрохвильового імпедансу $Z(T)$ у вигляді піку додаткового НВЧ поглинання $R(T)$ і стрибка реактивної компоненти мікрохвильового імпедансу $X(T)$ при температурах нижче $T_c \cong 91$ К, які свідчать про існування в досліджених зразках $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки поблизу критичної температури $T_{KT} = 88$ К топологічного фазового переходу типу Костерлітца-Таулесса. Цей результат свідчить про те, що в досліджених зразках ітрієвої кераміки надпровідні CuO_2 шари ефективно розв'язані, що добре узгоджується з теоретичними передбаченнями і експериментальними результатами інших авторів. Передбачається, що обидва явища викликані універсальним стрибком Нельсона-Костерлітца густини $\rho_s^{2D}(T)$ квазидвовимірної надплинної компоненти обумовленим появою в надпровідних CuO_2 шарах при температурах вище 88 К плазми двовимірних вихорів. Виявлено температурний гістерезис поблизу T_{KT} , що характерно для фазових переходів першого роду. Передбачається, що цей результат пов'язаний з високою густиною досліджуваних на НВЧ діпольних пар вихор-антивихор, при якій звичайна КТ теорія не застосовується. З ростом напруженості зовнішнього поля відбувається "розмазування" і зникнення сингулярностей імпедансу поблизу T_{KT} , що пов'язано, мабуть, з індукованим зовнішнім полем розв'язуванням діпольних пар вихор-антивихор.

Раніше, резонансне мікрохвильове поглинання, пов'язане зі збудженням джозефсонівських плазмових коливань (ДПК) між надпровідними CuO_2 шарами, було відкрито в монокристалах $BSCCO$. Якщо в низькотемпературному джозефсонівському контакті коливання плазми укладені в діелектричному прошарку між двома об'ємними надпровідниками, то в $BSCCO$ шари CuO_2 занадто тонкі, щоб повністю екранувати ДПК. Це призводить до того, що ДПК відповідають коливанням заряду в багатьох діелектричних прошарках одночасно, тобто відповідають колективним коливанням фази багатьох CuO_2 шарів уздовж c -осі з частотою $\omega_J = (8\pi^2 c d j_c / \epsilon_0 \Phi_0)^{1/2}$, де j_c - густина критичного струму уздовж c -осі, d - довжина елементарної комірки уздовж c -осі. Так як в зовнішньому полі $\omega_J \propto (HT)^{1/2}$,

то зміни температури T і магнітного поля H при постійній частоті вимірювань можуть бути використані для виявлення генерації ДПК в періодичній структурі надпровідних CuO_2 шарів. Такі експерименти вперше здійснені в даній роботі в декількох зразках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки на відносно низькій частоті 9 ГГц. Було отримано, що в нульовому зовнішньому магнітному полі поблизу 88-89 К здійснюється КТ фазовий перехід, який розмазується і зникає з ростом напруженості зовнішнього магнітного поля. Це означає, що надпровідні CuO_2 шари в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміці ефективно розв'язані і частота ДПК може бути дуже низькою. Це підтвердилося експериментально: зі зростанням напруженості зовнішнього поля спочатку спостерігалось збільшення поглинання при температурах нижче T_c , яке призвело потім до появи широкого піку $R(T)$ поблизу 87 К в зовнішньому магнітному полі $H = 3,5$ кЕ (рис. 4). Передбачається, що широкий пік резонансного НВЧ поглинання поблизу 85 К, індукований на частоті 9 ГГц відносно слабким dc магнітним полем, відповідає генерації сильно загасаючої моди ДПК в періодичній структурі CuO_2 шарів.

Квантові ефекти в гранульованих надпровідниках з малим розміром гранул можуть істотно впливати на температуру і характер переходу зразка в надпровідний стан. У ряді робіт було показано, що ці ефекти необхідно брати до уваги в тих випадках, коли характерна енергія квантових флуктуацій заряду $E_C = (2e)^2 / C$ (де C – ємність межі) на межах між гранулами зрівнюється з характерною енергією джозефсонівської взаємодії між гранулами E_J або перевищує її. В цьому випадку, флуктуації заряду руйнують фазову когерентність в зразку і призводять до ефекту зворотнього фазового переходу першого роду з когерентної надпровідної фази в низькотемпературну нормальну фазу, або до фазового переходу надпровідник-діелектрик. Найбільш яскраво ефект проявляється в плоских (2D) побудовах джозефсонівських мікроконтактів складених з надпровідних острівців. Якщо ємність C між острівцями більше ємності C_0 острівців, то кулонівська взаємодія двох зарядів \pm розташованих на відстані r характеризується потенційною енергією $U(r) = (2 E_C / \pi) \ln r$. Це означає, що 2D побудова з джозефсонівських мікроконтактів є фізичною реалізацією 2D кулонівського газу, для якого є характерним фазовий перехід Костерлітца-Таулесса-Березинського розв'язання заряду. У межі $E_J = E_C$ в низькотемпературній діелектричній фазі заряди на джозефсонівських контактах пов'язані в діполі, тоді як в високотемпературній фазі в зразку реалізується кінцева провідність. При $E_C \cong E_J$ в системі джозефсонівських мікроконтактів можуть співіснувати переходи в діелектричній і надпровідний стан, які залежать від зовнішніх полів. У даній роботі вперше методом НВЧ імпедансу встановлено, що квантові флуктуації заряду на міжгранульних (доменних) межах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки призводять до руйнування "глобальної" когерентності параметра порядку в об'ємному зразку. В експерименті квантові флуктуації заряду проявилися в появі гігантського гістерезису в температурних залежностях НВЧ імпедансу $R(T)$ при фазовому переході в надпровідний стан і "діелектричній" поведінці $R(T)$ поблизу T_c в відпалених в області низьких температур зразках. Згідно виміряним в даній роботі температурним залежностям $R(T)$, в окремих зразках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки реалізується метастабільний стан сітки джозефсонівських контактів з енергією

зв'язку $E_J = E_C$. Фазовий перехід в НП стан перестає бути безперервним, знижується по температурі, має сильний гістерезис з шириною $\Delta T = 6 - 7$ К, що залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля.

У третьому розділі дисертації розглянуто еволюцію орбітального, зарядового і магнітного порядку в системі манганітів $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), яка індукована зростанням концентрації x кальцію. Початкове з'єднання $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ має відносно слабе колективне ян-теллерівське (КЕЯТ) спотворення елементарної комірки $|(c/\sqrt{2}:a - 1)| \cong 0,01$, що є наслідком самодопування зразків $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ з низьким рівнем легування кальцієм. Згідно з результатами вимірювань параметрів кристалічної решітки при 300 К і температурних залежностей ас магнітної сприйнятливості,

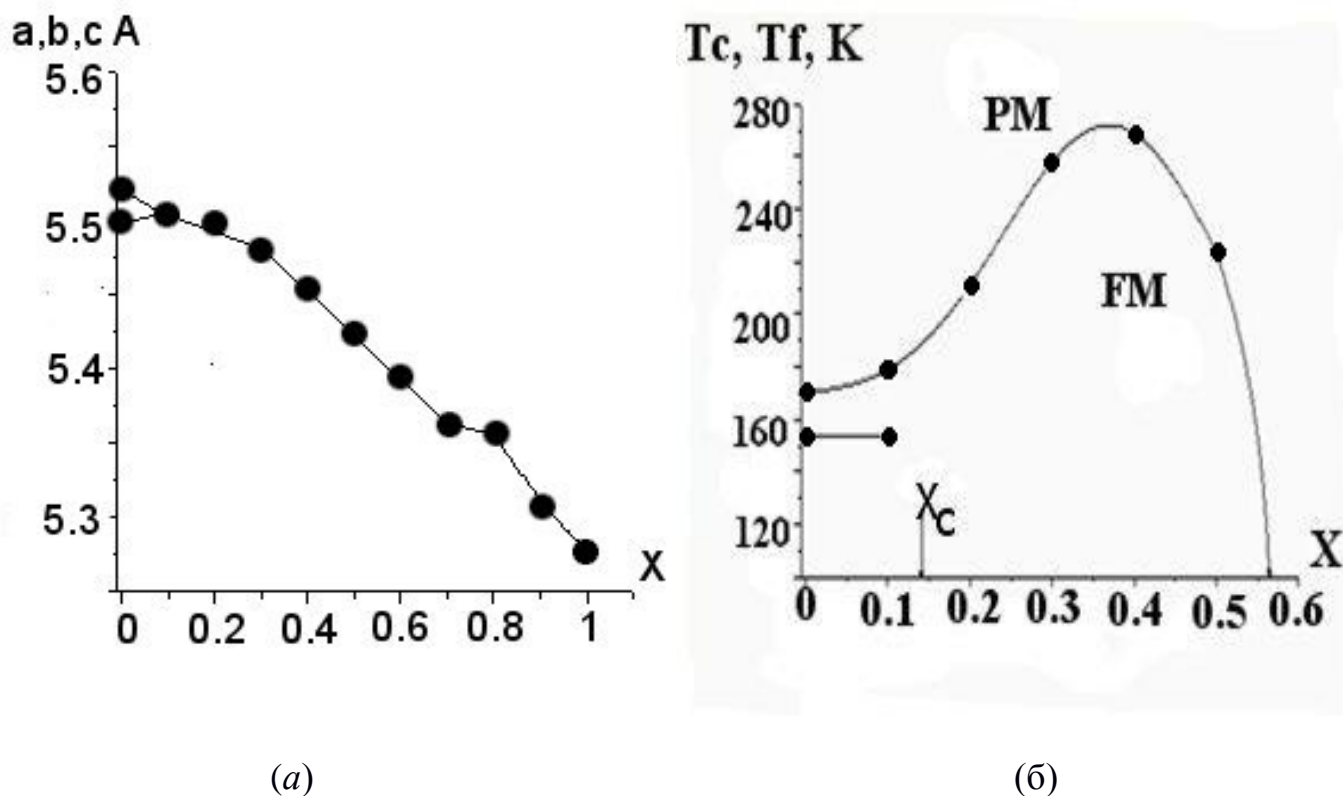


Рис.5. (а) - Залежність параметрів кристалічної решітки a , b і $c/\sqrt{2}$ від концентрації x домішки Ca в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при 300К. (б)- Залежності температур фазових переходів в феромагнітний стан $T_c(x)$ і спін-скляний стан $T_f(x)$ від концентрації кальцію.

фазовий перехід діелектрик-метал в системі $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ відбувається при $x_c < x_{dm} \approx 0.12$ і супроводжується зникненням колективних ЯТ спотворень кристалічної решітки, різким зростанням температури T_c переходу в ФМ стан.

Показано, що виявлене розшарування слабодопованих зразків $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ при $x < x_{dm}$ на феромагнітну, антиферомагнітну і спін-скляну мікрофази тісно пов'язане з існуванням в низькотемпературній фазі нижче T_c областей з різним ступенем фрустрації АФМ впорядкування спінів, характерного для LaMnO_3 с сильним КЕЯТ спотворенням MnO_6 октаедрів. Наявність в зразках з $x \leq 0.1$ ознак мікрофази з магнітними властивостями, подібними властивостям спінового скла, викликане існуванням в них неупорядкованого (скляного) стану d - орбіталей ЯТ

іонів Mn^{3+} . Слабке КЕЯТ спотворення кристалічної решітки в псевдотетрагональній фазі T зникає поблизу малої концентрації домішки Са $x \cong 0,1$ (рис. 5а). Для $x > 0,1$ постійна псевдокубічної решітки $a(x)$ лінійно зменшується з ростом x , але має різний нахил прямих ліній в псевдокубічних фазах K' і K з різким зломом поблизу $x \cong 0,3$. Передбачається, що при 300 К в фазі K' домінують розупорядковані локальні ян-теллеровські деформації $Mn^{3+}O_6^{2-}$ кисневих октаедрів які лежать в ab - площині, тоді як в фазі K переважають спотворення решітки викликані поворотом MnO_6 октаедрів, які супроводжуються зменшенням кута між Mn-O-Mn зв'язками.

У самодопованих зразках $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ для концентрацій $x \leq 0.1$ реалізувалася діелектричний феромагнітний стан з критичною температурою $T_c \div (170-180K)$, слабо залежною від концентрації домішки Са (рис. 5б), поблизу якої магнітна сприйнятливості $\chi_{ac}(T)$ різко зростала від нуля до максимальної величини. Однак при температурах трохи нижче $T_c(x)$ поведінка дійсної компоненти магнітної сприйнятливості в слабкому магнітному полі 0,1Е сильно відрізняється від залежності характерної для звичайного феромагнетика: замість лінійного зменшення $\chi_{ac}(T)$ з пониженням температури спостерігалася формування широкого максимуму сприйнятливості, характерного для переходу в стан спінового скла з температурою "замерзання" спінів $T_f \cong 154 K$. Відомо, що перехід феромагнетика в стан спінового скла відбувається при наявності в зразку конкуренції між феромагнітною і АФМ обмінною взаємодією. Тому, поява характерної ознаки спінового скла в самодопованих зразках з малою кількістю дірок, що руйнують антиферомагнітне впорядкування спінів, видається цілком можливим. Виявлене розшарування слабодопованих зразків $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ на феромагнітну, антиферомагнітну і спін-скляну мікрофази тісно пов'язане з існуванням в низькотемпературній фазі мікрообластей з різним ступенем фрустрації АФМ впорядкування спінів характерним для $LaMnO_3$ с сильним КЕЯТ спотворенням MnO_6 октаедрів. Поява в зразках ознак кластерів з магнітними властивостями, подібними властивостям спінового скла, мабуть, викликано формуванням розупорядкованого (скляного) стану d - орбіталей іонів Mn^{3+} .

Фазовий перехід з високотемпературної ПМ фази в низькотемпературну ФМ фазу істотно відрізняється в зразках, синтезованих в режимі оптимального і слабого допування. При оптимальному легуванні для $x > x_{dm} \cong 0.12$ температурна залежність $\chi_{ac}(T)$ поблизу критичної температури Кюрі-Вейсса $T_c(x)$ відповідає звичайному фазовому переходу в металевий феромагнітний стан в слабкому магнітному полі для відносно вузького інтервалу домішки Са $0,2 \leq x \leq 0,4$ в зразках з металевою провідністю в низькотемпературній фазі. Цей стан прийнято описувати в рамках моделі подвійної обмінної взаємодії за рахунок стрибків дірок між локалізованими спінами іонів Mn^{3+} / Mn^{4+} . Фазовий перехід ПМ - ФМ в режимі оптимального допування супроводжується звичайним різким збільшенням сприйнятливості поблизу критичної температури $T_c(x)$ до максимального значення поблизу T_{max} , з подальшим лінійним по температурі зменшенням $\chi_{ac}(T)$. Лінійне зменшення сприйнятливості зі зниженням температури зазвичай пояснюють пінінгом феромагнітних доменних стінок, який призводить до неповної намагніченості зразків в слабкому змінному полі високої частоти. Ніяких інших додаткових

особливостей кривих $\chi_{ac}(T)$ поблизу T_c в зразках з оптимальним допуванням не було виявлено. У зразках $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ з $x \leq 0.1$ температура переходу в діелектричний феромагнітний стан $T_c \div 170 - 180$ К слабо залежить від концентрації дірок; при цьому зразки в низькотемпературній фазі зберігають властивості ізолятора. У той же час в зразках, отриманих в режимі легування близькому до оптимального, спостерігається швидке збільшення $T_c(x)$ з ростом концентрації Са аж до максимального значення 270 К для $x \leq 0,4$. Подальше збільшення концентрації домішки призводить до різкого падіння $T_c(x)$, яке супроводжується зникненням ознак феромагнетизму в зразку з $x = 0,6$. Наявність максимуму $T_c(x)$ (рис. 5б) поблизу $x \cong 0.4$ можна пояснити в рамках теорії подвійної обмінної взаємодії між локалізованими спінами іонів марганцю $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ з урахуванням сильної електрон-фононої взаємодії носіїв заряду з кристалічною решіткою.

Таким чином, початкова сполука $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ з малим рівнем самодопування δ зберігає властивості ізолятора при всіх температурах, тоді як магнітна структура в низькотемпературній фазі може бути феромагнітною, антиферомагнітною або змішаною в залежності від малих змін La/Mn відношення. Змішаний стан існує також в зразках з $x \leq 0.1$, що містять при 300 К T -фазу зі слабким тетрагональним спотворенням кристалічної решітки, яка прагне стабілізувати АФМ впорядкування спінів Mn. Відомо, що при наявності сильного КЕЯТ спотворення кристалічної решітки, поляризація d -орбіталей іонів Mn^{3+} чисто $(3x^2 - r^2) / (3y^2 - r^2)$. При цьому в зразку переважає A - тип антиферомагнітної взаємодії. Така упорядкована структура орбіталей і спінів характерна для Mn^{3+} оксиду LaMnO_3 типу перовскіту, який має властивості діелектрика і проявляє властивості A - типу антиферомагнетика. У ab -площинах e_g -орбіталі формують 2D зигзагоподібну структуру у вигляді $(3x^2 - r^2)$ і $(3y^2 - r^2)$ орбіталей які чергуються, що супроводжується наявністю КЕЯТ спотворення кристалічної решітки. Великий інтерес викликає виявлені нами особливості в концентраційних залежностях $T_c(x)$ (рис. 5б), $\chi_{max}(x)$ і $\Delta T_c(x)$ поблизу критичної концентрації домішки Са $x_c = x_{dm} \cong 0.12$, відповідної концентраційному фазовому переходу від упорядкованого розподілу ян-теллерівських спотворень решітки до розупорядкованого і відповідно від діелектричного феромагнітного до металевому феромагнітного основного стану системи $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Цей перехід супроводжується різкою зміною температурних і концентраційних залежностей магнітних властивостей $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, що підтверджує тісний зв'язок магнітних властивостей цих сполук з динамікою ян-теллерівських спотворень кисневих октаедрів. У даній роботі вперше було встановлено появу ряду нових особливостей магнітних властивостей досліджених зразків для концентрацій домішки $x_c \geq x_{dm} \cong 0.12$: зникнення ознак антиферомагнітного впорядкування спінів в низькотемпературній фазі, різке збільшення похідної $\partial T_c / \partial x$, мінімум магнітної сприйнятливості $\chi_{max}(x)$ поблизу x_{dm} , різке зменшення ширини $\Delta T_c(x)$ фазового переходу з парамагнітного в феромагнітний стан.

Великий інтерес представляють також результати проведеного в даній роботі дослідження температурної залежності високочастотної сприйнятливості $\chi_{ac}(T)$ в поєднанні $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$, в якому в низькотемпературній фазі виникає стан з колективним зарядовим впорядкуванням. У вузькому інтервалі концентрацій

домішки поблизу $x \cong 0,5$ спостерігається конкуренція двох типів магнітного порядку, яка супроводжується появою неоднорідного розподілу носіїв заряду, пов'язаного з їх локалізацією та упорядкуванням. Особливістю зарядового впорядкування в манганітах є те, що іони Mn^{3+} і Mn^{4+} вибудовуюються регулярно в базисній ab - площині, тоді як іони Mn^{3+} вибудовуюються уздовж c - осі. Впорядкування носіїв зарядів в кристалах відбувається, якщо дальнодіюча кулонівська взаємодія між носіями перевищує їх кінетичну енергію. Зазвичай, впорядкування зарядів спостерігається або в низькорозмірних металах, або в тих випадках, коли концентрація носіїв становить певну частину (1/8, 1/3, 1/2 і т.д.) від числа вузлів решітки в вузькозонних провідниках. При концентрації домішки Са поблизу $x \cong 0.5$ в манганітах виникає метастабільна фаза з упорядкуванням заряду іонів марганцю при температурах нижче T_c , викликана періодичною локалізацією дірок на марганці, що призводить до утворення статичної хвилі зарядової густини. У цій нестійкій фазі існує сильна конкуренція між непровідним антиферромагнетик-ізолятор основним станом і феромагнетик-метал станом, якою можна керувати зовнішніми впливами. У даній роботі перехід в стан з зарядовим впорядкуванням в зразку $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ проявився в аномальній поведінці магнітної сприйнятливості $\chi_{ac}(T)$ в низькотемпературній фазі. При охолодженні спочатку спостерігається "розмазаний" перехід в феромагнітний стан з $T_c \cong 224$ К, який при більш низьких температурах змінюється на перехід в АФМ стан спінів марганцю у вигляді піку $\chi_{ac}(T)$ поблизу $T_N \cong 155$ К з подальшим різким падінням магнітної сприйнятливості до величини близької до нуля. При нагріванні пік $\chi_{ac}(T)$ спостерігався при більш високій критичній температурі $T_N \cong 218$ К. Таким чином, виявлений для $x \cong 0.5$ перехід $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ в стан з зарядовим впорядкуванням є фазовим переходом першого роду.

У четвертому розділі наводяться результати дослідження формування та руйнування періодичних АФМ структур в системах манганітів $La_{1-y}R_yMnO_{3+\delta}$ ($R = Pr, Nd, Sm; 0 \leq y \leq 1.0$). Були досліджені структурні і магнітні фазові перетворення в системі самодопованих манганітів $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$ ($\delta \cong 0.1, 0 \leq y \leq 1$) в інтервалі температур 4.2-300 К методами дифракції рентгенівських променів і вимірювань температурних і польових залежностей dc -намагніченості. Заміщення іонів La^{3+} ($r_{La} \approx 1.216$ Å) іонами меншого радіуса Pr^{3+} ($r_{Pr} \approx 1.179$) призводить до виникнення кількох структурних, електронних і магнітних фазових перетворень. Вони пояснюються в роботі в рамках загальноприйнятих моделей фазових переходів в манганітах, індукованих ізовалентним заміщенням іонів La^{3+} . Показано, що домінуючим фактором, що визначає структурні, електронні та магнітні перетворення в дослідженій системі, є конкуренція обертань кисневих MnO_6 октаєдрів (спотворення $GdFeO_3$ -типу) і їх деформацій спотвореннями ЯТ-типу. Наявність незвичайних сингулярностей у вигляді піків і вигинів концентраційних залежностей магнітних і структурних властивостей в псевдокубічній O^* -фазі чітко вказує на існування в низькотемпературній феромагнітній фазі $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$ нестінга поверхні Фермі, вплив якого на фізичні властивості манганітів раніше практично не досліджено. Передбачається, що знайдені особливості обумовлені аномальними

змінами густини станів $\rho(E_F)$ і дисперсії електронів поблизу рівня Фермі, сильно пов'язаних з низькоенергетичними оптичними фононами.

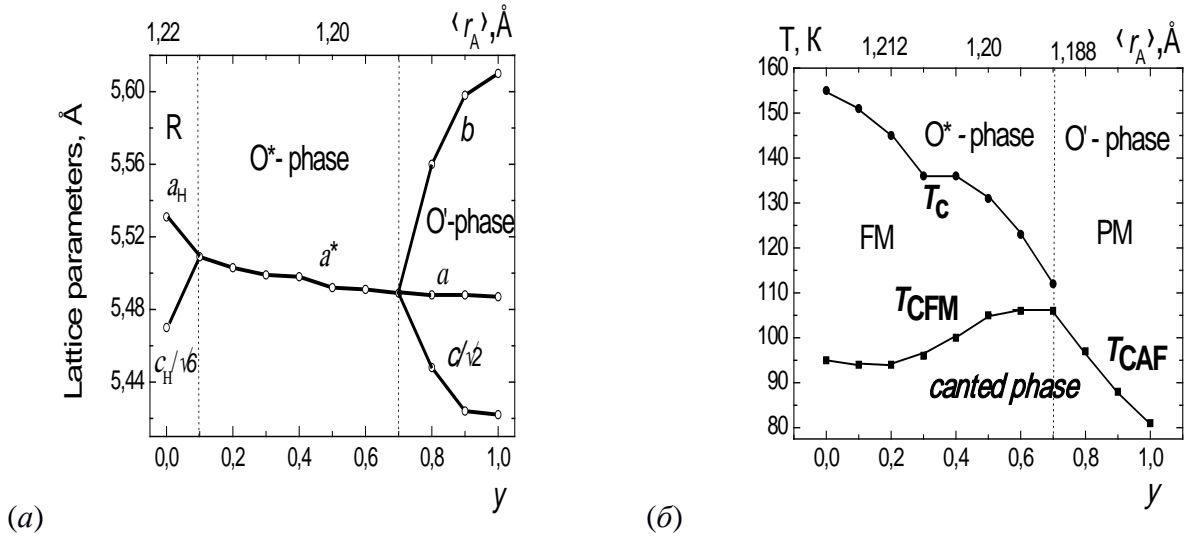


Рис.6.(а) - Концентраційна залежність параметрів кристалічної решітки системи $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) манганітів в ромбоєдричній R , псевдокубічній O^* і орторомбічній O' фазах при 300 К. (б) - Магнітна $T - y - \langle r_A \rangle$ фазова діаграма самодопованих манганітів системи $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$).

У роботі виявлений тісний зв'язок між зростанням двох типів спотворень кристалічної решітки і ослабленням подвійного ФМ обміну, що призводить до фрустрації колінеарного ФМ стану в початковому зразку і формуванню скошеної АФМ структури в орторомбічній O' -фазі. Еволюція скошеного стану спінів Mn якісно пояснена в рамках моделі подвійної обмінної взаємодії (ДО) між локалізованими спінами марганцю. Передбачається, що конкуренція двох типів спотворень кристалічної решітки призводить до різної поведінки міжплощинного АФМ обміну в псевдокубічній і орторомбічній фазах системи $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$. Внаслідок чого концентраційна залежність температури переходу в скошений стан спінів Mn має вигляд широкого піку з вершиною поблизу O^*-O' структурного фазового переходу (рис. 6б). Різке падіння намагніченості з ростом y в орторомбічній O' -фазі для $y \geq y_{c2} = 0.7$ викликано зменшенням імовірності міжплощинних стрибків носіїв заряду, пов'язаного з появою і зростанням кооперативних ЯТ спотворень кристалічної решітки. Швидке зростання поля коерцитивності H_c в фазі O' з ростом y можна пояснити в рамках ДО зростанням антиферромагнітної компоненти намагніченості, що призводить до ослаблення електронного зв'язку між ab -площинами, тобто до переходу від ізотропного руху носіїв в псевдокубічній фазі до анізотропного квазідвовимірного руху дірок в ab -площинах в фазі з сильними статичними ЯТ спотвореннями кристалічної решітки. У той же час поведінка намагніченості в ФМ псевдокубічній фазі $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$ носить аномальний характер і може бути пояснена тільки в рамках існуючих уявлень про вплив нестінга поверхні Фермі на перенормування густини електронних станів і дисперсію дірок поблизу рівня Фермі при наявності сильного зв'язку дірок з низькочастотними оптичними фононами розтягування Mn – O зв'язків. Передбачається, що заміщення

La на Pr індукує електронний фазовий перехід носіїв заряду від режиму "легких" дірок до режиму "важких" дірок. Згідно з отриманими результатами, трансформація дірок слабо пов'язаних з одним з м'яких фононів з енергією ~ 60 меВ в квазічастинки сильно пов'язані з декількома фононами з енергією в інтервалі ~ 300 меВ відбувається стрибком. Тобто має ознаки фазового переходу першого роду типу переходу Мотта метал-діелектрик. При цьому передбачається стрибок ефективної маси носіїв m^* і перехід від тривимірного до квазидвовимірного руху квазічастинок.

В системі самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\delta \cong 0.1$, $0 \leq y \leq 1$) були досліджені структурні, електронні та магнітні фазові перетворення, індуковані ізовалентним заміщенням La^{3+} на рідкоземельний іон Nd^{3+} з меншим радіусом. При значеннях середнього радіусу А-позиції решітки $\langle r_A \rangle < 1.19 \text{ \AA}$ ($y > 0.5$) відбувається впорядкування e_g - орбіталей Mn, перехід з псевдокубічної O^* - фази в орторомбічну O' - фазу, відкриття діелектричної ЯТ щілини, фрустрація колінеарного ФМ стану, перехід від низькотемпературного скошеного ФМ до скошеного АФМ стану спінів Mn (рис. 7а). Передбачається, що в зразках з $y = 0.9$ і 1.0 ($\langle r_A \rangle \approx 1.16 \text{ \AA}$) при температурах $T < 12$ К співіснують модульовані АФМ стани А- і Е- типу, подібні синусоїдальній хвилі спінової густини (ХСГ) і спіральної структури спінів Mn, досліджених раніше в RMnO_3 мультиферроїках. Магнітні $T - H$ фазові діаграми цих зразків характерні для квазидвовимірного АФМ з дуже малою (нульовою) магнітною анізотропією в ab - площинах. Це дозволило здійснити фазовий перехід з АФМ фази

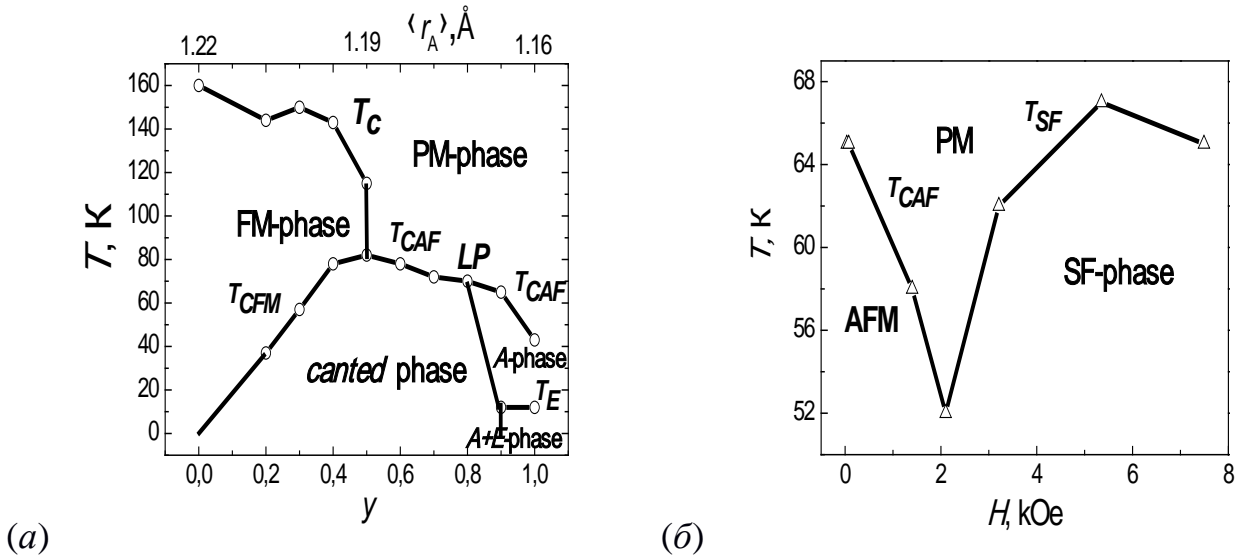


Рис. 7. (а) - Магнітна $T - y - \langle r_A \rangle$ фазова діаграма системи $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ побудована на основі результатів вимірювань температурних залежностей намагніченості в магнітному полі $H = 50$ Е. LP- передбачувана точка Ліфшиця. (б) - Магнітна $T - H$ фазова діаграма зразка з концентрацією неодиму $y = 0.9$, побудована за даними вимірів температурних залежностей намагніченості в постійних магнітних полях 35 Е - 7.5 кЕ.

А- типу в спін-флоп стан відносно слабким магнітним полем (рис. 7б). У магнітних полях з напруженістю $H \geq 3.5$ кЕ індукується АФМ впорядкування магнітних моментів Nd з критичною температурою фазового переходу $T_{\text{Nd}} \cong 6$ К.

На основі вимірів температурних залежностей намагніченості $M(T)$ в поле 50 Е в ZFC режимі вимірювань була побудована $T-y-\langle r_A \rangle$ магнітна фазова діаграма системи $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ (рис. 7а). Концентраційна залежність критичної температури фазового переходу ансамблю спінів марганцю в основний скошений стан має вигляд асиметричного широкого піку з вершиною поблизу середньої величини ефективного радіуса $\langle r_A \rangle \approx 1.19 \text{ \AA}$, відповідного структурному $O^* - O'$ і електронному фазовим переходам в системі $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. Подібний пік залежності температури переходу в скошений стан був отриманий раніше теоретично де Женом для допованого анізотропного антиферомагнетика в рамках моделі подвійного обміну. Існування низькотемпературного скошеного стану спінів Mn в системі $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ підтверджується також результатами проведеного нами дослідження дифракції нейтронів в цій системі. Характерною особливістю побудованої магнітної фазової діаграми є існування в системі $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ для $y = 0.9$ і 1.0 двох модульованих низькотемпературних фаз з АФМ впорядкуванням спінів марганцю A - і E -типу. Результати вимірювань намагніченості в $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ зразках з $y = 0.9$ і 1.0 в поле 50 Е свідчать про існування модульованого слабо скошеного АФМ впорядкування спінів марганцю A - типу з критичною температурою упорядкування в слабкому зовнішньому полі $T_A \cong 65 \text{ K}$ і 50 K відповідно, а також АФМ впорядкування спінів марганцю E - типу поблизу $T_E \sim 12 \text{ K}$.

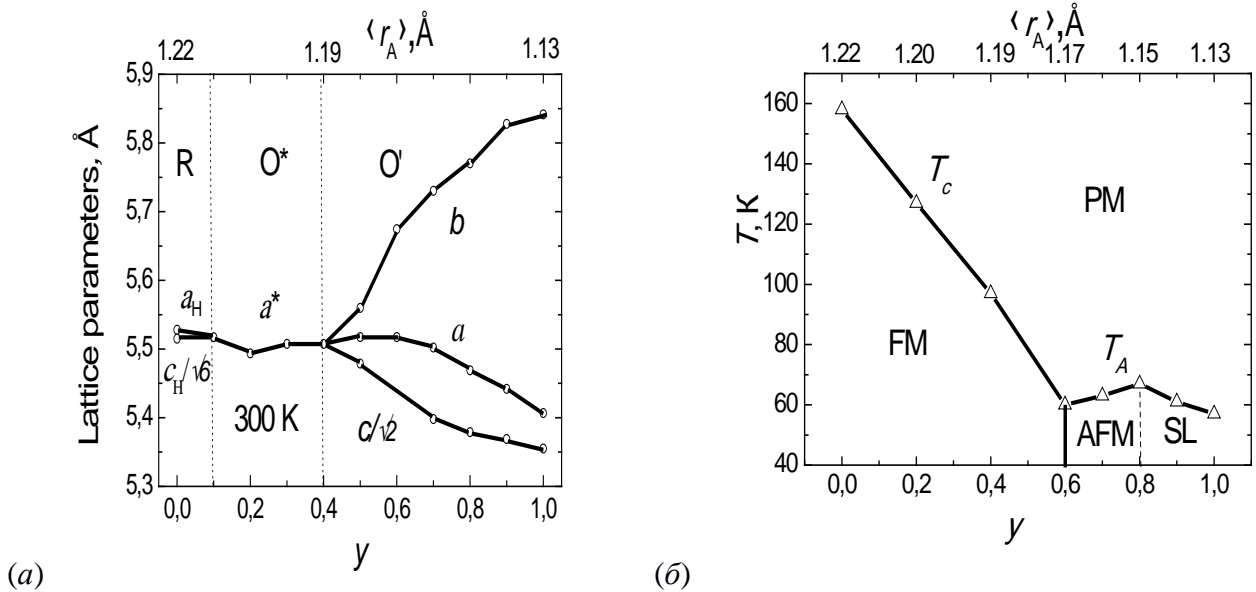


Рис. 8. (а) - Концентраційна залежність параметрів кристалічної решітки системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) манганітів в ромбоєдричній R -, псевдокубічній O^* - і орторомбічній O' - фазах при $T = 300 \text{ K}$. (б) - Магнітна $T - y - \langle r_A \rangle$ фазова діаграма системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, побудована на основі результатів вимірювань температурних залежностей намагніченості в магнітному полі $H = 7 \text{ E}$ в інтервалі температур 40-250 К.

Було встановлено, що заміщення La на Sm в манганітах $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ супроводжується сильним зростанням спотворень кристалічної решітки GdFeO_3 - і

ЯТ- типу. При температурі 300 К зі зростанням y був виявлений концентраційний фазовий перехід з псевдокубічної O^* - фази в орторомбічну O' - фазу (рис. 8а) і "гігантська" s - подібна аномалія параметра a (y) кристалічної решітки поблизу O^* - O' структурного фазового переходу, а також аномальний пік концентраційної залежності опору R (y) в орторомбічній фазі поблизу $y \cong 0.85$. Було встановлено, що в псевдокубічній O^* -фазі системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при кімнатній температурі реалізується металевий стан з дуже малим опором зразків. При структурному O^* - O' фазовому переході поблизу $y \cong 0.4$ ($\langle r_A \rangle \approx 1.19 \text{ \AA}$) відбувається відкриття діелектричної ЯТ щілини в спектрі вільних носіїв заряду, що призводить до зростання опору зразків. Наявність s - подібної аномалії магнітних і структурних властивостей в самодопованих манганітах є наслідком нестінга поверхні Фермі і супроводжується відкриттям щілини в спектрі носіїв заряду і зміною форми їх дисперсії, пов'язаним з фазовим переходом носіїв заряду від режиму "легких" квазічастинок до режиму "важких" квазічастинок.

Характерною особливістю кривих $M(T)$ для зразків $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0.6 \leq y \leq 1$) є наявність широкого інтенсивного піку намагніченості поблизу 20 К, розмазаного в області температур $0 < T \leq 60$ К. Передбачається, що широкий пік $M(T)$ пов'язаний з фрустрованою АФМ фазою CE -типу, відмінною за своїми властивостями від подібної АФМ фази E - типу. При вимірах в поле 7 Е замість суперпозиції слабкого пічка намагніченості поблизу 12 К (АФМ фаза E - типу) і інтенсивного піку $M(T)$ поблизу 50 К (АФМ фаза A - типу) спостерігається "розмазаний" по температурі стійкий низькотемпературний (НТ) пік намагніченості (фрустрована АФМ фаза CE - типу) і нестійкий до змін концентрації Sm високотемпературний (ВТ) вузький пік намагніченості (фрустрована АФМ фаза A - типу). Предбачається, що два піки кривих $M(T)$ відповідають двом магнітним фазовим переходам: 1) перехід в фрустрований АФМ стан A - типу з сильними флуктуаціями спінів і зарядів іонів марганцю $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ в ab - площинах з критичними температурами упорядкування $T_A \approx T_{CO}$ (високотемпературний вузький пік намагніченості); 2) перехід в більш стійкий фрустрований АФМ стан CE -типу (низькотемпературний широкий пік намагніченості) з сильними флуктуаціями спінів і зарядів в зігзагових $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ ланцюжках, розташованих в ab - площинах. За результатами вимірювань температурних залежностей намагніченості зразків системи в ZFC режимі в магнітному полі 7 Е була побудована магнітна $T - y - \langle r_A \rangle$ фазова діаграма, яка відображає еволюцію впорядкування спінів марганцю при змінах середнього ефективного радіусу A - позиції в інтервалі значень $1.13 \leq \langle r_A \rangle \leq 1.22 \text{ \AA}$ (рис. 8б). Згідно діаграмі, поблизу концентрації $y = 0.6$ при температурі ~ 60 К зустрічаються дві критичні лінії магнітних фазових переходів другого роду з неупорядкованого ПМ в впорядкований ФМ стан для $y < 0.6$ і перехід з ПМ стану в фрустрований АФМ стан A - типу з синусоїдальної просторової модуляцією спінів Mn для значень $y > 0.6$. Можна очікувати, що в місці їх зустрічі реалізується мультикритична точка магнітної $T - y$ фазової діаграми типу точки Ліфшиця, поблизу якої зазвичай існують дуже сильні флуктуації спінів.

У зразках з $y > 0.8$ ($\langle r_A \rangle \approx 1.13 \text{ \AA}$) вперше виявлені ознаки існування короткодійних динамічних флуктуацій густини зарядів і спінів іонів Mn типу фази

спінової рідини та локальної НП рідини при $T \leq 60$ К. Фрустрований АФМ стан A -типу з невеликою просторовою модуляцією у вигляді синусоїдальної хвилі спінової густини для концентрацій $y \geq 0.6$, передбачає не тільки впорядкування спінів марганцю в ab - площинах з критичною температурою T_A , а й одночасне зарядове впорядкування з ближнім порядком іонів Mn^{3+}/Mn^{4+} нижче критичної температури $T_{CO} \approx T_A$. Критична температура $T_A(y)$ переходу з неупорядкованої ПМ фази в синусоїдально модульований АФМ стан A -типу має аномальний злам у вигляді гострого піку з вершиною поблизу критичної концентрації самарію $y = 0.8$ (рис. 8б), що не можна пояснити, залишаючись в рамках уявлень тільки про АФМ впорядкування спінів марганцю. Природно вважати, що при наявності ЯТ- щілини в спектрі вільних дірок в орторомбічній фазі $La_{1-y}Sm_yMnO_{3+\delta}$ з пониженням температури відбувається їх локалізація в періодично розташованих доменних стінках синусоїдально модульованої АФМ структури A -типу, що відповідає появі модульованого зарядового / спінового впорядкування в вигляді ХЗГ / ХСГ і зростання критичної температури $T_{CO} \approx T_A$ переходу в стан з зарядовим впорядкуванням. Проте згідно з отриманими експериментальними результатами, при концентраціях $y \geq 0.8$ відбувається плавлення АФМ структури A -типу з ХЗГ / ХСГ

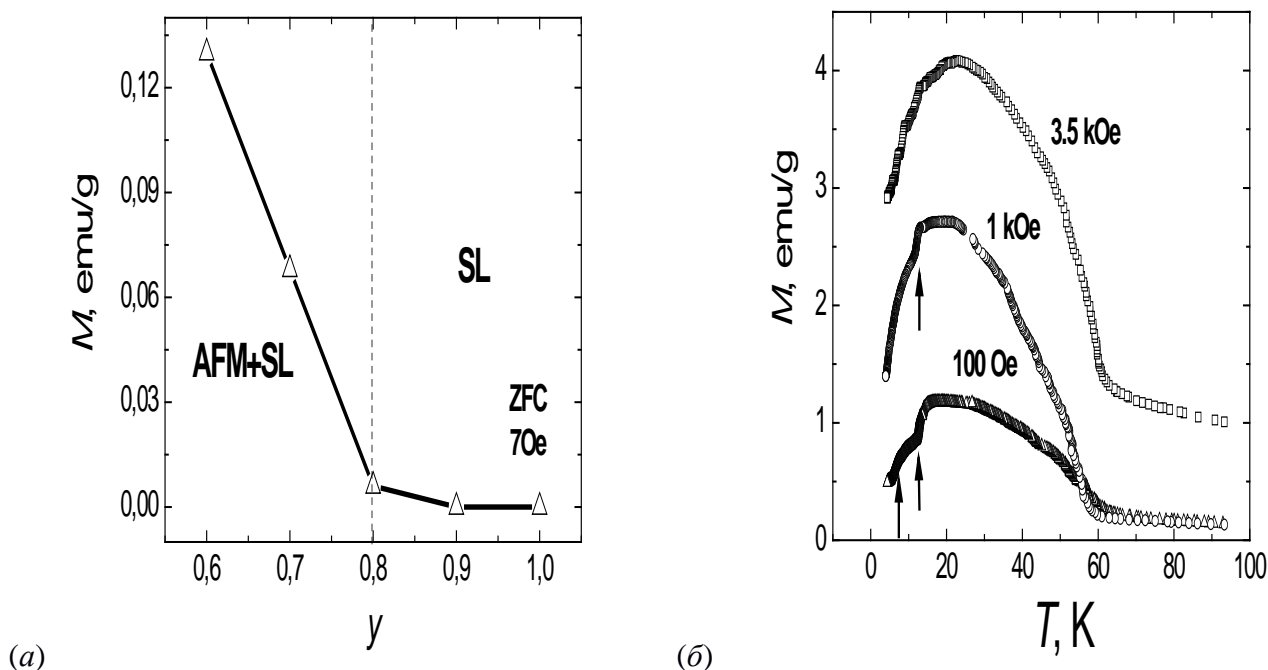
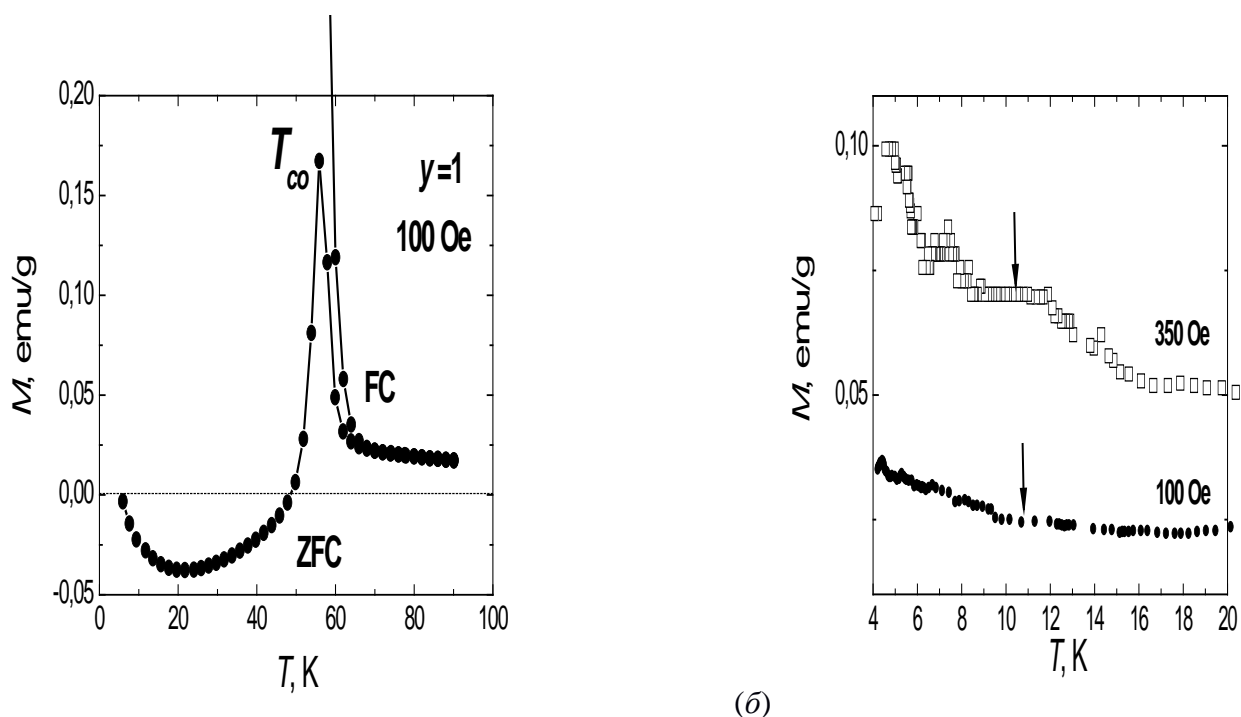


Рис. 9. (а) - Аномалія концентраційної залежності намагніченості зразків в магнітному полі $H = 7$ Е, що відповідає максимуму кривих $M(H)$ при критичній температурі T_A переходу в АФМ фазу A -типу. Концентрація $y = 0.8$ відповідає точці повного плавлення АФМ структури спінів. (б) - Сходінки намагніченості, що виникають в температурних залежностях намагніченості $M(T)$ зразка з $y = 1.0$ в FC-режимі вимірювань.



(a)

(б)

Рис.10. (а) - Аномальне падіння намагніченості в зразках з концентрацією $y = 1$ при температурах нижче T_{CO} в поле $H \approx 100$ Е. (б) - Сходинка намагніченості, що виникає в температурних залежностях намагніченості зразка з $y = 1.0$ в ZFC-режимі вимірювань поблизу 10 К.

короткодіючим зарядовим / спіновим порядком і відповідно падіння критичних температур T_{CO} , T_A переходів і намагніченості зразків. Побудована концентраційна залежність інтенсивностей піку намагніченості $M(T)$ в ZFC- режимі вимірювань поблизу критичної температури T_A фазового переходу з ПМ фази в 2D синусоїдально модульований АФМ стан A - типу (рис. 9а). Інтенсивність ВТ піку намагніченості поблизу критичної температури T_A практично лінійно зменшувалася зі зростанням вмісту Sm до критичної концентрації $y \cong 0.8$, що відповідає переходу спінів марганцю в режим спінової рідини внаслідок плавлення АФМ структури A - типу. У зразках з концентрацією Sm $0.8 \leq y \leq 1$ інтенсивність вузького ВТ піку намагніченості практично дорівнює нулю. Це свідчить про повне зруйнування структури спінів марганцю A - типу з дальнім АФМ порядком в цих зразках і стабілізацію фази спінової рідини (фаза з ближнім АФМ порядком яка флукутує в інтервалі температур $T_{CE} < T < T_A$). У той же час інтенсивність піку намагніченості поблизу переходу в АФМ стан CE -типу при $T \sim 20$ К також різко зменшується з ростом y , але залишається кінцевою. Різке падіння намагніченості зразків з концентрацією $y > 0.8$ підтверджує припущення про плавлення двох типів 2D модульованих АФМ структур спінів в ab -площинах для зразків зі середнім іонним радіусом $\langle r_A \rangle \approx 1.13$ Å. При температурах нижче 60 К знайдені також ознаки появи локальної НП у вигляді аномального діамagnetизму і сходинок намагніченості $M(T)$ (рис. 9б, 10а, 10б).

В роботі вперше повідомляється про спостереження ознак конденсації газу електрон-діркових пар в системі $La_{1-y}Sm_yMnO_{3+\delta}$ самодопованих манганітів у вигляді аномалій температурних $\varepsilon_{ac}(T)$ залежностей дійсної частини діелектричної

проникності зразків (рис.11а). Показано, що виміряні в $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ аномалії діелектричної проникності обумовлені конденсацією газу електрон-діркових пар (екситонів), результатом якої є формування в зразках металевих крапель електрон-діркової рідини (ЕД-рідина) в області низьких температур. В роботі проводилися вимірювання дійсної частини діелектричної постійної $\varepsilon_{ac}(T)$ як функції температури

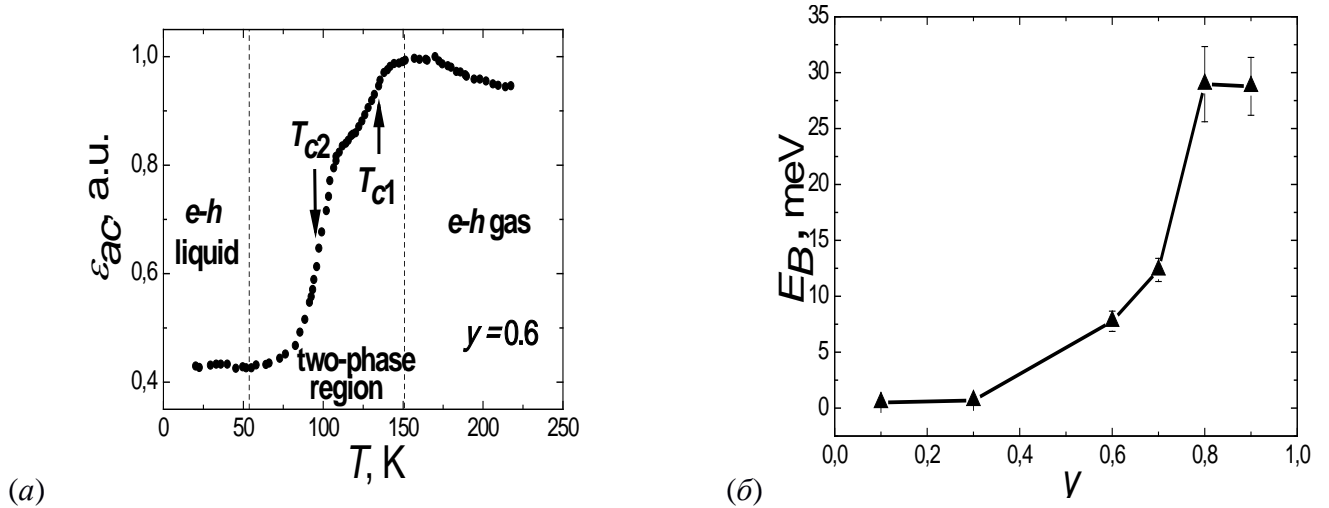


Рис. 11. (а) - Стрибки ас діелектричної проникності в температурних залежностях $\varepsilon_{ac}(T)$ в районі двох температур конденсації ЕД-рідина в зразку самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з $y = 0.6$. (б) - Концентраційна залежність енергії зв'язку $E_B(\nu)$ електрон-діркової рідини в системі самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$.

зразка T на частоті 10 кГц в інтервалі температур 4,2 - 240 К в нульовому зовнішньому магнітному полі і в dc полі, що змінюється від нуля до 25 кЕ. Температурні залежності ас діелектричної проникності мають вигляд двох чітко виражених сходинок кривих $\varepsilon_{ac}(T)$, характерних для зведеного моттівського фазового переходу діелектрик-метал першого роду. Передбачається, що виявлені аномалії діелектричної проникності пов'язані з конденсацією електрон-діркової рідини у вигляді металевих крапель з критичними температурами конденсації $e-h$ пар квазічастинок, що мають різні ефективні маси. Наприклад, в зразку з $y = 0,1$ металеві ЕД-краплі стійко існують тільки при температурах нижче 25 К. Сильне порогове випаровування металевих крапель з ростом температури відбувається при критичних температурах $T_{c1} \sim 40$ К і $T_{c2} \sim 75$ К які істотно відрізняються. При температурах $T > 75$ К в зразку реалізується змішаний стан з газу екситон-подібних електронних збуджень і залишків ЕД-рідина. Висота порогів $\varepsilon_{ac}(T)$ поблизу критичних температур визначається в основному зростанням позитивного вкладу $e-h$ збуджень $\varepsilon_{ex} = 4\pi P_{ex}n_{ex}$ в ефективну діелектричну проникність, тобто пороговою зміною концентрації екситонів $n_{ex}(T)$ в зразку поблизу T_c . Якщо порівняти величини порогів кривої $\varepsilon_{ac}(T)$ поблизу критичних температур T_{c1} і T_{c2} , то можна зробити висновок, що концентрація "легких" квазічастинок в цьому зразку в десятки разів перевищує концентрацію "важких" квазічастинок. Було показано, що з ростом концентрації Sm спостерігається перерозподіл вкладів збуджень "важких" і "легких"

квазічастинок в стрибок діелектричної проникності поблизу температури конденсації екситонних збуджень в широкому інтервалі значень y . Це добре узгоджується з широкою "гігантською" s - подібною аномалією концентраційної залежності параметра a (y) кристалічної решітки, пов'язаної з фазовим переходом від режиму "легких" квазічастинок до режиму "важких" квазічастинок. Відомо, що зміна густини електрон-діркових пар поблизу фазового переходу рідина-пар в екситонному діелектрику $n_{ex}(T) \propto \exp(-E_B / k_B T)$, що дозволяє визначити енергію зв'язку ЕД- рідини E_B безпосередньо з вимірювань діелектричної проникності зразка поблизу критичної температури фазового переходу. Виявлені в роботі різкі зміни діелектричної проникності $\epsilon_{ac}(T)$ поблизу критичних температур T_{c1} і T_{c2} носять експоненційний характер з енергією активації E_B , немонотонно зростаючої з ростом y від 0,5 меВ до 29 меВ (рис. 11б).

У п'ятому розділі розглянуті фазові перетворення в системах манганітів $R_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ ($R = Nd, Sm, Gd$) з майже половинним заповненням зони провідності. В результаті комплексного дослідження еволюції магнітних фазових перетворень в системах $(Nd_{1-y}Sm_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ і $(Sm_{1-y}Gd_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ в слабких змінних і сильних статичних і імпульсних магнітних полях були виявлені характерні ознаки "гігантських" флуктуацій електронних і магнітних параметрів порядку, які виникають поблизу межі існування металевої ФМ фази і діелектричної АФМ фази CE -типу з зарядовим/орбітальним упорядкуванням - різке падіння критичної температури T_c переходу в феромагнітний стан від ~ 270 К для $Nd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ до ~ 130 К для $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$, зміна характеру переходу в ФМ стан в системі $(Nd_{1-y}Sm_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ з ростом концентрації Sm , формування Гріффітс-подібної фази при температурах вище T_c і квантової фази Гріффітса поблизу $T = 0$. Отримані результати добре узгоджуються з літературними даними про магнітні властивості монокристалів манганітів з майже половинним заповненням e_g - зони провідності поблизу квантової бікритичної точки. У даній роботі вперше були виявлені кілька характерних ознак існування Гріффітс-подібної фази всередині парамагнітної матриці в системі $(Nd_{1-y}Sm_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ в зразках з $y > 0.5$ при температурах $T \geq T_c$. У зразках з $y > 0.5$ нахил кривих $\chi_{ac}^{-1}(T)$ в області температур $T > 210$ К значно більше, ніж нахил кривих в інтервалі більш низьких температур $T_c < T < 210$ К. З зростанням концентрації Sm різниця в нахилі кривих $\chi_{ac}^{-1}(T)$ в високотемпературному і низькотемпературному інтервалі температур зростає. Особливо чітко існування двох режимів поведінки спінів Mn при температурах вище T_c проявилось в кінцевому зразку $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$, для якого в даній роботі виявлено драматичне ступеневе падіння $\chi_a^{-1}(T)$ при температурах менших 220 К (рис. 12а). Таким чином, отримані результати вимірювання ас магнітної сприйнятливості в системі $(Nd_{1-y}Sm_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ свідчать про формування високотемпературної Гріффітс-подібної фази в зразках з концентрацією $y > 0.5$ в інтервалі температур $T_c < T < T^*$, де $T^* \cong 210$ К. Відомо, що обертання розупорядкованих моментів ФМ кластерів в фазі Гріффітса може здійснюватися відносно малими магнітними полями. При цьому може відбуватися також індукування нових ФМ кластерів в інтервалі температур $T_c < T < T^*$ під впливом магнітних полів. Передбачається, що помірне поле трансформує високотемпературний неоднорідний стан в зразках з $y >$

0.5, що складається з ФМ кластерів при температурах вище T_c , в однорідний феромагнітний стан з хорошою провідністю.

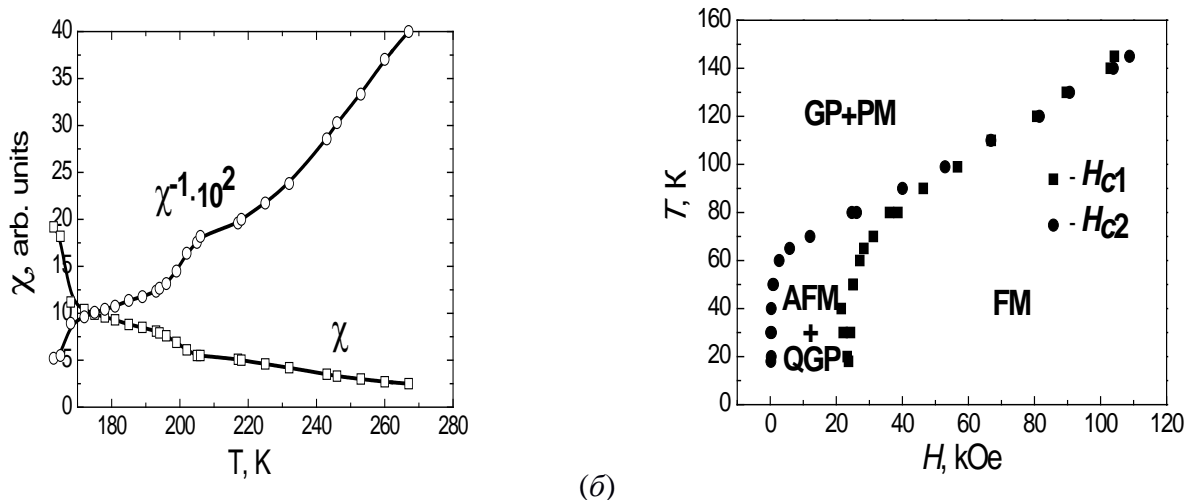
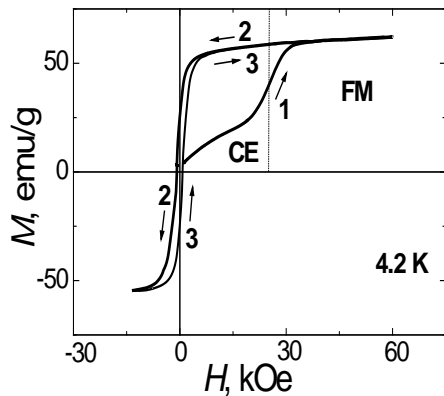


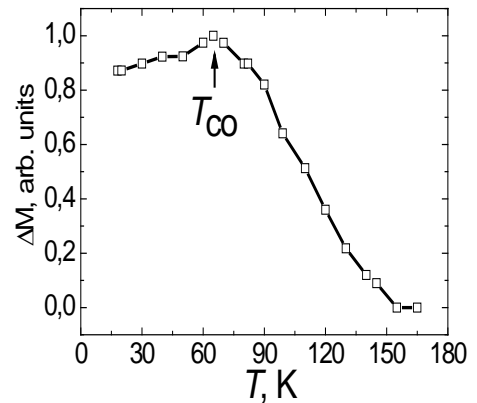
Рис. 12. (а) - Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ і зворотної сприйнятливості $\chi^{-1}(T)$ в зразках $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, виміряні в змінному полі з напруженістю 60 Е. (б) - Магнітна H - T фазова діаграма кераміки $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, яка була отримана в сильних імпульсних магнітних полях.

Найбільш чітко аномальна поведінка кривих намагнічування в парамагнітній фазі в системі $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ проявилася в кінцевому зразку $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. Аномальні ізотерми намагніченості існують в цьому зразку в широкому інтервалі температур значно більших ніж $T_c \cong 130$ К. Можна відзначити, що критичне поле переходу $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ у феромагнітний стан значно вище ніж у зразках з меншим вмістом Sm, що свідчить про більш високу стабільність Гріффітс-подібної фази в цьому зразку. Передбачається, що в основі аномальної поведінки ізотерм намагнічування $M(H)$ в Гріффітс-подібній фазі системи манганітів $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ лежить існування в зразках з $y > 0.5$ при температурах вище T_c короткодіючих ФМ кореляцій (кластерів), розмір яких зменшується зі збільшенням вмісту Sm. Зовнішнє магнітне поле упорядковує орієнтацію магнітних моментів ФМ кластерів, сприяє їх росту аж до перколяції, з подальшим фазовим переходом в однорідний феромагнітний стан. У магнітному полі 1.5 кЕ $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ зазнає зі зниженням температури стрибкоподібний фазовий перехід в феромагнітний стан з критичною температурою $T_c \cong 130$ К з малим температурним гістерезисом, що вказує на наявність ФМ фазового переходу першого роду. В магнітному полі 9.7 кЕ температура переходу підвищувалась до 140 К, що свідчить про високу чутливість зразка до відносно невеликих змін зовнішнього магнітного поля. У фазі $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ізотерми намагніченості $M(T)$, виміряні в режимах зростання і зменшення напруженості зовнішнього магнітного поля, демонстрували зворотні фазові переходи першого роду в феромагнітний стан у вигляді порогів намагніченості, висота яких зменшується з ростом температури. Переходи відбуваються при критичних значеннях магнітних полів, що ростуть при збільшенні температури, і супроводжуються польовим гістерезисом. З ростом температури вимірювання, гістерезис розмазується і стрибкоподібні криві $M(T)$

вироджуються при температурах вище $T^* \cong 210$ К в лінійну залежність намагніченості від напруженості зовнішнього поля, типову для звичайних парамагнетиків. Поблизу 210 К виявлена також аномалія температурної залежності ас магнітної сприйнятливості у вигляді сходинки яка супроводжується зміною кута нахилу відрізків прямих, відповідної температурної залежності $\chi_{ac}^{-1}(T)$, що є характерною ознакою існування неупорядкованої Гріффітс-подібної фази в інтервалі температур 130 - 210 К (рис. 12а).



(a)



(б)

Рис.13. (а) - Ізотерми намагнічування $M(H)$ зразка кераміки $(Sm_{0.5}Gd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ при 4.2 К, отримані в результаті багаторазової зміни статичного магнітного поля в інтервалі полів ± 60 кЕ. (б) - Температурна залежність збільшення намагніченості $\Delta M(T)$ зразка кераміки $(Sm_{0.5}Gd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ в інтервалі температур 18 – 165 К, індукованого зростанням імпульсного магнітного поля.

Для зразків кераміки $(Sm_{0.5}Gd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ в нульовому зовнішньому магнітному полі замість виявленої раніше в монокристалах колоколоподібної сингулярності $\chi_{ac}(T)$ поблизу $T_G = 44.7$ К яка сильно залежить від частоти ас поля (що характерно для переходу в фазу спінового скла), спостерігається незалежний від частоти вимірювання гострий пік ас магнітної сприйнятливості поблизу температури $T_{CE} \approx T_{CO} \cong 48,5$ К з невеликим температурним гістерезисом. Така поведінка $\chi_{ac}(T)$ характерна для фазового переходу з ПМ в АФМ стан спінів марганцю CE - типу з дальнюдіючим зарядовим/орбітальним упорядкуванням. При температурах нижче 20 К при подальшому зниженні температури до 4.2 К спостерігається Кюрі-подібне зростання ас магнітної сприйнятливості $\chi_{ac}(T)$. Така сингулярність поблизу абсолютного нуля температур характерна для фази з квантовим магнітним безладом, що отримала назву квантової фази Гріффітса. Магнітні властивості квантової фази Гріффітса визначаються в основному квантовими флуктуаціями і є останнім часом об'єктом інтенсивного дослідження. Таким чином, основним станом спінів марганцю в $(Sm_{0.5}Gd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ кераміці є двофазний стан, в якому співіснують впорядкований АФМ стан спінів марганцю CE - типу з дальнім магнітним порядком і неупорядкована квантова фаза Гріффітса, що складається з ФМ кореляцій спінів.

Якісно новим явищем в манганітах з майже половинним заповненням зони провідності є виявлений в даній роботі незворотний метамагнітний фазовий перехід

АФМ фази CE - типу в однорідний феромагнітний стан, стійкий в інтервалі температур 4.2 - 60 К. Цей несподіваний результат був отриманий при дослідженні польових залежностей намагніченості зразків $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в статичних магнітних полях при температурі 4.2 К (рис. 13а). Зростання статичного магнітного поля призвело до незворотнього індукування феромагнітної фази, властивості якої не змінювалися протягом тривалого часу. Індукування відбувалося в результаті метамагнітного фазового переходу, викликаного зростанням напруженості зовнішнього магнітного поля до незвично малого критичного значення $H_{c1} \cong 25$ кЕ. Подальше збільшення напруженості поля до 60 кЕ призвело лише до незначного збільшення намагніченості зразка. При зменшенні магнітного поля індукований феромагнітний стан зберігається аж до нульового поля. Наступні зміни поля в інтервалі ± 15 кЕ дозволили отримати ряд гістерезисних кривих $M(H)$, відповідних стійкому феромагнітному стану зразка. Характерними особливостями отриманих при 4.2 К польових залежностей намагніченості в феромагнітному стані є відносно велика ширина гістерезисної кривої $M(H) \cong 4,4$ кЕ, відповідна полю коерцитивності $H_c \cong 2,2$ кЕ, і порівняно невелика величина намагніченості насичення ~ 60 етл/г в полі 10 кЕ. Вона пов'язана зі скошеним станом спінів марганцю, існуючим в індукованому феромагнітному стані $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміки при $T < 60$ К. Відповідно до побудованої $H - T$ фазової діаграми (рис. 12б), індукований зовнішнім магнітним полем $H_{c1} \cong 25$ кЕ стійкий феромагнітний стан існує в низькотемпературній фазі $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ при температурах нижче $T_{CO} \cong 60$ К, що значно перевищує область існування антиферомагнітного стану в нульовому магнітному полі. Таким чином, руйнування метастабільного АФМ стану з зарядовим впорядкуванням сильним магнітним полем носить в досліджених зразках незворотний характер і супроводжується захопленням в металевий феромагнітний стан. Значення критичних полів H_{c1} і H_{c2} нелінійно зростають в інтервалі температур 60 - 80 К з наступним лінійним зростанням в міру збільшення температури до 150 К. При цьому різниця критичних полів $\Delta H_c = H_{c1} - H_{c2}$, що визначає гістерезисні явища при метамагнітному фазовому переході першого роду, швидко зменшується з ростом температури і наближається до нуля поблизу 110 К. Причиною гістерезиса критичних полів метамагнітних фазових переходів в манганітах прийнято вважати локальні деформації кристалічної решітки, які тісно пов'язані з зарядовим і орбітальним станом іонів марганцю. Тому можна припустити, що різке падіння до нуля величини гістерезису $\Delta H_c(T)$ критичних полів метамагнітного фазового переходу при температурах вище T_{CO} пов'язано з руйнуванням локальних кореляцій орбітального порядку довжиною $\xi_{OO}(T)$ при температурах вище 110 К. Отримані результати добре узгоджуються з даними дослідження температурних залежностей інтенсивностей дифузного розсіяння рентгенівських променів і раманівського спектру фононів в монокристалах з близьким складом, що свідчать про існування сильних АФМ зарядових / орбітальних кореляцій в інтервалі температур 65 - 150 К.

Була досліджена також температурна залежність індукованої зовнішнім магнітним полем сходинок намагніченості $\Delta M(T)$, що виникає при метамагнітному фазовому переході внаслідок фазового переходу першого роду (рис. 13б). Так як величина сходинок в ізотермах намагніченості $\Delta M(T)$ безпосередньо пов'язана з

обсягом, займаним початковою фазою з зарядовим впорядкуванням, то можна припустити що сингулярність температурної залежності стрибка намагніченості $\Delta M(T)$ поблизу 60 К відповідає переходу зразка в стан з колективним упорядкуванням заряду. Передбачувана критична температура $T_{CO} \cong 60$ К електронного фазового переходу в стан з зарядовим порядком лише незначно перевершує критичну температуру антиферомагнітного фазового переходу $T_N \cong 48,5$ К, отриману раніше з температурних залежностей магнітної сприйнятливості. Приріст намагніченості при індукованому переході в феромагнітний стан падає до нуля із зростанням температури вище T_{CO} в інтервалі температур ~ 90 К, що відповідає руйнуванню локального зарядового порядку з ростом температури і зменшенню до нуля його кореляційної довжини $\xi_{CO}(T)$ при температурах вище 150 К.

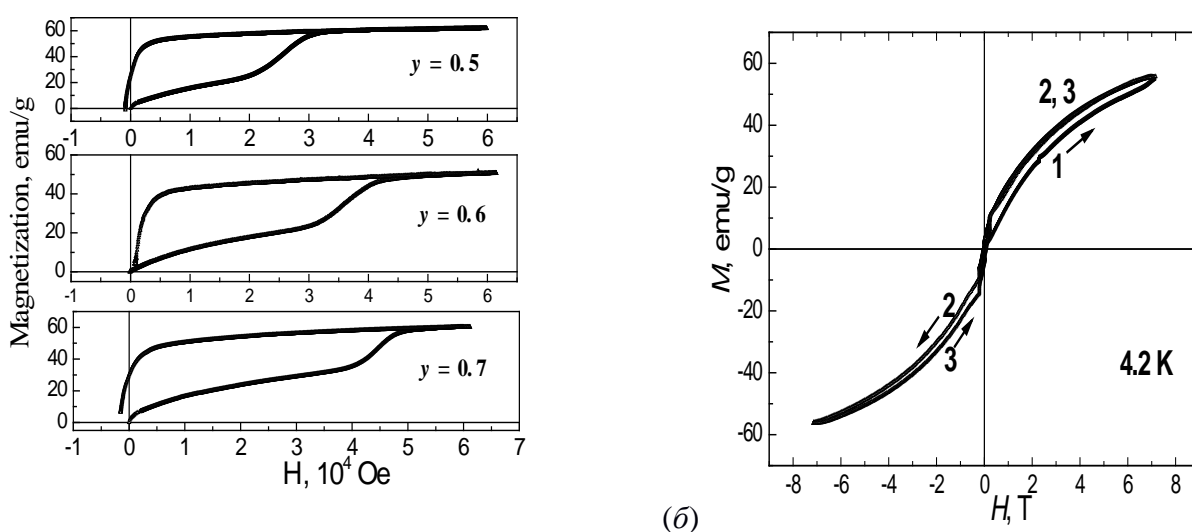
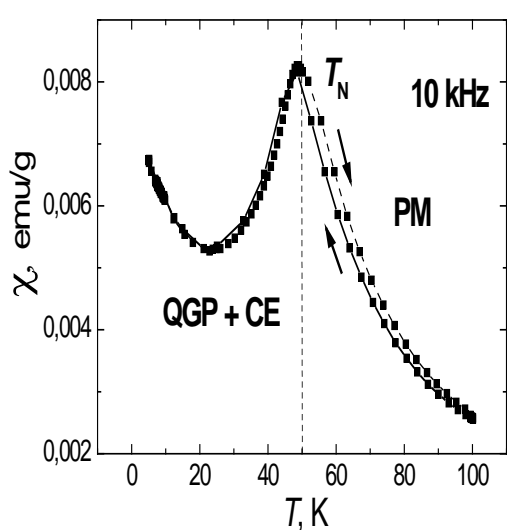


Рис.14. (а) - Еволюція ізотерм намагнічування зразків $(Sm_{1-y}Gd_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ з ростом концентрації гадолінію, виміряних в статичних магнітних полях при температурі 4.2 К. Нижня крива ізотерм відповідає зростанню напруженості H зовнішнього dc магнітного поля, тоді як верхня крива відповідає зворотньому ходу процесу намагнічування. (б) - Ізотерми намагнічування $M(H)$ зразка кераміки $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ при 4.2 К, виміряні при поетапних змінах статичного магнітного поля в інтервалі ± 75 кЕ.

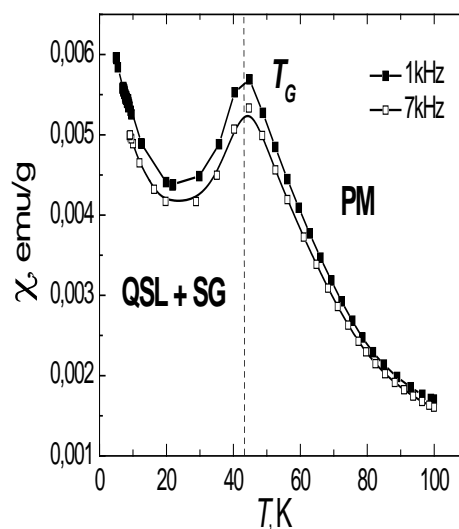
З метою простеження еволюції магнітних властивостей $(Sm_{1-y}Gd_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ в міру заміщення рідкземельних іонів в А-позиції іонами меншого радіуса, були досліджені індуковані полем метамагнітні фазові переходи в зразках з $y = 0.5, 0.6, 0.7$ і 1. Зі зростанням y польові залежності намагніченості, що отримані в статичних полях при 4,2 К, відповідають незворотньому метамагнітному фазовому переходу першого роду з критичними полями $H_c = 25$ кЕ, 36 кЕ і 45 кЕ відповідно для $y = 0.5, 0.6$ і 0.7. Виходячи з отриманої лінійної залежності критичного поля від концентрації Gd, можна було очікувати, що незворотний метамагнітний фазовий перехід з АФМ фази CE -типу в ФМ стан в зразку з $y = 1$ повинен відбутися в критичному полі $H_c \leq 75$ кЕ. Однак згідно температурної залежності ас магнітної сприйнятливості і ізотермам 1, 2, 3 намагніченості, отриманим при циклічних змінах зовнішнього dc

магнітного поля в інтервалі полів ± 70 кЕ при 4.2 К, в $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ при $T < 42$ К реалізується новий змішаний стан, що складається з неупорядкованої фази типу безщільової спінової рідини з характерною кюрі-вейссівською розбіжністю $\chi_{ac}(T)$ поблизу $T = 0$, впровадженій в спін-скляну матрицю з температурою "замерзання" спінів $T_G \cong 42$ К. Поява поблизу $T = 0$ з ростом змісту Gd ознак екзотичної магнітної фази типу безщільової спінової рідини в зразку $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ викликано плавленням квазідвовимірної зигзагоподібної АФМ структури *CE*- типу.

В даний час найпростішими методами ідентифікації та експериментального вивчення незвичайних властивостей квантових спінових рідин є вимірювання поблизу $T = 0$ температурних залежностей ас магнітної сприйнятливості в широкому діапазоні частот, температурних залежностей теплоємності і польових залежностей dc намагніченості зразків в широкому інтервалі значень вимірювального поля. Добре відомо, що поблизу абсолютного нуля температур магнітна сприйнятливість $\chi_{ac}(T)$ щільової квантової спінової рідини має широкий максимум, відповідний області температур, в якій усереднені постійні зв'язки між спінами і теплові збудження мають близькі значення, і наближається до нуля поблизу $T = 0$. У той же час магнітна сприйнятливість безщільової спінової рідини має характерну кюрі-вейссівську розбіжність поблизу абсолютного нуля температур. У нашому експерименті екзотичний неупорядкований стан спінів Mn в $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ типу безщільової спінової рідини проявився в характерній кюрі-вейссівській розбіжності $\chi_{ac}(T)$



(a)



(б)

Рис. 15. (а) - Температурний гістерезис залежностей магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ твердого розчину $(Sm_{0.5}Gd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$, отриманих при охолодженні і нагріванні зразка в змінному полі з напруженістю 17 Е на частоті 10 кГц. (б) - Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ твердого розчину $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$, отримані в змінному полі з напруженістю 17 Е на частотах 1 і 7 кГц.

поблизу $T = 0$ (рис. 15б) і незвичайній поведінці ізо терм намагніченості $M(H)$, виміряних при 4.2 К (рис. 14б). Згідно ізо термам намагніченості 1, 2, 3, отриманим

при змінах зовнішнього статичного магнітного поля в інтервалі полів ± 75 кЕ в кераміці $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, поблизу абсолютного нуля температур реалізується вироджений основний стан спінів Mn, властивості якого залежать від передісторії вимірювання намагніченості. У польових залежностях намагніченості відсутні ознаки незворотнього метамагнітного фазового переходу першого роду в ФМ стан, виявленого в попередніх зразках з $y = 0.5, 0.6, 0.7$, що свідчить про різку зміну властивостей основного стану ансамблю спінів Mn поблизу критичної позначки $y \approx 0.9$ при відносно невеликому зростанні концентрації гадолінію в зразках.

Новою особливістю ізотерм намагніченості $M(H)$ є незвичайна нелінійна залежність dc намагніченості від напруженості зовнішнього магнітного поля, властивості якої сильно залежать від передісторії вимірювань. Така польова залежність $M(H)$ не характерна для ізотерм намагнічування звичайних пара-, феро- або антиферомагнетиків. Вона носить проміжний характер, що може служити одним з важливих ознак існування стійких спінових кореляцій іонів марганцю NN типу з ближнім порядком. Прийнято вважати, що такий ближній порядок в квантовій спіновій рідині викликаний сильно анізотропною феромагнітною взаємодією китаївського типу. Це призводить до появи пов'язаних китаївським обміном пар магнітних моментів, стійких до впливу зовнішнього магнітного поля. Звертають на себе увагу розриви петлі гістерезиса намагніченості поблизу нульового зовнішнього магнітного поля, що свідчить про сильну чутливість стану квантової спінової рідини до зовнішнього магнітного поля.

У шостому розділі досліджувалися структурні, електронні та магнітні фазові перетворення в відпалених плівках аморфного германію методами ЕПР і рентгеноструктурного аналізу. У початкових зразках з температурою відпалу $T_a = 20$ °С спостерігався сигнал ЕПР з параметрами, близькими до параметрів добре відомого сигналу, обумовленого обірваними зв'язками з неспареними електронами, локалізованими на атомах Ge, - одиночна асиметрична лінія з $g = 2,019 \pm 0,005$ і $\Delta H = 37 \pm 2$ Е і густиною спінів $N_S \cong 1.9 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Відповідно до класифікації точкових дефектів в *a*-Ge, сигнал ЕПР з $g = 2,019$ пов'язаний з нейтральними парамагнітними дефектами типу D^0 , відповідним обірваним валентним зв'язкам атомів германію з одним неспареним електроном на орбіталі яка "бовтається". Таким центрам на діаграмі густини квантових станів відповідають два невеликих піки. Рівень Фермі "закріплений" між цими піками. В інтервалі температур відпалу 20 - 280 °С вид спектра ЕПР центрів D^0 не змінювався, але спостерігалася сильна немонотонна залежність густини неспарених спінів N_S від T_a . Поведінка спектра ЕПР різко змінилася при подальшому зростанні температури відпалу. При температурах відпалу $T_a \geq 290$ °С замість повільного зменшення інтенсивності лінії з $g \cong 2,019$ спостерігалася різке падіння N_S до значення $2.3 \cdot 10^{18}$ см⁻³ при $T_a = 340$ °С. Подальше зростання температури відпалу плівок супроводжувалось формуванням двох невеликих дуже вузьких піків кривої $N_S(T_a)$ центрів D^0 поблизу температури відпалу $T_a = 400$ °С і зменшенням інтенсивності спектра ЕПР до нуля при $T_a = 480$ °С. При температурах відпалу $T_a \geq 340$ °С з'являється додаткова вузька лінія спектра ЕПР з $g = 2,003 \pm 0,005$ і $\Delta H = 12 \pm 2$ Е, яка відповідна появі в зразках відпаленого *a*-Ge нового виду парамагнітних центрів. Відповідно до класифікації точкових дефектів в

a -Ge, нова вузька лінія повинна відповідати негативно зарядженому парамагнітному центру D^- (полярон малого радіусу), що виникає в a -Ge внаслідок самозахоплення електрона на валентному зв'язку. Інтенсивність спектру ЕПР D^- центрів різко збільшувалася із зростанням температури відпалу в інтервалі температур 340 - 450 $^{\circ}\text{C}$ з наступним різким падінням інтенсивності. Помітної зміни g - фактора і ширини двох спектрів ЕПР, відповідних нейтральним і зарядженим центрам типу D^0 і D^- з ростом температури відпалу не спостерігалось.

Аналіз експериментальних результатів дослідження еволюції спектру ЕПР і дифракції рентгенівських променів в відпалених плівках a -Ge з ростом температури відпалу дозволяє виділити три основних інтервали температур відпалу, відповідних формуванню і руйнуванню двох типів 2D сіток обірваних зв'язків. На першому етапі відпалу ($70^{\circ}\text{C} \leq T_a \leq 340^{\circ}\text{C}$) в аморфній плівці існують тільки нейтральні парамагнітні центри (ПЦ) типу D^0 з відносно невисокою концентрацією неспарених спінів $N_S \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, які локалізовані на обірваних зв'язках атомів германію. На другому етапі відпалу ($340^{\circ}\text{C} \leq T_a \leq 500^{\circ}\text{C}$) в плівці a -Ge співіснують два типи парамагнітних центрів: нейтральні ПЦ типу D^0 і негативно заряджені ПЦ типу D^- з неспареним спіном самозахопленого на валентному зв'язку електрона (полярон малого радіусу). Середня спінова щільність цих центрів $N_S \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ приблизно однакова і на порядок менше ніж в початковому зразку. На третьому етапі відпалу при температурах $T_a \geq 500^{\circ}\text{C}$ у закристалізованому стані плівок ЕПР центрів D^0 не був зареєстрований. Однак сигнал ЕПР парамагнітних центрів типу D^- спостерігався і в закристалізованому стані плівок з $N_S \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, що на два порядки менше, ніж концентрація D^0 в початковому зразку. Цікавою особливістю залежності $N_S(T_a)$ є наявність чітко вираженого розщеплення інтенсивностей спектрів ЕПР парамагнітних центрів D^0 і D^- на другому етапі відпалу на два вузьких піку майже рівної інтенсивності поблизу однієї і тієї ж температури відпалу $T_a = 450^{\circ}\text{C}$, розташованої поблизу температури $T_{cr} \cong 500^{\circ}\text{C}$ кристалізації плівок a -Ge. Мабуть, цей результат тісно пов'язан з добре відомою "двогорбою" функцією розподілу густини станів парамагнітних центрів типу D^0 в енергетичній щілині аморфних напівпровідників поблизу E_F . Таким чином, було встановлено, що при відпалі плівок a -Ge с температурою $T_a < 300^{\circ}\text{C}$ формується 2D сітка ОЗ на поверхні пір, тоді як при $T_a > 300^{\circ}\text{C}$ обірвані зв'язки локалізовані на поверхні мікрочастінок. Отримана залежність густини спінів $N_S(T_a)$ відповідає густині електронних станів поблизу E_F . Вона має вигляд суперпозиції вузького і широкого піків поблизу $T_a \approx 70^{\circ}\text{C}$ для плівок відпалених при температурах нижче 300°C , тоді як для плівок, що відпалені при більш високих температурах, ця залежність має вигляд двох гострих піків. Пікові сингулярності в залежності $N_S(T_a)$ викликані зміщенням рівня E_F при відпалі.

При дослідженні температурної залежності спектру ЕПР обірваних зв'язків в плівці з $T_a = 70^{\circ}\text{C}$ вперше були виявлені аномалії спектру магнітного резонансу при температурах вимірювань нижче 200 К, які чітко свідчать про феромагнітне впорядкування спінів ОЗ. У плівці a -Ge товщиною 25 мкм, відпаленої при 70°C ($N_S \cong 2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), при температурах зразка нижче 200 К було виявлено розщеплення спектру ЕПР на дві компоненти: вузьку лінію з $g \cong 2,019$, $\Delta H \cong 37 \text{ E}$, відповідну ізольованим спінам обірваних зв'язків, і лінію додаткового резонансного

НВЧ поглинання. Форма і положення в магнітному полі лінії додаткового НВЧ поглинання при низьких температурах сильно залежали від напрямку зміни зовнішнього постійного магнітного поля при записах магнітних резонансів (польовий гістерезис). Перераховані особливості додаткового резонансного НВЧ поглинання дозволили ідентифікувати його як феромагнітний резонанс (ФМР), що виникає при температурах нижче критичної температури $T_c \cong 170$ К початку переходу відпаленої парамагнітної плівки a -Ge в неоднорідний феромагнітний стан. Можливими причинами виникнення феромагнітного упорядкування спінів обірваних зв'язків в відпалених плівках a -Ge при температурах нижче критичної позначки $T_c \approx 150$ К є їх висока густина, мала величина енергії кореляцій електронів.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що поява і еволюція надпровідності в системах допованих купратів $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ тісно пов'язана з формуванням в металевих CuO_2 шарах при $y > 6.3$ періодичних квазідвовимірних динамічних наноструктур дірок типу зарядових страйпів у вигляді низькочастотних хвиль зарядової густини. Встановлено, що стабілізація періодичної орто-II фази поблизу кисневого індексу $y = 6.5$ призводить до захоплення динамічних зарядових страйпів надструктурою орто-II фази в вигляді 1D статичної хвилі зарядової густини. З ростом індекса до $y = 6.9$ поверхня Фермі реконструюється і з'являється сингулярність Ван-Хова густини електронних станів поблизу E_F .

2. У мікрохвильовому діапазоні електромагнітних хвиль в зразках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ з оптимальним допуванням виявлений фазовий перехід в стан з орбітальним парамагнетизмом спонтанних вихорових струмів, топологічний фазовий перехід Костерлітца-Таулесса розв'язання 2D вихорових пар, топологічний фазовий перехід Костерлітца-Таулесса-Березинського розв'язання електрон - діркових пар, резонанс джозефсонівської плазми в стосі надпровідних CuO_2 шарів.

3. Встановлено, що в системі допованих манганітів $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ фазовий перехід діелектрик-метал відбувається з ростом x поблизу критичної концентрації кальцію $x_{c1} \cong 0.15$ внаслідок закривання ян-теллерівської щілини в спектрі носіїв заряду. Перехід першого роду з діелектричного в металевий феромагнітний стан викликаний зміною механізму феромагнітного обміну між спінами марганцю. Згідно побудованої магнітної $T - x$ фазової діаграми, подальше зростання концентрації Ca призводить до фазового переходу першого роду з металевого ФМ стану в квазідвовимірну діелектричну АФМ фазу CE -типу з просторово-модульованим орбітальним і зарядовим впорядкуванням поблизу критичної позначки $x_{c2} \cong 0.5$.

4. Виявлено, що в системах самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; \delta \cong 0.1$) ізовалентне заміщення іонів лантану рідкоземельними іонами з меншим радіусом призводить до формування квазідвовимірних синусоїдально модульованих АФМ структур A -, E - і CE - типу з малою (нульовою) магнітною анізотропією в ab -площинах. Фрустрація квазідвовимірних антиферомагнітних структур спінів Mn при значеннях середнього іонного радіуса іонів заміщення порядку $\langle r_A \rangle \cong 1.13$ Å призводить до появи квантової спінової рідини з щілиною в спектрі магнітних збуджень, електрон-діркової рідини у вигляді металевих крапель і

локальної надпровідності в вигляді 2D сітки надпровідних петель з джозефсонівськими контактами при температурах нижче 60 К.

5. Встановлено, що магнітна $T - y$ фазова діаграма допованих стронцієм систем $R_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ ($R = Nd, Sm, Gd$) з малим структурним безладом асиметрична і містить характерні ознаки "гігантських" флуктуацій електронних і магнітних властивостей параметрів порядку, що виникають поблизу межі існування металеві ФМ фази і діелектричної АФМ фази CE -типу поблизу $\langle r_A \rangle \cong 1.3 \text{ \AA}$. У зразках системи $(Sm_{1-y}Gd_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ з $y = 0.5, 0.6$ і 0.7 при температурах нижче 50 К виникає змішаний стан двох фаз - впорядкованої АФМ фази CE -типу з зарядовим і орбітальним порядком і неупорядкованої квантової фази Гріффітса. З ростом магнітного поля до критичного значення відбувається незворотний фазовий перехід першого роду з діелектричної АФМ фази CE -типу в металеву феромагнітну фазу. Подальше зростання концентрації гадолінію до значення $y = 1.0$ призводить до фазового переходу системи спінів марганцю в змішаний стан двох фаз без дальнього магнітного порядку - немагнітний стан типу безщільової спінової квантової рідини і фази спінового скла, що співіснують в нульовому dc зовнішньому магнітному полі при температурах нижче 50 К.

6. За даними ЕПР і рентгеноструктурного аналізу встановлено існування двох типів 2D сіток обірваних валентних зв'язків $a - Ge$ на поверхнях мікропор і мікрокристалітів, що виникають в процесі кристалізації плівок аморфного германію, викликаним їх відпалом в інтервалі температур 20 - 600 °С. Вперше виявлено характерні ознаки неоднорідного феромагнітного упорядкування неспарених спінів обірваних зв'язків германію при температурах нижче 170 К. Причинами феромагнітного упорядкування неспарених спінів обірваних зв'язків є їх висока густина в окремих плівках і мала величина енергії кореляції електронів, локалізованих на обірваних валентних зв'язках германію поблизу рівня Фермі.

СПИСОК ЖУРНАЛЬНИХ СТАТЕЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Буханько Ф.Н.** Ферромагнитное упорядочение спинов оборванных связей в аморфном германии / Ф.Н. Буханько // ФТТ. – 1988. – Т. 30, № 9. – С. 2854 – 2856.
2. **Буханько Ф.Н.** Влияние отжига на спиновую плотность оборванных связей и структуру аморфного германия / Ф.Н. Буханько, В.Д. Окунев, З.А. Самойленко // Известия вузов. Физика. – 1989. - № 7. – С. 51 – 57.
3. **Буханько Ф.Н.** Концентрационные фазовые переходы в керамике $YBa_2Cu_3O_y$ ($6.0 < y \leq 7.0$) / Ф.Н. Буханько, Н.А. Дорошенко, В.И. Каменев, Л.В. Лукьяненко, В.А. Мишин, Л.Т. Цымбал, С.Н. Кудряшова // ФТТ. – 1991. – Т. 33, № 6. – С. 1754 – 1761.
4. **Буханько Ф.Н.** Локализация носителей в системе 1-2-3 по данным ЭПР и СВЧ диэлектрической восприимчивости / Ф.Н. Буханько, Н.А. Дорошенко, Л.В. Лукьяненко // ФНТ. – 1991. – Т. 17, № 10. – С. 1307 – 1310.
5. **Буханько Ф.Н.** Микроволновое поглощение при фазовых переходах в нормальном состоянии соединений 1-2-3 с дефицитом кислорода / Ф.Н. Буханько, Н.А. Дорошенко // ФТТ. – 1994. – Т. 36, № 6. – С. 1760 – 1769.
6. **Буханько Ф.Н.** Орбитальный парамагнетизм π - колец в $Y-Ba-Cu-O$ керамике / Ф.Н. Буханько // СФХТ. – 1995. – Т. 8. - № 3. – С. 500-506.

7. **Буханько Ф.Н.** Парамагнитный эффект Мейснера в смешанном состоянии Y-Ba-Cu-O керамики / ФНТ. –1996. –Т.22. -№ 6. –С. 701-704.
8. **Bukhanko F.N.** Orbital paramagnetism of Y-Ba-Cu-O ceramics / F.N. Bukhanko, N.A. Doroshenko // Functional Materials. –1996. –V.3. –No.3. –P.295 –299.
9. **Буханько Ф.Н.** Фазовый переход развязывания вихрей в YBa₂Cu₃O_{6,9} керамике / Ф.Н. Буханько // ФТВД. –1998. –Т.8. -№4. –С. 115-121.
10. **Bukhanko F.N.** Microwave excitation of Josephson plasma mode and Swihart waves in vortex state of YBa₂Cu₃O_{6,9} ceramics / F.N. Bukhanko // Physica C-2000. – V.341-348.-P. 1171-1172.
11. **Bukhanko F.N.** Micromagnetism of DyBa₂Cu₃O_y compounds / F.N. Bukhanko, N.A. Doroshenko, V.I. Kamenev // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 242-245, 1100-1102 (2002).
12. **Буханько Ф.Н.** Влияние локальных деформаций кристаллической решетки на магнетизм допированных La_{1-x}Ca_xMnO₃ соединений с ян-теллеровскими ионами / Ф.Н. Буханько, В.П. Дьяконов, Н.А.Дорошенко, В.И. Каменев. В.А.Бородин // ФТВД.-2003.-Т.13., № 4.- С. 49 – 62.
13. Dyakonov V. Structural and magnetic properties of La_{1-x}Pr_xMnO_{3+δ} (0 ≤ x ≤ 1. 0) / V. Dyakonov, **F.Bukhanko**, V. Kamenev, E. Zubov, S. Baran, T. Jaworska-Golab, A. Szytula, E. Wawrzynska, B. Penc, R. Duraj, N. Stusser, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, K. Dyakonov, J. Pientosa, O. Manus, A. Nabialek, P. Aleshkevych, R. Puzniak, A. Wisniewski, R. Zuberek, and H. Szymczak//Phys.Rev.B.- 2006.- V. 74.-P 024418-024430.
14. Dyakonov V. Lattice distortion effect on structure and spin ordering of Mn ions in La_{1-x}Nd_xMnO₃ manganites / V. Dyakonov, **F.N Bukhanko**, V.I. Kamenev, E.E. Zubov, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, V. Mikhaylov, R. Puzniak, A. Wisniewski, K. Piotrowski, V. Varyukhin, H. Szymczak, A. Szytula, R. Duraj, N. Stusser, A. Arulraj, S. Baran, B. Penc, T. Jaworska-Golab, R. Zuberec// Phys. Rev. B-2008.-V. 77.-P.214428-1-214428-12..
- 15.Тодрис Б.М. Особенности P-T-H диаграммы твердого раствора (Sm_{0,5}Gd_{0,5})_{0,55}Sr_{0,45}MnO₃ / Б.М.Тодрис, Н.А. Дворников, **Ф.Н. Буханько**, В.И. Вальков // ФНТ.- 2009.- Т.54, № 2. – С. 998 - 1003.
16. **Bukhanko F.N.** Metamagnetic Phase Transitions in (Sm_{0,5}Gd_{0,5})_{0,55}Sr_{0,45}MnO₃ Ceramics / F. N. Bukhanko // Physics Research International Journal, vol. 2012, Article ID 632016, 7 pages, 2012.
17. **Буханько Ф.Н.** Фазовые превращения в La_{1-y}Pr_yMnO_{3+δ} (0 ≤ y ≤ 1) манганитах / Ф.Н. Буханько // ФТВД.- 2012.- Т. 22, № 3.- С. 134-165.
18. **Буханько Ф.Н.** Метамагнитные фазовые переходы в (Sm_{0,5}Gd_{0,5})_{0,55}Sr_{0,45}MnO₃ керамике, индуцированные статическими и импульсными полями / Ф.Н. Буханько // ФТТ.- 2012.- Т.54, №6.-С.1128-1135.
19. **Буханько Ф.Н.** Фазовые превращения в манганитах La_{1-y}Pr_yMnO_{3+δ}, индуцированные искажениями кристаллической решётки / Ф.Н. Буханько // ЖЭТФ.- 2013.- Т.143, №3.- С.681-694.
20. **Буханько Ф.Н.** Флуктуации параметров порядка в R_{0,55}Sr_{0,45}MnO₃ манганитах вблизи фазового перехода металл-диэлектрик / Ф.Н. Буханько, А.Ф.. Буханько // ФТТ.- 2013. - Т.55, №6.- С. 1093-1102.

21. **Буханько Ф.Н.** Модулированные квазидвумерные антиферромагнитные структуры в манганитах $La_{1-y}Nd_yMnO_{3+\delta}$ / Ф.Н. Буханько // ФТТ.-2014.-Т.56, №3-С.463-475.

22. **Буханько Ф.Н.** Сосуществование спиновой и электронно-дырочной квантовых жидкостей в фрустрированных манганитах $La_{1-y}Sm_yMnO_{3+\delta}$ / Ф.Н. Буханько, А.Ф. Буханько // ФТТ.- 2015.- Т.57, №6. - С.1098 - 1111.

АНОТАЦІЯ

Фазові перетворення в низьковимірних електронних і спінових системах з конкуруючими параметрами порядку.- Рукопис. Дисертація на здобуття вченого ступеня доктора фізико-математичних наук за фахом 01.04.07 - фізика твердого тіла.- Донецький фізико-технічний інститут імені А.А. Галкіна НАН України, Київ, 2020.

У дисертації досліджено формування та руйнування квазидвовимірних електронних і спінових структур в декількох системах ВТНП купратів, манганітів з решітками типу перовскіту і серій відпалених плівок аморфного германію методами дифракції рентгенівських променів, мікрохвильового імпедансу, електронного парамагнітного резонансу, вимірювань dc опору, вимірювань намагніченості в постійних і імпульсних магнітних полях, магнітної сприйнятливості та діелектричної константи в змінних полях. Була детально вивчена дія зовнішніх впливів у вигляді змін складу зразків, температури, напруженості dc і ac зовнішніх магнітних полів і режиму вимірювань на структурні, електронні та магнітні фазові перетворення в цих з'єднаннях. На основі отриманих результатів були побудовані експериментальні структурні і магнітні фазові діаграми.

Ключові слова: фазові перетворення, низьковимірний, впорядкування.

АННОТАЦИЯ

Фазовые превращения в низкоразмерных электронных и спиновых системах с конкурирующими параметрами порядка.- Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела.- Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина НАН Украины, Киев, 2020.

В диссертации исследовано формирование и разрушение квазидвумерных электронных и спиновых структур в нескольких системах ВТСП купратов, манганитов с решёткой типа перовскита и серий отожжённых плёнок аморфного германия методами дифракции рентгеновских лучей, микроволнового импеданса, электронного парамагнитного резонанса, измерений dc сопротивления, измерений намагничённости в постоянных и импульсных магнитных полях, магнитной восприимчивости и диэлектрической постоянной в переменных полях. Было детально изучено влияние внешних воздействий в виде изменений состава образцов, температуры, напряжённости dc и ac внешних магнитных полей и режима измерений на структурные, электронные и магнитные фазовые превращения в этих соединениях. В работе показано, что появление и эволюция сверхпроводимости в системах допированных купратов $(RE)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ ($RE=Y, Dy, Gd$; $0 \leq x \leq 1$) тесно связано с формированием в металлических CuO_2 слоях при $y > 6.3$ периодических квазиодномерных динамических наноструктур дырок типа зарядовых страйпов в виде фрагментов низкочастотных волн зарядовой плотности. В микроволновом диапазоне электромагнитных волн в образцах $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ с оптимальным

допированием обнаружен фазовый переход в состояние с орбитальным парамагнетизмом спонтанных вихревых токов, топологический фазовый переход Костерлитца-Таулесса развязывания 2D вихревых пар, топологический фазовый переход I-рода типа Костерлитца-Таулесса-Березинского развязывания электрон-дырочных пар. Установлено, что в системе $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ фазовый переход диэлектрик-металл происходит при $x_c \equiv x_{\text{dm}} \cong 0.12$ и сопровождается исчезновением ян-теллеровских искажений кристаллической решётки, резким ростом температуры перехода в металлическое ферромагнитное состояние. В узком интервале концентраций Ca вблизи $x \cong 0,5$ в области температур 150-220 К сосуществуют металлическая ФМ фаза и диэлектрическая АФМ фаза *CE*-типа. Установлено, что в системах самодопированных манганитов $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($R=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$; $\delta \cong 0.1$) изовалентное замещение ионов лантана редкоземельными ионами с меньшим радиусом приводит до формирования квазидвумерных синусоидально модулированных АФМ структур *A*-, *E*- и *CE*- типа с малой (нулевой) магнитной анизотропией в *ab*-плоскостях. Фрустрация квазидвумерных антиферромагнитных структур спинов Mn при значениях среднего ионного радиуса ионов замещения порядка $\langle r_A \rangle \cong 1.13 \text{ \AA}$ приводит к появлению квантовой спиновой жидкости с щелью в спектре магнитных возбуждений, электрон-дырочной жидкости в виде металлических капель и локальной сверхпроводимости. В $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ для $y = 0.5$ реализуется двухфазное состояние в виде АФМ структуры *CE*- типа, внедрённой в матрицу типа квантовой фазы Гриффитса. Зигзагообразная АФМ структура *CE*-типа сохраняется в образцах с концентрацией $y = 0.5, 0.6$ и 0.7 , но разрушается при дальнейшем росте y с резким переходом в состояние бесщелевой квантовой спиновой жидкости внедрённой в спин-стекольную матрицу с $T_G \cong 42 \text{ K}$.

Ключевые слова: фазовые превращения, низкоразмерный, упорядочение.

THE SUMMARY

Phase transformations in low-dimensional electronic and spin systems with competing order parameters.- Manuscript. Thesis for a competition of doctor science degree in physics and mathematics, 01.04.07 speciality – solid state physics. - Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2020.

The formation and destruction of the quasi-two-dimensional electronic and spin structures in several HTSC cuprate systems, manganites with a perovskite type lattice and a series of annealed films of amorphous germanium have been studied in this thesis by methods of X-ray diffraction, microwave impedance, electron paramagnetic resonance, dc resistance measurements, magnetization measurements in constant and pulsed magnetic fields, magnetic susceptibility and dielectric constant in alternating fields. The effect of external influences in the form of changes in the composition content, temperature, strength dc and ac of the external magnetic field and the measurement mode on the structural, electronic, and magnetic phase transformations in these compounds have been studied in detail. Based on the results obtained, experimental structural and magnetic phase diagrams were constructed.

Keywords: phase transformations, low-dimensional, ordering.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 1.9. Тир. 100 прим. Зам. № 028-20.
Підписано до друку 03.02.2020. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

СТИЛЬ®
ИЗДАТ
ТИПОГРАФІЯ
www.stil-izdat.com