

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ім. А.А. ГАЛКІНА**

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б. І. ВЄРКІНА**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Буханько Федір Миколайович

УДК: 538.91, 538.94

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.07- фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

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

_____ Ф.Н. Буханько

Київ - 2020

АНОТАЦІЯ

Буханько Ф.М. **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 ім. А.А. Галкіна НАН України, Київ. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна Національної академії наук України, Харків, 2020.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначено мету та задачі досліджень, методи їх досягнення, сформульовано основні результати, їх наукова новизна та практичне значення, викладено основний вклад дисертанта, представлені відомості про публікації здобувача та апробацію роботи.

У першому розділі дисертації за даними вимірів НВЧ імпедансу $R(x)$ трьох систем ВТНП купратів $(RE)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ ($RE = Y, Dy, Gd; 0 \leq x \leq 1$) при 300 К виявлений концентраційний фазовий перехід I-роду поблизу критичного значення домішки кисню $x_c \equiv x_{dm} \cong 0.4$ типу моттівського електронного фазового переходу діелектрик - метал. Пороговий характер залежностей $R(x)$ поблизу x_{dm} якісно узгоджується з теоретичною ступеневою залежністю ефективної провідності неоднорідного середовища в ас полі поблизу порогу протікання. Поява характерного плато в концентраційних залежностях мікрохвильового опору $R(x)$, критичної температури переходу в надпровідний стан $T_c(x)$, параметрів кристалічної решітки $\eta(x)$ і $c(x)$ поблизу $x \cong 0.5$ в $(Y, Dy)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ викликане появою статичних страйпів в результаті пининга флюктуючої страйп - подібної структури делокалізованих носіїв заряду в CuO_2 шарах метастабільної орто-II надструктурою кристалічної решітки, що призводить до їх локалізації. Виміряну залежність $\epsilon_{НВЧ}(x)$ в системі $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ можна якісно пояснити за допомогою виразів для діелектричної проникності $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$, отриманих раніше теоретично з урахуванням низькочастотних збуджень плазми вільних носіїв заряду різної розмірності в CuO_2 шарах і CuO_x ланцюжках з сильно анізотропним квазіакустичним законом дисперсії. Виявлені квантові флюктуації заряду, локалізованого на

міжгранульних межах і межах доменів двійникування. У системах $(RE)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ ($RE = Y, Dy, Gd$) виявлений різкий мінімум концентраційних залежностей мікрохвильового опору поблизу $x_{opt} \cong 0.9$, який можна віднести до існування пікової сингулярності Ван - Хова функції густини станів вільних носіїв на плоских ділянках поверхні Ферми цих з'єднань. Поява цієї сингулярності в залежностях $R(x)$ викликана зміщенням рівня Ферми у валентній зоні досліджених купратів із зростанням x .

У другому розділі виявлено аномальне зростання НВЧ магнітної проникливості $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки при температурах нижче за критичну температуру $T_c \cong 90$ К переходу в надпровідний стан, який якісно узгоджується з поведінкою dc магнітної сприйнятливості в BSCCO кераміці з парамагнітним ефектом Мейснера. Згідно із загальноприйнятими моделями, проникнення мікрохвильового магнітного потоку в надпровідний зразок при температурах нижче T_c здійснюється у вигляді гіпервихорів, пинингованих на джозефсонівських $(0 - \pi)$ - контактах. У нульовому зовнішньому магнітному полі в зразках $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки виявлені характерні ознаки фазового переходу Костерлітца-Таулесса поблизу критичної температури $T_{KT} = 88 - 89$ К у вигляді вузького піку НВЧ поглинання і скачка реактивної компоненти імпедансу. Цей результат свідчить про те, що в досліджених зразках надпровідні CuO_2 шари ефективно розв'язані. Із зростанням напруженості магнітного поля виявлений резонанс джозефсонівської плазми на частоті 9.2 ГГц поблизу 87 К.

У третьому розділі виявлено що фазовий перехід діелектрик-метал в системі $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ відбувається при $x_c \cong x_{dm} \cong 0.12$ і супроводжується зникненням ян-теллерівських спотворень кристалічної решітки, різким зростанням температури переходу у феромагнітний стан. У вузькому інтервалі концентрацій Ca поблизу $x \cong 0,5$ в ділянці температур 150 – 220 К співіснують металева ФМ фаза і діелектрична АФМ фаза CE -типу.

У четвертому розділі побудована $T - y$ фазова діаграма $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$. Сингулярності магнітних і структурних властивостей, виявлені у вигляді піків і

перегинів концентраційних залежностей намагніченості і параметрів кристалічної решітки в псевдокубічній фазі в інтервалі температур 4,2 - 300 К, пояснені у рамках існуючих уявлень про вплив нестинга поверхні Ферми на ренормалізацію густини електронних станів і дисперсію дірок зблизька E_F за наявності сильного зв'язку дірок з низькочастотними оптичними фононами. Побудована $T - y$ фазова діаграма $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. В зразках з $y = 0.9$ і 1.0 при температурах $T < 12$ К співіснують модульовані АФМ стани A - і E - типу, подібні до синусоїдальної і спіральної структурам спінів Mn, досліджених раніше в RMnO_3 мультифероїках. Магнітні $T - H$ фазові діаграми цих зразків характерні для квазідвовимірного АФМ з дуже малою (нульовою) магнітною анізотропією. У полях $H > 10$ кЕ відбувається впорядкування моментів неодима і квантування спектру дірок. Побудована $T - y$ фазова діаграма $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. В зразках з $y \geq 0.8$ виявлені ознаки плавлення квазідвовимірних АФМ структур A - і CE - типу у вигляді падіння критичної температури переходу в фрустрований АФМ стан і намагніченості зразків зі зростанням y . Плавлення АФМ структур A - і CE - типу призводить до існування в цих з'єднаннях при температурах нижче ~ 60 К АФМ кореляцій що флюктують в часі типу спінової рідини. Порогові сингулярності температурних залежностей ас діелектричної проникності в системі $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ пояснені конденсацією газу екситонів в екситонному діелектрику у вигляді металевих крапель ЕДР з енергією зв'язку E_B , що нелінійно росте від нуля до 29 меВ із зростанням концентрації Sm. Для значень $y \geq 0.9$ при температурах нижче 60 К виявлені ознаки співіснування ЕДР і НП конденсату.

У п'ятому розділі встановлено що в системі $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ для $y = 0.5$ реалізується двофазний стан у вигляді АФМ структури CE - типу, впровадженою в матрицю типу квантової фази Гріффітса з характерною для низькорозмірних систем з квантовим магнітним безладом Кюрі-подібною розбіжністю $\chi_{ac}(T)$ поблизу $T = 0$. Зигзагоподібна АФМ структура CE -типу зберігається в зразках з концентрацією $y = 0.5, 0.6$ і 0.7 , але руйнується при подальшому зростанні y з переходом в стан безцільовий спінової рідини з кюрі-

вейссівською розбіжністю $\chi_{ac}(T)$ поблизу $T = 0$, впровадженою в спін-склянну матрицю з $T_G \cong 42$ К. Зростання магнітного поля приводить до незворотнього переходу CE - фази у ФМ стан. Згідно з ізотермами намагніченості $M(H)$, отриманих при послідовних змінах зовнішнього статичного магнітного поля в інтервалі полів ± 70 кЕ при 4.2 К, і магнітній сприйнятливості, в кераміці $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ в інтервалі $0 < T \leq 42$ К реалізується двофазний невпорядкований стан спінів Mn, що складається з безщільової спінової рідини з характерною кюрі-вейссівською розбіжністю $\chi_{ac}(T)$ поблизу $T = 0$, впровадженою в спін-склянну матрицю з температурою "замерзання" $T_G \cong 42$ К.

У шостому розділі знайдено що за даними дослідження ЕПР обірваних зв'язків (ОЗ), при відпалі плівок a - Ge с температурою $T_a < 300$ °С формується сітка-I ОЗ на поверхні мікропор, тоді як при $T_a > 300$ °С ОЗ локалізовані на поверхні мікрокристалітів у вигляді сітки-II. Отримана залежність густини спінів $N_S(T_a)$ відповідає густині електронних станів зблизька E_F . Вона має вигляд суперпозиції вузького і широкого піків поблизу $T_a \approx 70$ °С для сітки-I, тоді як для сітки-II ця залежність має вигляд двох гострих піків. При дослідженні температурної залежності спектру ЕПР обірваних зв'язків в плівці a - Ge з $T_a = 70$ °С виявлено розщеплювання спектру ЕПР на дві компоненти: вузьку лінію з $g \cong 2,019$, $\Delta H \cong 37$ Э, що відповідає ізольованим спінам обірваних зв'язків, і лінію додаткового резонансного НВЧ поглинання, яка має усі характерні ознаки ФМР. Причинами ФМ впорядкування спінів ОЗ при температурах нижче за критичне значення $T_c \approx 150$ К являється їх висока густина і мала величина енергії кореляцій електронів, локалізованих на ОЗ.

Ключові слова: фазові перетворення, низьковимірний, впорядкування.

THE SUMMARY

Bukhanko F.N. **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. – B. Verkin Institute

for Low Temperature Physics and Engineering of the National academy of sciences of Ukraine, Kharkov, 2017.

In the introduction the actuality of the topic of the dissertation is substantiated, the purpose and tasks of the research are determined, as well as the methods of their achievement. The main results of the work, their scientific novelty and practical significance, the main contribution of the dissertation, information about publication of the applicant and testing of work are presented.

In the first section according to measurements of microwave impedance $R(\omega)$ of HTSC cuprates systems (RE) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (RE = Y, Dy, Gd; $0 \leq x \leq 1$), a Mott-type electronic phase transition dielectric-metal is found out at 300 K near to critical value of an impurity of oxygen $x_c \equiv x_{dm} \cong 0.4$. Threshold character of dependences $R(\omega)$ close x_{dm} is qualitatively agrees with theoretical power dependence of effective conductivity of the non-homogeneous medium in ac a field near to a percolation threshold. The appearance of a characteristic plateau in concentration dependences of microwave resistance $R(\omega)$, critical temperature of transition in superconducting state $T_c(\omega)$, parameters of a crystal lattice $\eta(\omega)$ and $c(\omega)$ close $x \cong 0.5$ in (Y, Dy) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ is caused by occurrence static stripes in these samples. The static stripes are arises as a result of pinning of fluctuating charge carriers stripe-like structures in CuO_2 layers by metastable ortho-II superstructure of a crystal lattice that leads to their localization. The measured dependence of microwave $\varepsilon(\omega)$ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ it is possible to explain qualitatively by means of expressions for dielectric permeability $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$, received earlier theoretically. These expressions are taking into account low-frequency excitations of free carriers plasma with various dimension in 2D CuO_2 layers and 1D CuO_x chains with strongly anisotropic quasi-acoustical dispersion law. Quantum fluctuations of the charges localized on intergranular borders and twin domains boundaries are found out. In systems (RE) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (RE = Y, Dy, Gd) the sharp minimum of concentration dependences of microwave resistance close $x_{opt} \cong 0.9$ which can be carried to existence Van-Hove peak of free carriers density function on flat parts of a Fermi surface of these copper oxides is found out. Occurrence of

this singularity in dependences $R(y)$ is caused by displacement of Fermi level in a valency zone of investigated cuprates with growth x .

In the second section anomalous growth of microwave magnetic permeability of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ceramics is found out at temperatures below critical temperature $T_c \cong 90$ K of transition in a superconducting state which is qualitatively accorded with behaviour of a dc magnetic susceptibility in BSCCO ceramics with paramagnetic Meissner effect. According to the generally accepted models, penetration of a microwave magnetic flux $\Phi(T)$ into the superconducting sample with paramagnetic Meissner effect at temperatures below T_c is carried out in the form of hypervortices penetrating the network of Josephson $(0 - \pi)$ -junctions. In a zero external magnetic field in samples of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ceramics characteristic signs of the Kosterlitz- Thouless phase transition near to critical temperature $T_{KT} = 88 - 89$ K in the form of narrow peak of microwave absorption and jump of reactive component of surface impedance are found out. This result testifies that in the investigated samples superconducting CuO_2 layers are effectively untied. With growth of intensity of a magnetic field the Josephson plasma resonance on frequency 9.2 GHz is found out at the temperature 87 K.

In the third section was founded that phase transition dielectric-metal in system $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ occurs at $x_c \equiv x_{\text{dm}} \cong 0.12$ and is accompanied by disappearance of Jahn-Teller distortions of a crystal lattice and sharp growth of temperature of transition in a metal ferromagnetic state. In a narrow interval of concentration Ca close $x \cong 0,5$ in the temperature interval 150 - 220 K co-exist a metal FM phase and a dielectric AFM phase of CE - type.

In the fourth section it is constructed $T - y - \langle r_A \rangle$ phase diagramme of $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. Singularities of the magnetic and structural properties, found out in the form of peaks and kinks of concentration dependences of magnetization and parametres of a crystal lattice in a pseudo-cubic phase in the range of temperatures 4,2 – 300 K, are explained within the limits of existing conceptions about influence of a Fermi surface nesting on renormalization of electronic states density and a dispersion of holes close to E_F in the presence of strong bond of free holes with low-

frequency optical phonons. It is constructed $T-y-\langle r_A \rangle$ phase diagramme of $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. In samples with $y = 0.9$ and 1.0 at temperatures $T < 12$ K co-exist modulated AFM structures of A - and E - types, similar to sinusoidal and spiral structures of Mn spins, investigated earlier in RMnO_3 multiferroics. Magnetic T - H phase diagrammes of these samples are characteristic for quasi-two-dimensional AFM with very small (zero) magnetic anisotropy. In fields above 10 kOe there is a ordering of the Nd magnetic moments and quantization of a spectrum of free holes. It is constructed $T-y-\langle r_A \rangle$ phase diagramme of $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. In samples with $y \geq 0.8$ signs of melting of quasi-two-dimensional AFM structures of A - and CE - type in the form of drop of critical temperature of transition in a frustrated AFM state and magnetization with growth y are found out. Melting of AFM structures leads to existence in these samples at temperatures below ~ 60 K fluctuating in time AFM correlations with properties of a spin liquid. Threshold singularities of temperature dependences of ac dielectric permeability in system $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ are explained by condensation of exciton gas in excitonic dielectric as metal drops of an elektron-hole fermi-liquid with energy of bond E_B , growing from zero to 29 meV with growth of concentration Sm. For values $y \geq 0.9$ evidences of coexistence of two quasi-two-dimensional electronic quantum liquids are found out at temperatures more low 60 K in the form of drops of a metal electron-hole liquid and a local superconducting Bose condensate.

In the fifth section it was founded that in system $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ for $y = 0.5$ the mixed state in the form of AFM structure of a CE - type, introduced in a disordered quantum Griffith- type phase with characteristic for low-dimensional systems with the quantum magnetic disorder Curie-like divergence $\chi_{ac}(T)$ close $T = 0$ is realised. Magnetic field growth leads to irreversible transition an AFM phase CE -type in a FM state. According to isotherms of magnetization, received at step-by-step changes of an external static magnetic field in the range of fields ± 70 kOe at 4.2 K, and a magnetic susceptibility, zigzag AFM structure of a CE - type remains in samples with concentration $y = 0.5, 0.6$ and 0.7 , but collapses at the further growth y . with sharp transition in an unusual phase with characteristic signs of a gapless

quantum spin liquid in a zero external magnetic field with Curie -Weiss divergence $\chi_{ac}(T)$ close $T = 0$, introduced in a spin-glass matrix with $T_G \cong 42$ K.

In the sixth section it was founded that according to ESR research of the broken valence bonds in $a - \text{Ge}$ films annealed at temperatures T_a , they forms a 2D net – I on a surface of micropores for $T_a < 300$ °C whereas for $T_a > 300$ °C broken bonds are localized on a surface of crystallites in the form of a 2D net – II. The received dependence of spin density $N_S(T_a)$ corresponds to density of electronic states close E_F . It looks like superposition of narrow and wide peaks close $T_a \approx 70$ °C for a net-I whereas for a net-II this dependence looks like two sharp peaks. At research of temperature dependence of ESR spectrum of the broken bonds in a film $a - \text{Ge}$ with $T_a = 70$ °C splitting of spectrum on two components is revealed: a narrow line with $g \cong 2,019$, $\Delta H \cong 37$ Oe, corresponding to the isolated spins of the broken bonds, and a line additional resonant microwave absorption which has all characteristic signs of ferromagnetic resonance. Reasons of FM ordering of spins of the broken bonds in this film at temperatures below critical value $T_c \approx 150$ K are their high density and small size of correlation energy of electrons localized on the broken bonds in $a - \text{Ge}$.

Keywords: phase transformations, low-dimensional, ordering.

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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($6.0 < y \leq 7.0$) / 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 $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_3$ 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 $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ / 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 $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ Ceramics / F. N. Bukhanko // Physics Research International Journal, vol. 2012, Article ID 632016, 7 pages, 2012.
17. **Буханько Ф.Н.** Фазовые превращения в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) манганитах / Ф.Н. Буханько // ФТВД.- 2012.- Т. 22, № 3.- С. 134-165.
18. **Буханько Ф.Н.** Метамагнитные фазовые переходы в $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ 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 $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, индуцированные искажениями кристаллической решётки / Ф.Н. Буханько // ЖЭТФ.- 2013.- Т.143, №3.- С.681-694.
20. **Буханько Ф.Н.** Флуктуации параметров порядка в $R_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ 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 $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ / 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 $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ / Ф.Н. Буханько, А.Ф.. Буханько // ФТТ.- 2015.- Т.57, №6. - С.1098 - 1111.

ЗМІСТ

| | | |
|--|----|----|
| ЗМІСТ | 12 | |
| СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ | 16 | |
| ВСТУП | 17 | |
| РОЗДІЛ 1. КОНЦЕНТРАЦІЙНИ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В КУПРАТАХ | | |
| $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($R= \text{Y, Dy, Gd}; 6 < y < 7$) | 25 | |
| 1.1. Структурні, електронні та магнітні фазові перетворення, ідуіндуковані упорядкуванням аніонів кисню в CuO_x шарах | 25 | |
| 1.1.1. Методика приготування зразків і експерименту | 27 | |
| 1.1.2. Формування 1D наноструктур зарядів і спінів. фазовий перехід діелектрик-метал | 30 | |
| 1.1.3. Впорядкування і пінінг динамічних страйпів | 44 | |
| 1.1.4. Ознаки існування в CuO_2 шарах сильних низькочастотних флуктуацій зарядів. Сингулярність Ван-Хова функції густини станів дірок поблизу рівня Фермі | 46 | |
| 1.2. Висновки до розділу 1 | 50 | |
| РОЗДІЛ 2. МАГНЕТИЗМ ВИХОРОВИХ СТРУМІВ В 2D СІТЦІ ДЖОЗЕФСОНІВСЬКИХ СЛАБКИХ ЗВ'ЯЗКІВ В НАДПРОВІДНІЙ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ КЕРАМІЦІ. КВАНТОВІ ФЛУКТУАЦІЇ ЗАРЯДУ | | 52 |
| 2.1. Орбітальний парамагнетизм спонтанних вихорових струмів в 2D сітці джозефсонівських слабких зв'язків | 52 | |
| 2.1.1. Ефект Мейснера в ВТНП кераміці. Неповне виштовхування магнітного потоку в НП петлях з нормальним контактом ($H_m < H < H_{c1}$) | 52 | |
| 2.1.2. Повне виштовхування магнітного потоку в двовимірних НП петлях з джозефсонівськими контактами ($H_m < H < H_{c1}$)..... | 55 | |
| 2.1.3. Орбітальний парамагнетизм спонтанних вихорових струмів в 2D сітці джозефсонівських слабких зв'язків в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ кераміці | 58 | |

| | |
|---|-----|
| 2.1.4. Мікрохвильові властивості джозефсонівського середовища | 63 |
| 2.1.5 Орбітальний парамагнетизм сітки ($0-\pi$) джозефсонівських контактів | 67 |
| 2.2. Фазовий перехід Костерлітца-Таулесса в 2D сітці джозефсонівських слабких зв'язків..... | 78 |
| 2.2.1. Фазовий перехід розв'язання пар вихор-антивихор в двовимірних надпровідниках | 78 |
| 2.2.2. Перехід типу Костерлітца-Таулесса в високотемпературних шаруватих надпровідниках | 84 |
| 2.2.3. Топологічний фазовий перехід розв'язання 2D вихорів в надпровідній $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміці | 92 |
| 2.2.4. Можливі причини квазідвовимірності об'ємних зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки | 96 |
| 2.2.5. Універсальний стрибок Нельсона-Костерлітца квазідвовимірної густини носіїв в надпровідних CuO_2 шарах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміці..... | 102 |
| 2.2.6. Порогова нестійкість 2D вихорових пар до НВЧ транспортного струму | 105 |
| 2.2.7. Нестійкість 2D вихорових пар до дії зовнішнього постійного магнітного поля | 108 |
| 2.3. Сингулярності мікрохвильового поглинання поблизу T_c в зразках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки, поміщених в сильне магнітне поле | 110 |
| 2.3.1. Топологічні фазові переходи плавлення і випаровування тривимірної решітки вихорів в шаруватих надпровідниках | 110 |
| 2.3.2. Квантові флуктуації заряду в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміці | 117 |
| 2.3.3. Мікрохвильовий резонанс джозефсонівської плазми, індукований сильним магнітним полем в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміці | 120 |
| 2.4. Висновки до розділу 2 | 123 |
| | |
| РОЗДІЛ 3. ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ДОПОВАНИХ МАНГАНІТАХ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.4$)..... | 125 |

| | |
|--|-----|
| 3.1. Суперобменний механізм упорядкування спінів і орбіталей в ян-теллерівських магнітних діелектриках з решіткою типу перовскіту..... | 125 |
| 3.2. Спінове, орбітальне і зарядове впорядкування в допованих манганітах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ | 128 |
| 3.3. Експериментальні результати та обговорення | 130 |
| 3.4. Висновки до розділу 3..... | 143 |

РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ І РУЙНУВАННЯ ПЕРІОДИЧНИХ КВАЗІДВОВИМІРНИХ АНТИФЕРОМАГНІТНИХ СТРУКТУР В МАНГАНІТАХ

| | |
|--|-----|
| $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; 0 \leq y \leq 1.0$)..... | 146 |
| 4.1. Фазові перетворення в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) манганітах. Еволюція скошеного стану спінів марганцю | 146 |
| 4.2. Модульовані квазідвовимірні АФМ структури А - і Е- типу в $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ манганітах. Еволюція скошеного стану спінів марганцю..... | 168 |
| 4.3. Формування спінової і електрон-діркової квантових рідин в фрустрованих манганітах $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ | 192 |
| 4.3.1. Формування фрустрованих 2D антиферромагнітних фаз і квантової спінової рідини в $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ | 196 |
| 4.3.2. Ознаки конденсації газу електрон-діркових пар в самодопованих манганітах $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ | 213 |
| 4.4. Висновки до розділу 4..... | 224 |

РОЗДІЛ 5. ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ДОПОВАНИХ МАНГАНІТАХ $R_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) З МАЙЖЕ ПОЛОВИННИМ ЗАПОВНЕННЯМ ЗОНИ ПРОВІДНОСТІ.....

| | |
|--|-----|
| 5.1. Метамагнітні фазові переходи в $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміці, індуковані статичними і імпульсними полями | 228 |
| 5.2. Флуктуації параметрів порядку в $R_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ манганітах поблизу фазового переходу метал-діелектрик..... | 242 |

| | |
|--|-----|
| 5.2.1. Формування високотемпературної фази Гріффітса в $(Nd_{1-y}Sm_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ ($y = 0; 0.5; 0.6; 0.7; 1$) манганітах | 246 |
| 5.2.2. Формування неупорядкованих станів спінів Mn в системі $(Sm_{1-y}Gd_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ манганітів типу фази спінового скла, квантової фази Гріффітса і квантової спінової рідини поблизу $T = 0$ | 253 |
| 5.3. Висновки до розділу 5..... | 264 |
| | |
| РОЗДІЛ 6. СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРОННІ І МАГНІТНІ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В 2D СІТКАХ ОБІРВАНИХ ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ В ПЛІВКАХ АМОΡФНОГО ГЕРМАНІЮ (a - Ge) | 267 |
| | |
| 6.1. Еволюція дефектів мікроструктури в відпалених плівках a -Ge..... | 267 |
| | |
| 6.1.1. Дефектна структура плівок аморфного кремнію і германію. Класифікація парамагнітних центрів | 268 |
| | |
| 6.1.2. Еволюція двох типів 2D сіток обірваних зв'язків в відпалених плівках аморфного германію. Зв'язок між змінами мікроструктури плівок і магнітними властивостями зразків | 271 |
| | |
| 6.2. Неоднорідне феромагнітне впорядкування спінів обірваних зв'язків в відпалених плівках a -Ge..... | 283 |
| | |
| 6.2.1. Ознаки неоднорідного феромагнетизму в плівках a -Ge | 283 |
| | |
| 6.3. Висновки до розділу 6 | 296 |
| | |
| ВИСНОВКИ | 298 |
| | |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ..... | 301 |

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ФМ - феромагнетик

АФ - антиферомагнетик

САФ - скошений антиферомагнетик

ЕПР - електронний парамагнітний резонанс

ARPES - фотоемісійна спектроскопія з високою роздільною здатністю

CDW - хвиля зарядової густини

SDW - хвиля спінової густини

ВТНП - високотемпературна надпровідність

НВЧ - надвисокі частоти

ZFC - охолодження зразка в нульовому магнітному полі

FC - охолодження зразка в кінцевому магнітному полі

PME - парамагнітний ефект Мейснера

JV - джозефсонівський вихор

(0- π) JJ - (0- π) джозефсонівський контакт

КТ - фазовий перехід Костерлітца-Таулесса

ВАХ - вольт-амперна характеристика

ЯТ - Яна-Теллера ефект, спотворення, мода

КЕЯТ - кооперативний ефект Яна-Теллера

NN - атоми найближчого оточення

NNN - атоми наступні за найближчим оточенням

SF - спин-флоп фазовий перехід, фаза

ЕД - електрон-діркова пара, рідина

СО - зарядове впорядкування

ОО - орбітальне упорядкування

GP - фаза Гріффітса

QGP - квантова фаза Гріффітса

QCP - квантова критична точка

OC - обірвані валентні зв'язки

ВСТУП

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 магнетика 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 возбудений", 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 металлоксидах, металлических и микрокристаллических материалах", 1994-1997 рр., № держреєстрації 0194U021975; "Релаксація, структурні і фазові перетворення в сильнонеравновесних твердотільних агрегатах", 1997-2000, № 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, № держреєстрації 0100U003857; "Спін-спінові та електрон-фононні взаємодії в металлоксидних провідниках і діелектриках з перехідними іонами", 2003-2006, № держреєстрації 0103U005975; "Формування, еволюція і властивості сильно нерівноважних і неоднорідних металевих і металлоксидних наноконструктивних систем", 2006-2009, № держреєстрації 0106U006936; "Кінетика і механізми процесів перенесення, упорядкування та фазових переходів в низьковимірних об'ємних легованих нерівноважних металевих і металлоксидних системах", 2009-2014, № держреєстрації 0109U004918; "Спінові стани й квазічастинкові збудження в складних системах зі зниженою розмірністю" 2014-2018 рр., № держреєстрації 0114U006064. Результати роботи автора, представлені в дисертації, 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, № 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 надрхпровідній $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 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 антиферомагнітних 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 2D 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 джоузефсонівської 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 CE -типу поблизу критичної позначки $x_{c2} \cong 0.5$.

4) Виявлено ознаки нестінга електрон-діркових ділянок поверхні Фермі в системах самодопованих манганітів $La_{1-y}R_yMnO_{3+\delta}$ ($R = Pr, Nd, Sm; \delta \cong 0.1$) 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 $La_{1-y}Nd_yMnO_{3+\delta}$ 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 $RMnO_3$ мультіфероїках. Магнітні T - H фазові діаграми цих зразків характерні для квазідвовимірного АФМ з дуже малою (нульовою) магнітною анізотропією в ab -площинах. У зразках системи $La_{1-y}Sm_yMnO_{3+\delta}$ з $y \geq 0.8$ виявлені ознаки плавлення модульованих АФМ структур A - і CE -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 $(Sm_{1-y}Gd_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ для $y = 0.5$ виявлено існування зигзагоподібної АФМ структури CE -типу с температурою впорядкування спінів $T_N = 48,5$ К, співіснуючої при $T < T_N$ з неупорядкованою 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 α -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.

Практичне значення отриманих результатів. У дисертаційній роботі було виявлено високу чутливість купратів і манганітів до змін складу зразків і зовнішніх впливів. Особливо сильно це проявляється на межах 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 автора роботи. 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 α -Ge на поверхнях мікропор і мікрочисталітів, 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 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 результатів дисертації. 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 23rd 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 печатних 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 автореферату дисертації після 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.

РОЗДІЛ 1.

КОНЦЕНТРАЦІЙНИ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В КУПРАТАХ $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($R = \text{Y, Dy, Gd}$; $6 < y < 7$)

1.1. Структурні, електронні та магнітні фазові перетворення, індуковані упорядкуванням аніонів кисню в CuO_x шарах

Згідно Емері і Ківельсону [1] купратні високотемпературні надпровідники знаходяться поблизу нестійкості ансамблю вільних дірок і локалізованих спінів типу електронного та магнітного поділу фаз, якому перешкоджає дальнодіюча частина кулонівської взаємодії. У стані з фазовим поділом дірки створюють феромагнітні кластери, при цьому решта зразка знаходиться в антиферомагнітному (АФМ) стані і не містить дірок. Фазовий поділ згідно $t - J$ моделі не може бути реалізований в повному обсязі зразка через кулонівську взаємодію між зарядами. Однак така тенденція зразка до фазового поділу може бути реалізована локально за рахунок формування періодичної доменної структури, що складається з доменних стінок (страйпів) розділених АФМ впорядкованим середовищем у вигляді доменів або інших просторово-модульованих структур типу хвилі зарядової густини (CDW). Зв'язок дірок з зарядженими дефектами кристалічної решітки сприяє утворенню страйпів.

Відомо, що CuO_2 шари в з'єднаннях $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ допуються вільними дірками з CuO_x шарів, що складаються з Cu-O ланцюжків, в процесі легування зразків киснем. Змінюючи концентрацію кисню x інтеркальованого в CuO_x шари, можна змінювати рівень допування CuO_2 шарів вільними носіями, щільність станів поблизу рівня Фермі, критичну температуру переходу в надпровідний стан T_c і т. д. Звичайно передбачається, що допування CuO_2 шарів відбувається однорідне, тобто все елементарні ячейки вважаються еквівалентними. Однак останнім часом було встановлено, що процес допування CuO_2 шарів відбувається неоднорідно і супроводжується сегрегацією дірок в

мікрообласті з підвищеною провідністю і незвичайними магнітними властивостями.

Нещодавно великий інтерес викликала проблема впорядкування зарядів і спінів в шаруватих окислах перехідних металів з сильними квантовими флуктуаціями магнітних моментів і валентного стану, яке супроводжується формуванням періодичних просторово-модульованих 1D наноструктур зарядів і неспарених спінів. Прикладом такого упорядкування служать страйпи - лінійні побудови з дірок, розділених антиферромагнітно впорядкованим середовищем. Формування страйпів було теоретично розглянуто в рамках моделі поділу фаз [2-4]. Передбачається, що страйпи виникають в результаті сегрегації дірок у вигляді сегментів внаслідок конкуренції між короткодійчим тяжінням дірок із зруйнованих АФМ зв'язків і дальнодіючою кулонівською взаємодією. Це пояснення засноване на припущенні про існування хвилі спінової густини (SDW), яке успішно використовували раніше для опису діелектричної АФМ фази при низьких температурах. За цим сценарієм дірки рухаються стрибками в самоузгодженому полі коливаючихся спінів. Можна показати, що при такому русі дірки взаємодіють за рахунок двох різних механізмів: короткодійчого тяжіння і дальнодіючої діпольної взаємодії. Магнітний діпольний момент, асоційований з кожною діркою, виникає завдяки віртуальних стрибків дірок між сусідніми позиціями. При кінцевій температурі T система магнітно розупорядкована і характеризується кінцевою магнітною кореляційною довжиною ξ . Крім магнітних взаємодій дірки відчувають також дальнодіючу кулонівську взаємодію $e^2/a_0 r_s$. Використовуючи методи Монте-Карло та молекулярної динаміки, автори систематично вивчили взаємодію між дальнодіючою кулонівською взаємодією і короткодійчою АФМ взаємодією діпольної природи, які можуть містити як ізотропні, так і анізотропні компоненти в залежності від структури кристалічної решітки. У відсутності безладу були знайдені чотири фази, в залежності від густини дірок в CuO_2 шарах і енергії антиферромагнітної взаємодії: кристал Вигнера, діагональні страйпи, горизонтальні і вертикальні страйпи, склоподібна фаза.

У даній роботі вперше методами ас магнітної сприйнятливості, мікрохвильового імпедансу і ЕПР спектроскопії досліджені при 300 К електродинамічні властивості самоорганізованих 1D наноструктур зарядів і спінів в процесі їх виникнення в CuO_2 шарах $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ з'єднань у вигляді сегментів (кластерів) з подальшим упорядкуванням у міру зростання рівня допування киснем в 2D періодичні просторово-модульовані структури у вигляді сіток що проводять складених з сегрегованих дірок. Проведено аналіз експериментальних результатів комплексного вивчення концентраційних залежностей електронних, магнітних і структурних фазових перетворень в купратах $(\text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (де кисневий індекс $y = 6 + x$) високотемпературних надпровідників (ВТНП) з різним рівнем x легування киснем ($0,2 \leq x \leq 1,0$) інтеркальованого в CuO_x шари в рамках існуючих уявлень про самоорганізований поділ мікрофаз зарядів і спінів в шаруватих надпровідниках у вигляді квазідвовимірних сіток 1D наноструктур зарядів і спінів [5-10].

1.1.1. Методика приготування зразків і експерименту

У даній роботі було проведено комплексне вивчення структурних, електронних і магнітних фазових перетворень в з'єднаннях $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ з використанням декількох методів експериментального дослідження. Тонкі диски з $(\text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ кераміки з різним вмістом кисню в діелектричних CuO_x шарах ($0,2 \leq x \leq 1$) були отримані і відкалібровані шляхом изобаричного відпалу вихідної кераміки з $x \approx 1.0$ на повітрі з температурою відпалу T_a в інтервалі 400 - 950 °С до досягнення термодинамічної рівноваги, після чого зразки були загартовані в рідкому азоті. Щоб позбутися від впливу екранування мікрохвильового поля в зразках які проводять на результати вимірювань надвисокочастотної (НВЧ) діелектричної проникності і магнітної сприйнятливості, таблетки розтиралися в дрібнодисперсний порошок в агатовій ступці. Ці порошки були використані також в рентгенівських вимірах.

Визначення кисневого індексу проводилося методом термогравиметрії за допомогою лабораторних аналітичних ваг ВЛР-200, що дозволяють визначати масу зразка з точністю не гірше $\pm 1.5 \cdot 10^{-4}$ г. На основі гравіметричних даних були розраховані і побудовані криві відносної зміни кисневого індексу, калібрування яких проводилося за допомогою рентгена.

Метод дифракції рентгенівських променів використовувався в даній роботі для контролю гомогенності зразків, калібрування кривих $y(T_a)$, а також для встановлення особливостей в змінах параметрів решітки, викликаних зміною стехіометрії зразків. Рентгенографічні дослідження проводилися на дифрактометрі ДРОН - 1.5 в мідному випромінюванні. Визначення параметрів a , b і c кристалічної решітки вироблялося по рефлексам рентгенограм (200), (020) і (006) відповідно.

Для вимірювання температури переходу в надпровідний стан використовувався загальноприйнятий метод діамагнітного відгуку. Запис діамагнітного відгуку проводився на частоті 1 МГц в інтервалі температур 4.2-100 К. За температуру T_c приймалася температура, відповідна початку переходу в надпровідний стан.

Вимірювання дійсної компоненти НВЧ діелектричної проникності $\epsilon_{\text{НВЧ}}$ проводилися на частоті $f = 9.2$ ГГц резонансним методом по зміні частоти навантаженого зразком резонатора [7]. Для вимірювань використовувався високодобротний циліндричний резонатор, в якому збуджуволось коливання H_{011} . У цьому випадку можливо дослідження матеріалів з відносно високими значеннями поляризованості і втрат. Зразок у вигляді порошку засипався в тонку скляну ампулу, розташовану уздовж осі циліндричного резонатора. Сдвіг частоти резонатора, пропорційний дійсній частині комплексної діелектричної проникності $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$, відбувався за рахунок взаємодії зразка з азимутальною компонентою електричного поля. Вимірювання змін частоти коливання резонатора Δf проводилося за допомогою електронно-рахункового частотоміра ЧЗ - 46. При цьому використовувалася автоматична підстройка частоти НВЧ генератора по робочому резонатору.

Дослідження концентраційної залежності мікрохвильового опору з'єднань 1-2-3 в роботі проводилося при 300 К на частоті 9.2 ГГц резонансним методом [9], заснованому на вимірюванні змін параметра $1 / \beta$ циліндричного мідного резонатора, навантаженого тонкими дисками розміром $6 \cdot 1.4$ мм з ВТНП кераміки з різним складом, де β - коефіцієнт зв'язку резонатора з передавальним мікрохвильове випромінювання волноводом. У разі слабкого зв'язку резонатора з волноводом ($\beta < 1$) справедливо співвідношення: $1 / \beta = (1 + \sqrt{p}) / (1 - \sqrt{p}) = \gamma R + \gamma_c R_c$, де β - коефіцієнт зв'язку; p - відношення потужності хвилі відбитої від резонатора до потужності падаючої хвилі; γ і γ_c - постійні, залежні тільки від розмірів резонатора і зразка; R , R_c - дійсні частини їх поверхневого імпедансу.

При встановленій величині коефіцієнта зв'язку, коефіцієнт відображення p без зразка не залежить істотно від рівня НВЧ потужності і зовнішніх впливів, тому добре виконується співвідношення: $\Delta (1 / \beta) = \gamma \Delta R$, що дозволяє, знаючи величину γ , визначати дійсну частину імпедансу зразка за допомогою вимірювань величини $1 / \beta$. При слабкому зв'язку $1 / \beta$ дорівнює коефіцієнту стоячої хвилі (КСХ) в волноводі, який вимірювався нами за допомогою мікрохвильового вимірника КСХ типу Р2-61 з точністю не гірше ± 0.01 . Для вимірювань використовувався мідний циліндричний резонатор з внутрішнім діаметром 48 мм, довжиною 20-35 мм, власної добротністю $Q_0 = 10^4$, який механічно перебудовується в діапазоні частот 9 - 12 ГГц. Зв'язок з волноводом регулювався за допомогою переміщень тефлонового клина поблизу отвору зв'язку. Зразки досліджуваної кераміки поміщалися за допомогою тефлонової вставки в центрі резонатора в пучність магнітної компоненти H_{011} -моди взбуджуваних електромагнітних коливань. На основі вимірів КСХ при 300 К були отримані залежності параметрів резонатора $1 / \beta$ і p від кисневого індексу і частоти вимірювального електромагнітного поля. За допомогою яких були потім побудовані концентраційні та частотні залежності дійсної частини імпедансу досліджуваних зразків $R(y)$ і $R(f)$, вираженої в відносних одиницях.

Внесення тонкого мідного диска в пучність магнітної компоненти H_{011} -моди циліндричного резонатора, збуджуваної на частоті 9.2 ГГц, практично не впливало на добротність резонатора. Заміна мідного диска на диски з надпровідної кераміки з кисневим індексом у близьким до 7 супроводжувалася невеликим збільшенням мікрохвильових втрат. При цьому параметр $1 / \beta$, що характеризує НВЧ опір зразків, змінювався від значення 1.6 для міді до значень 2.04, 2.26, 2.28 для зразків ітрієвої, діспрозієвої і гадолінієвої керамік відповідно. Зразки керамік з кисневим індексом близьким до $u = 6.25$ сильно поглинали електромагнітну енергію, що відповідало збільшенню їх мікрохвильового опору і супроводжувалося значним зростанням коефіцієнта відбиття p і параметра $1 / \beta$ вимірювального резонатора.

Метод ЕПР в даній роботі використовувався з метою виявлення і вивчення властивостей локалізованих магнітних моментів [8]. Запис спектрів ЕПР проводився на промисловій установці ЭЕ/Х-2544 фірми «Радіопан» на частоті $f = 9.4$ ГГц. Використання зразків у вигляді порошків дозволило зменшити вплив екранування мікрохвильового поля і форми зразка на результати експерименту і підвищити чутливість записи спектрів ЕПР. Для калібрування дійсної частини резонансної парамагнітної сприйнятливості χ''_{rm} , яка пропорційна інтегральній інтенсивності спектру ЕПР, використовувалися монокристали рубіна і $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1.1.2. Формування 1D наноструктур зарядів і спінів. Фазовий перехід діелектрик - метал

Відомо, що зміна вмісту кисню в сполуках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, яка викликана термообробкою, призводить до структурних фазових перетворень, тісно пов'язаних зі змінами електронних і магнітних властивостей. Збільшення вмісту кисню в зразках в основному стану обумовлено зростанням концентрації x інтеркальованого кисню в CuO_x базисних площинах. Раніше ми провели комплексне дослідження впливу вмісту кисню на структурні, провідні і

магнітні властивості декількох серій зразків ітрієвої і диспрозієвої кераміки [5-10]. Згідно знятим при 300К 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 малій концентрації інтеркальованого в CuO_x шарах кисню, відповідних індексу $x \approx 0,3$.

Для опису процесу заповнення CuO_x шарів киснем і утворення 1D впорядкованих структур у ряді робіт була використана двовимірна модель Ізінга формування "нескінченного" кластера в CuO_x шарах, що дозволило зробити строгий розрахунок фазової діаграми $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [11-12], згідно з яким при 300 К існують тільки дві стабільні орто-I і орто-II ромбічні структури. На підставі даних електронної мікроскопії та дифракції електронів в [13] встановили, що орто-II надструктура виникала в малих обсягах зразків Y-Ba-Cu-O з широким діапазоном значень кисневого індексу $y = 6 + x$, а в основному формувалася в зразках з індексом близьким до $y = 6,5$. Зразки з концентрацією $x < 0,5$ були двофазними матеріалами, що містять тетрагональну фазу і орто-II надструктуру, що виникає внаслідок упорядкування кисневих вакансій, тоді як зразки з $x > 0,5$ склалися з суміші орто-I і орто-II фаз. Тільки в зразках, нагрітих в вакуумі і швидко охолоджених, були виявлені більш складні одномірні надструктури, такі як 3a, 4a та 5a. На підставі отриманих результатів, автори припустили, що перехід порядок-безлад в кераміці Y-Ba-Cu-O зі зростанням дефіциту кисню відбувається в 3 стадії. На першому етапі руйнується кореляція між послідовними двовимірними конфігураціями в CuO_x площинах, пов'язаних з співіснуванням в зразках з кисневим індексом $y > 6,5$ двох орто-I і орто-II надструктур. Далі взаємодія між Cu-O ланцюжками стає короткодіючою і дальній порядок остаточно руйнується. Але зберігається ближній порядок всередині ланцюжків, а також їх краща орієнтація уздовж b-осі, що призводить до збереження ромбізма кристалічної решітки, хоча і значно меншому, ніж у початкових зразках. На останньому (третьому) етапі порядок всередині ланцюжків повністю руйнується і короткі Cu-O сегменти формуються уздовж

двох напрямків в CuO_x площинах, що призводить до тетрагональної дифракційної картині.

Отримані нами залежності параметрів кристалічної решітки a , b і c від змісту інтеркальованого кисню в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ носять немонотонний характер. Як видно з рис.1.1, при значеннях $0 < x < 0,3$ решітка має тетрагональну симетрію. Ромбічні спотворення, які визначаються параметром ромбічності $\eta = (b - a) / (b + a)$, з'являються поблизу $x \cong 0,3$ і лінійно зростають із зростанням кисневого індексу. Поблизу $x \approx 0,5$ спостерігається уповільнення зростання η , що призводить до утворення плато в інтервалі $0,45 < x < 0,65$. Поблизу критичної позначки $x = 0,65$ відбувається стрибкоподібне збільшення ромбічності решітки.

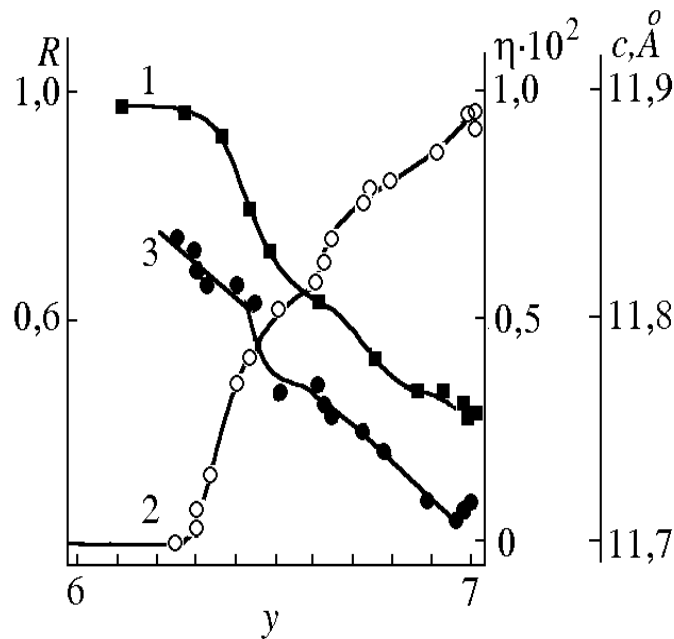


Рис.1.1. Залежності мікрохвильового опору R (1), параметра ромбічних спотворень η (2), параметра решітки c (3) від кисневого індексу з'єднань $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

В інтервалі значень $0,65 < x \leq 1,0$ ромбічні спотворення майже лінійно зростають із зростанням концентрації кисню в CuO_x шарах зі швидкістю значно меншою, ніж в інтервалі $0,3 < x < 0,65$. Концентраційна залежність параметра

$c(x)$ в дослідженні інтервалі значень x близька до лінійної, але також містить дві особливості - стрибок поблизу $x \approx 0,4$ і плато в інтервалі $0,45 < x < 0,65$. Слід зазначити, що аналогічні скачки і плато структурних параметрів спостерігалися також і в диспрозієвої кераміці. Як видно з рис.1.1 і 1.2, надпровідність і ромбические спотворення решітки в $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ з'являються одночасно поблизу $x \approx 0,3$. Особливо слід відзначити наявність плато в залежностях структурних параметрів і температури переходу в надпровідний стан T_c при одних і тих же значеннях кисневого індексу, відповідних областям стабілізації орто-I фази з $T_c \approx 90$ К і орто-II фази з $T_c \approx 50$ К. При проміжних значеннях кисневого індексу температура переходу в надпровідний стан лінійно зменшується до нуля в міру зменшення y від значення $y = 6.5$ до величини $y = 6.3$ (рис. 1.2).

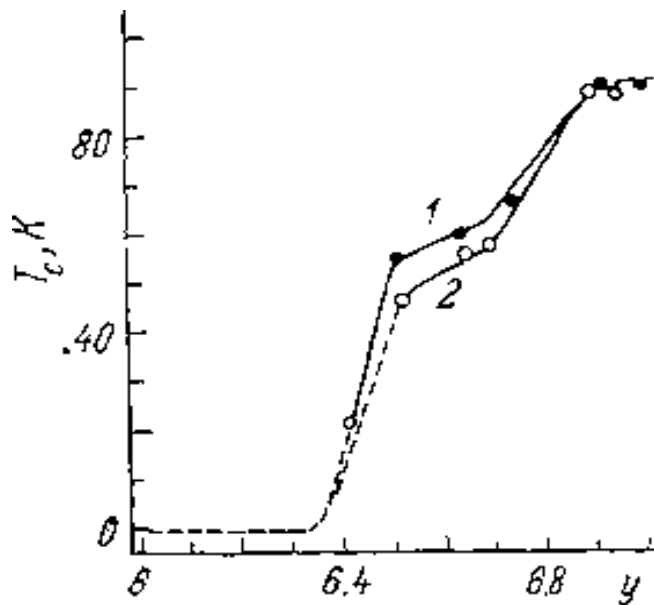


Рис. 1.2. Залежності температури переходу в надпровідний стан від індексу y в $YBa_2Cu_3O_y$: 1, 2 - перша і друга партії ітрієвої кераміки.

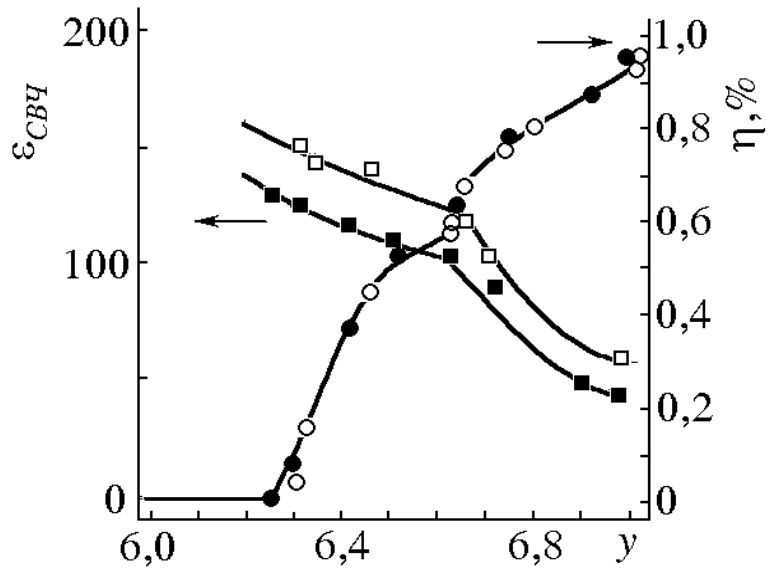


Рис.1.3. Залежності діелектричної проникності $\epsilon_{\text{НВЧ}}$ і параметра ромбічних спотворень η від кисневого індексу системи $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

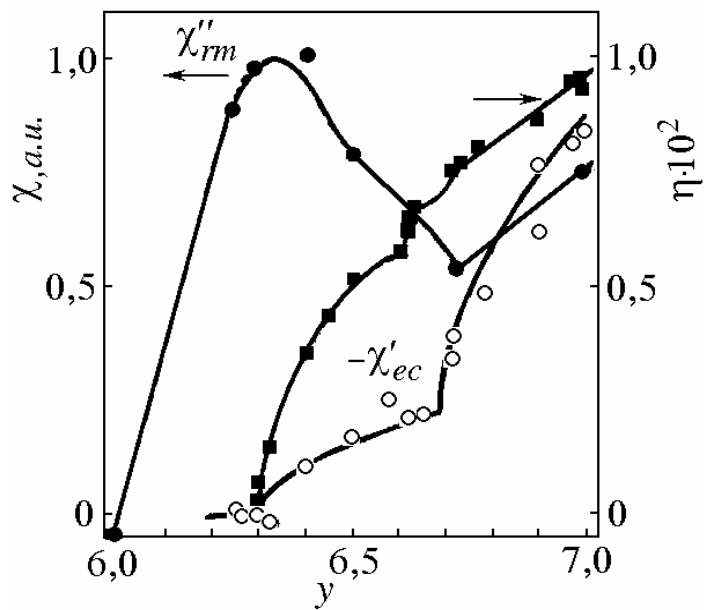


Рис.1.4. Залежності парамагнітної сприйнятливості $\chi''_{\text{гм}}$, поляризуемості вільних носіїв χ'_{ec} і параметра ромбічних спотворень решітки η від кисневого індексу з'єднань $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Рис.1.5. Залежності мікрохвильового опору R (1), параметра ромбічних спотворень η (2), параметра решітки c (3) від кисневого індексу з'єднань $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Відомо, що зі збільшенням кількості інтеркальованого кисню в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ концентрація вільних носіїв (дірок) зростає пропорційно зміні кисневого індексу, що призводить до безперервного зниження рівня Фермі і відповідно до монотонної зміни електронних і магнітних властивостей. Однак поблизу переходу з тетрагональної фази в ромбічну відбувається також фазовий перехід діелектрик-метал і зникнення АФ упорядкування в CuO_2 шарах, що має проявитися в концентраційних залежностях таких властивостей, як провідність $\sigma(x)$, діелектрична проникність $\varepsilon(x)$ і магнітна сприйнятливність $\chi(x)$. У даній роботі було виявлено різке зменшення поверхневого опору $R(x) = (\omega\mu_0/2\sigma)^{1/2}$ (де провідність $\sigma = ne^2\tau/m$, n -концентрація вільних носіїв, τ - час релаксації) і параметра решітки $c(x)$ поблизу критичної величини $x_{\text{dm}} \cong 0,4$ (рис.1.1). Згідно [8, 9] ці електронні та структурні сингулярності пов'язані з фазовим переходом діелектрик- метал, який індукований різкою зміною концентрації вільних дірок в CuO_2 шарах і має ознаки характерні для фазового переходу I- роду.

Відповідно до існуючих уявлень про самоорганізованому зарядовому поділі фаз в купратних надпровідниках, CuO_2 шари в нормальному стані

(RE)Ba₂Cu₃O_{6+x} з'єднань для концентрацій інтеркальованого кисню $x < x_c \equiv x_{dm}$ складаються з сегментів випадково розподілених діелектричних і металевих квазіодномірних областей. Частина обсягу, що занята металевими областями, збільшується при зміні деяких фізичних параметрів (склад, температура, зовнішнє магнітне поле) і перехід діелектрик-метал відбувається, коли ця частина відповідає порогу протікання для металевих областей. Для опису ефективної електропровідності таких неоднорідних систем зручно використовувати моделі "сіток з випадково обірваними зв'язками" [14-16]. Згідно з цими моделями, протікання між металевими областями виникає при досягненні концентрації зв'язків між областями порогового значення x_c . У найпростішому випадку нульової провідності на постійному струмі діелектричних областей $\sigma(x) = 0$ для $x < x_c \equiv x_{dm} \cong 0,4$, тоді як для $x > x_c$ провідність $\sigma(x) = \sigma_M (x - x_c)^t$, де σ_M - провідність сітки з усіма зв'язками ($x = 1$); t - критичний індекс, величина якого залежить від розмірності решітки. Облік кінцевої провідності σ_D діелектричної фази призводить до більш складної залежності ефективної провідності на постійному струмі від двох параметрів $\tau = x - x_c$ і $h = \sigma_D/\sigma_M$. Отримано, що при $h = 10^{-5}$ залежність електропровідності від концентрації металевої фази терпить розрив при $x = x_c$.

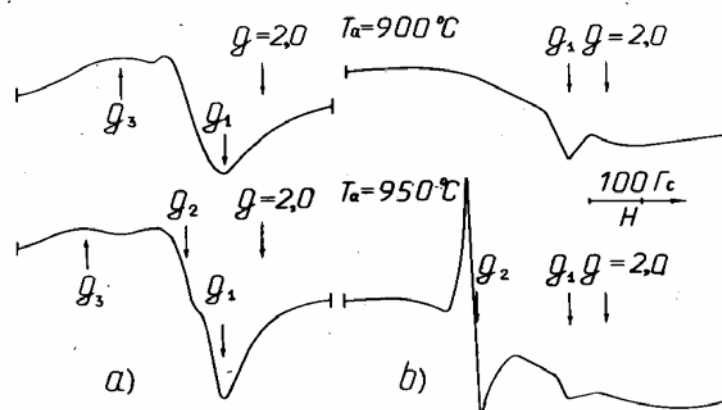


Рис.1.6. Спектр ЕПР в області фазового переходу діелектрик-метал: а) ітрієва кераміка; б) диспрозієва кераміка.

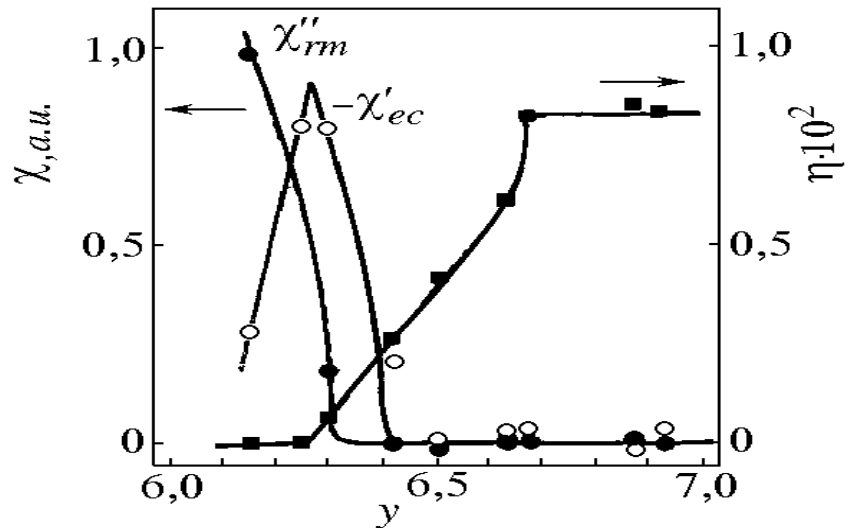


Рис. 1.7. Залежності парамагнітної сприйнятливості χ''_{rm} , поляризуемості вільних носіїв χ'_{ec} і параметра ромбічних спотворень η від кисневого індексу з'єднань $DyBa_2Cu_3O_y$.

Концентраційна залежність $\sigma(x)$ двухкомпонентного середовища в змінному електромагнітному полі в найпростішому випадку $\sigma_D^0 = 0$ має вигляд

$$\begin{aligned} \text{Re } \sigma(\omega, x) &= \omega^2 \varepsilon_0^2 / 4\pi \sigma_M^0 \tau^p, & x < x_c, \\ \text{Re } \sigma(\omega, x) &= \sigma_M^0 \tau^t, & x > x_c, \end{aligned} \quad (1.1)$$

де σ_M^0 і σ_D^0 - провідності діелектрика і металу на постійному струмі; p і t - критичні індекси, що залежать тільки від розмірності системи. Побудовані залежності ефективної електропровідності від концентрації зв'язків x поблизу переходу діелектрик-метал мають вигляд порогів, крутизна яких визначається значенням параметра h . Отриманий нами незвичайний пороговий характер концентраційних залежностей мікрохвильового опору $R(x) = [\omega \mu_0 / 2\sigma(x)]^{1/2}$ в $(RE)Ba_2Cu_3O_{6+x}$ від x поблизу критичної позначки $x_c \equiv x_{dm}$ якісно узгоджується з теоретичної ступеневої залежністю ефективної провідності неоднорідного середовища в змінному полі поблизу порогу протікання, що є одним із

серйозних свідочтв на користь наявності самоорганізованого неоднорідного розподілу вільних дірок в CuO_2 шарах і відповідно формування квазідвовимірної сітки страйпів в цих з'єднаннях з ростом концентрації вільних дірок.

Відомо, що АФМ впорядкування локалізованих магнітних моментів в з'єднаннях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ існує тільки при значеннях $x < x_{\text{dm}} \cong 0,4$ і пов'язане з іонами Cu^{2+} в CuO_2 шарах. Спіні іонів міді антиферомагнітно впорядковані всередині CuO_2 шарів з енергією обмінної взаємодії $J_{\text{AFM}} \sim 0.1\text{eV}$. Зі збільшенням x в CuO_2 шарах з'являються дірки на орбіталях кисню, які руйнують локальне АФМ впорядкування спінів міді. За допомогою розсіювання нейтронів було встановлено зменшення магнітного моменту міді з ростом вмісту кисню. Однією з причин зменшення називають квантові флуктуації магнітного моменту, викликані флуктуаціями валентного стану [17-19]. При наявності вільних дірок виникає ефективна феромагнітна взаємодія спінів Cu^{2+} з енергією $J_{\text{FM}} \sim 1\text{eV}$, що має протилежний знак і значно більшу величину ніж J_{AFM} . Звідси випливає, що одна делокалізована дірка може зруйнувати АФМ впорядкування великого числа ($\sim |J_{\text{FM}} / J_{\text{AFM}}|$) спінів міді. Зі збільшенням x і відповідно щільності дірок в CuO_2 шарах тенденція до феромагнітного упорядкування спінів зростає і тягне за собою формування феромагнітних кластерів в CuO_2 шарах. Це цікаве явище було пояснено багатьма авторами в термінах моделі поділу магнітних фаз.

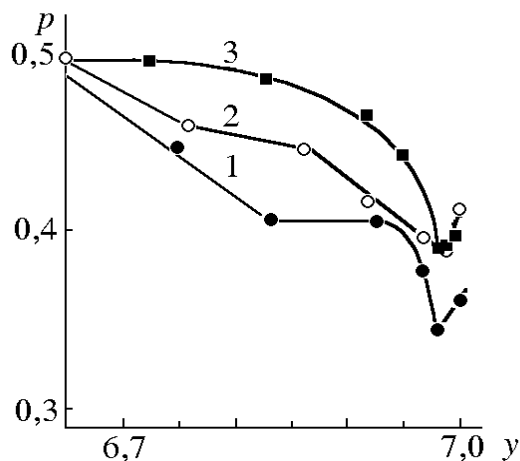


Рис.1.8. Сингулярність в залежності коефіцієнта відбиття p тонких дисків з ітрієвої (1), диспрозієвої (2) і гадолінієвої (3) керамік від кисневого індексу поблизу значення $y \approx 6.9$.

При $x = 0$ в базисних CuO_x площинах відсутні атоми кисню, а мідь знаходиться в немагнітному Cu^+ ($3d^{10}$, $S = 0$) електронному стані. Введення кисню супроводжується підвищенням валентності міді до Cu^{2+} ($3d^9$, $S=1/2$) і появою локалізованих в ланцюжках Cu-O магнітних моментів. Можна очікувати монотонного збільшення локалізованих в ланцюжках магнітних моментів, пропорційного концентрації інтеркальованого кисню аж до переходу діелектрик-метал, що супроводжується делокалізацією магнітних моментів. Згідно [7-9], при переході діелектрик-метал іони Cu^{2+} в Cu-O ланцюжках поставляють вільні дірки в площині CuO_2 . При цьому очікується зменшення валентності деякої частини іонів міді в ланцюжках до Cu^+ і, відповідно, зміна магнітних властивостей $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

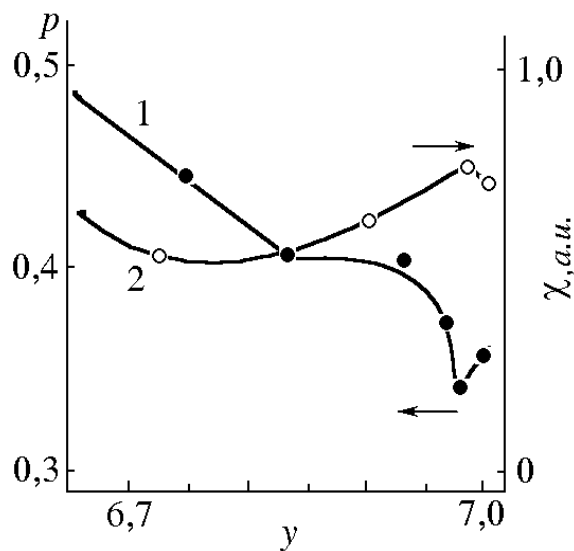


Рис.1.9. Залежності коефіцієнта відбиття p (1) і парамагнітної сприйнятливості χ (2) зразків ітрієвої кераміки від кисневого індексу.

Метод ЕПР дозволяє ідентифікувати парамагнітні локалізовані стани і з високою точністю визначати зміни їх концентрації і властивостей. У всіх зразках ітрієвої кераміки при 300 К нами був зареєстрований сигнал ЕПР (рис.1.6), відповідний парамагнітним центрам з $S = 1/2$, анізотропним g -фактором і концентрацією спінів $N_S \sim (10^{15} - 10^{16}) \text{ г}^{-1}$, який часто пов'язують з іонами Cu^{2+} в дефектних позиціях CuO_x ланцюжків. Можна припустити, що досліджені нами спектри ЕПР відповідають в основному іонам Cu^{2+} , які займають позиції Cu (1) на кінцях або перетинанням Cu-O ланцюжків, що виникають при формуванні двійникової структури ітрієвої кераміки. Ми вважаємо, що реєстрований нами спектр ЕПР відповідає не «жорстким» центрам типу ізольованих іонів Cu^{2+} , а електронним комплексам $\text{Cu}^+ - \text{O}^-$, відповідним діркам захопленим на розширених $d - p$ гібридизованих орбіталах, які формуються поблизу дефектних позицій Cu-O ланцюжків внаслідок їх фрагментації. В рамках моделі зарядового розділення фаз дефекти можуть служити центрами пінінга динамічних страйпів, при якому в магніто-нейтральній АФМ середовищі виникають парамагнітні неспарені спіні, викликані фрустрацією АФМ зв'язків за рахунок сегрегації дірок. Густина таких локалізованих станів згідно з даними ЕПР мала і вони, мабуть, утворюють рівень, розташований в валентній зоні $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ поблизу рівня Фермі. Згідно з даними ЕПР в діелектричній фазі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ Густина локалізованих спінів зростає в міру збільшення вмісту кисню в CuO_x шарах і виходить на максимум вблизі значення $x \approx 0,3$, при якому з'являються згідно рис. 1.4 ромбічні спотворення.

Поблизу критичної концентрації кисню $x_c \equiv x_{\text{dm}} \cong 0.4$, що відповідає фазовому переходу діелектрик-метал має місце різке зменшення $\chi''_{\text{rm}}(x)$, яке корелює зі стрибком параметра $c(x)$ кристалічної решітки і викликано посиленням переносу заряду між ланцюжками і шарами при фазовому переході діелектрик- метал. Стрибокподібне зменшення магнітної сприйнятливості для $x \geq x_{\text{dm}}$ також підтверджує висновок про делокалізацію дірок, захоплених дефектами структури, індукованої появою протікання в ансамблі динамічних

страйпів. Вимірювання статичної магнітної сприйнятливості в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ також свідчить про наявність максимуму $\chi(x)$ поблизу $x \approx 0,3$ і різких змін магнітної сприйнятливості поблизу $x_{\text{dm}} \approx 0,4$. Причому згідно [7], поблизу $x_{\text{dm}} \approx 0,4$ відбувалося стрибкоподібне зменшення концентрації локалізованих магнітних моментів, яке супроводжувалося стрибком величини нелокальної магнітної сприйнятливості. Це знаходиться в хорошій відповідності з уявленнями про посилення переносу заряду між ланцюжками і шарами, а також підтверджує висновок про делокалізацію дірок в CuO_2 шарах, індукованої перколяційним фазовим переходом в сітці страйпів.

Таким чином, в металевій фазі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ для значень $y > 6.4$ відбувається делокалізація станів $\text{Cu}^+ - \text{O}^-$, яка супроводжується різким зменшенням резонансної парамагнітної сприйнятливості $\chi''_{\text{rm}}(x)$. Знята при 300 К залежність χ''_{rm} від кисневого індексу має максимум поблизу y_c (рис. 1.4). Згідно [8], в металевій фазі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ резонансну сприйнятливості можна представити у вигляді суми двох вкладів $\chi''_{\text{rm}} = \chi''_{\text{r0}} + \chi''_{\text{rc}}$, де χ''_{r0} - резонансна сприйнятливості локалізованих станів носіїв, а χ''_{rc} - резонансна сприйнятливості делокалізованих станів носіїв, що дають діамагнітний внесок в резонансну магнітну сприйнятливості тільки в металевій фазі. Величина χ''_{r0} визначається в основному ступенем дефектності зразків і може змінюватися в широких межах в залежності від технології отримання зразків. Залежність діамагнітного вкладу делокалізованих станів носіїв від вмісту кисню в зразках носить аномальний характер. Реальна частина мікрохвильової діелектричної сприйнятливості $\chi'_e = \chi'_{e0} + \chi'_{ec}$ також містить два вкладу, пов'язаних з поляризуемостью іонної решітки χ'_{e0} і поляризуемостью вільних носіїв χ'_{ec} . Характерною особливістю отриманої в ітрієвої кераміці залежності χ'_e від кисневого індексу є її зменшення від рекордно високого значення $\chi'_e = 12$ в напівпровідникової фазі до значення $\chi'_e = 4$ в металевій фазі, що пов'язано з появою негативного внеску носіїв для $y > 6.3$. Згідно рис. 1.4, внесок вільних носіїв в залежність $\chi'_e(y)$ при пререході в металеву фазу зростає від нуля і немонотонно росте з ростом y .

При фазовим переході діелектрик- метал спектр ЕПР міняв форму від ромбічного з $g_1=2.047$, $g_2=2.089$, $g_3=2.232$, для $x < 0.45$ до аксіального з $g_{\perp} \approx g_1=2.047$ і $g_{\parallel}=g_3=2.190$ для $x > 0.45$. Зміна форми лінії поглинання при фазовому переході можна пояснити "розмазуванням" структури ромбічного спектру Cu^{2+} внаслідок розширення індивідуальних компонент порошкового спектру, викликаного появою сильної обмінної взаємодії спінів міді з дірками найближчого оточення аніонів кисню. Це може бути прямим наслідком сегрегації вільних дірок в CuO_2 шарах в областях які безпосередньо прилягають до дефектних позицій іонів Cu^{2+} в CuO_x шарах.

У металевій фазі $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ для $x > x_{\text{dm}} \approx 0,4$ присутня дуже широка слабка фоновіа лінія резонансного мікрохвильового поглинання [5, 10]. При переході в діелектричну фазу зі зменшенням концентрації x відбувається поява спектра ЕПР поблизу x_{dm} , що складається з відносно широкої симетричної лінії з $g = 2.06$ і двох вузьких асиметричних ліній з $g_1 \cong 2.05$ і $g_2 \cong 2.24$ (рис.1.6). При зменшенні концентрації кисню в CuO_x шарах інтегральна інтенсивність спектра і ширина симетричної лінії різко зростає, в той час як дублет з вузьких ліній зникає. Це цікаве явище супроводжується стрибком параметра решітки $c(x)$ і мікрохвильового опору $R(x)$. Дублет з асиметричних ліній характеризує спектр ЕПР триплетного стану парамагнітних центрів з $S = 1$ для порошкоподібних зразків. Симетрична широка лінія, очевидно, викликана динамічним розмазуванням спектра триплетного стану за рахунок однорідного розширення компоненти спектра, пов'язаного з рухом дірок всередині страйпів. Передбачається, що спектр резонансного поглинання відповідає локалізованим екситон-подібним комплексам $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^-$ типу, зі спіном $S = 1$, які існують тільки в околиці фазового переходу діелектрик-метал і руйнуються при невеликому відхиленні концентрації кисню від x_{dm} . У деяких зразках $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ спостерігалася інтенсивна широка асиметрична лінія з $g = 2.25$ і додаткові дві вузькі лінії з $g_1 \cong 2.10$ і $g_2 \cong 2.27$ для концентрацій кисню $x \leq 6,4$. Мабуть, широкі лінії резонансного мікрохвильового поглинання ($g \cong 2.06$ і $g = 2.26$) в діелектричній фазі $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ пов'язані з феромагнітними кластерами в CuO_2

шарах, індукованими поділом магнітних мікрофаз. Характерною особливістю концентраційної залежності діелектричної сприйнятливості $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ є рекордно висока позитивна величина $\chi'_e \cong 12$ в металевій фазі і існування піку негативного внеску вільних дірок χ'_{ec} в сприйнятливості поблизу фазового переходу діелектрик-метал (рис.1.7).

Існуючі моделі фазового поділу не можуть пояснити деякі важливі магнітні властивості YBCO і автори [20] запропонували інший механізм формування феромагнітних кластерів в YBCO. Добре відомо, що в YBCO існують мідь-кисневі CuO ланцюжки, розташовані в "діелектричних" CuO_x шарах. Як показано в [20], рух дірки і електронні властивості CuO_2 шарів істотно залежать від дальньої діючої модуляції кулонівського потенціалу, виробленої в CuO_2 шарах Cu-O ланцюжками. Надлишок заряду навіть в точці яка лежить в CuO_x шарі створює в CuO_2 площині потенційну яму з напівшириною, яка в кілька разів перевищує міжатомна відстань. Так наприклад, фазовий перехід діелектрик-метал, що спостерігається при $x_{\text{dm}} \approx 0,4$ багатьма авторами, можна пояснити еволюцією дальньої діючого кулонівського потенціалу. В діелектричній фазі ($x < 0,42$) кисневі дірки в CuO_2 шарах локалізовані в потенційних ямах. С збільшенням вмісту кисню в CuO_x шарах Cu-O ланцюжки стають довшими і при $x \approx 0,42$ рівень Фермі перетинається з краєм рухливості локалізованих дірок, що супроводжується фазовим переходом діелектрик- метал. Є чіткі експериментальні докази формування феромагнітних кластерів в YBCO антиферомагнітних діелектриках ($x < 0,42$). Формування кластерів в діелектричній фазі YBCO знаходиться у відповідності з моделлю поділу фаз, проте польові та концентраційні залежності намагніченості мають деякі особливості, які можна пояснити згідно [20] тільки якщо враховувати поведінку дірок в CuO_2 шарах, локалізованих в потенційних ямах розміром в кілька сотень постійних решітки . Такі потенційні ями існують незалежно від магнітної структури; вони створені в CuO_2 шарах зарядженими Cu-O ланцюжками які виникли в CuO_x шарах за рахунок фізико-хімічного механізму розглянутого вище. Іони кисню в Cu-O ланцюжках малорухливі, тому

потенційний рельєф, індукований в CuO_2 шарах Cu-O ланцюжками, відрізняється високою стабільністю.

1.1.3. Впорядкування і пінінг динамічних страйпів

Згідно з даними електронної мікроскопії високої роздільної здатності поблизу концентрації домішки кисню $x = 0,5$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ спостерігалася стійка ромбічна орто-II фаза з подвоєною уздовж a -осі елементарною ячейкою і $T_c \approx 50$ К. Межами стійкості орто-II надструктури в досліджених нами зразках слід вважати, согласно рис.1.1-1.5, значення $x = 0,45$ і $x = 0,65$, при яких стрибком змінюються структурні параметри. Згідно [11, 12], поблизу $x = 0,5$ знаходиться бікритична точка фазової діаграми $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, де зустрічаються дві лінії переходів другого роду і дві межі фазових переходів першого роду. У зв'язку з цим стрибок параметра $c(x)$ кристалічної структури поблизу $x = 0,45$ можна пояснити перетином межі нестабільності структурного упорядкування типу спінодалі. Як видно з рис.1.1 - 1.5, стабілізація орторомбічної O-II фази з подвоєним періодом кристалічної решітки супроводжується появою плато в концентраційних залежностях $T_c(x)$, мікрохвильового опору $R(x)$, діелектричної проникності $\varepsilon(x)$ і магнітної сприйнятливості $\chi''(x)$, а також решітчастих параметрів $c(x)$ і $\eta(x) = (b-a)/(b+a)$. 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 $x > x_{\text{dm}} \approx 0,4$ самоорганізованих динамічних 1D наноструктур в CuO_2 шарах з концентрацією дірок $p \approx 1/8$, які пінінуються орто-II надструктурою.

Поетапний характер створення надструктур кристалічної решітки супроводжується також поетапними змінами електронної та магнітної структури сполук 1-2-3. Згідно з результатами отриманими для $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ за допомогою нейтронної спектроскопії [21], утворення кисневих вакансій в Cu-O ланцюжках індукує зміщення двох мостікових кислородов з узельних позицій вздовж c -осі на відстань $\Delta z \approx 0,1$ Å, що призводить до підвищення щільності

негативного заряду на O (2) позиції на 10%. Це відповідає перерозподілу заряду в термінах механізму перенесення електронів від ланцюжків до площин. Кінцевий ефект цього механізму - зменшення концентрації дірок в CuO_2 шарах. Статистичний розгляд проведений в [21] показав, що для $x = 0,75$ більшість площин схильне перерозподілу зарядів, що узгоджується з різким падінням $T_c(x)$ у міру зменшення x в інтервалі концентрацій $0,7 < x < 0,8$ (рис. 1.2), а також з появою інтенсивної лінії додаткового мікрохвильового поглинання в спектрі ЕПР з'єднань $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [5]. Ці результати можна пояснити виникненням міжслойної просторової модуляції зарядів і спінів, індукованої перерозподілом зарядів між площинами. Цікавим є, що передбачувана міжслойна модуляція зарядів супроводжується згідно рис.1.1 - 1.5 гігантським стрибком параметра ромбізма $\eta(x)$ кристалічної решітки і не проявляється в концентраційній залежності параметра $c(x)$. Ряд авторів вважає, що плато вблизі критичної температури $T_c \sim 60$ К в фазовій діаграмі YBCO відповідає концентрації дірок в CuO_2 шарах дорівнює $1/8$. Згідно вимірам електропровідності це плато пов'язано з виникненням упорядкування зарядів в CuO_2 шарах. Таким чином, $1/8$ аномалія може бути універсальною особливістю в подавленні T_c і може бути ключем в розумінні механізму високотемпературної надпровідності. Здається, що формування орторомбічної структури в $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ з подвоєним періодом a супроводжується виникненням статичного страйп-упорядкування, так як така структура кристалічної решітки виявляється сприятливою для пінінга динамічних страйпів. У вузькому інтервалі концентрацій домішки Sr в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0,02 < x < 0,05$) існує фаза спінового скла, точніше "кластерного спінового скла", яка складається з заморожених АФ кластерів які виникли при просторовій сегрегації допованих в CuO_2 шари дірок [22]. Дивно, що фаза спінового скла співіснує з надпровідністю зразків. "Кластерне спінове скло" по суті є пінінгованою страйп-фазою, інакше кажучи "страйповим склом". Поява "страйпового скла" супроводжується зниженням T_c .

1.1.4. Ознаки існування в CuO_2 шарах низькочастотних флуктуацій зарядів. Сингулярність Ван-Хова функції густини станів дірок поблизу рівня Фермі

Тенденція до поділу фаз сприяє виникненню страйпів або хвилі зарядової (спінової) густини. Взаємодія дірок з спотвореннями решітки може сприяти формуванню статичних страйпів внаслідок пінінга динамічних страйпів дефектами. Дані фотоемісійні спектроскопії в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ підтримують модель фрустрованого поділу фаз. Нестінг поверхні Фермі приводив би до мізерно малої густини електронних станів поблизу поверхні Фермі в той час, як в [23] було знайдено збільшення густини станів, відповідне утворенню сингулярностей Ван-Хова функції густини електронних станів $N(E)$ на плоских ділянках структури валентної зони, розташованих в околиці рівня Фермі. Припущення про існування розупорядкованих або повільно флуктуючих страйпів в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ забезпечує природне пояснення незвичайних деталей цих результатів, включаючи форму поверхні Фермі і плоских ділянок структури валентної зони. Так як страйпи заряджені, вони легко пінінуються безладом і кисневими вакансіями. Таким чином, якщо температура зразка не надто висока, то можна говорити про заморожені розупорядковані побудови з страйпів, які ділять CuO_2 площині на тонкі довгі ділянки зі слабким антифазним зв'язком між АФ доменами з дефіцитом дірок. Ця картина дає мікроскопічне пояснення спостережуваної в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ "кластер-спінове скло фази" для $x < 0,15$.

У даній роботі вперше були отримані методами мікрохвильової спектроскопії характерні ознаки існування в $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при 300 К низькочастотних флуктуацій зарядів пов'язаних, мабуть, з коливаннями 1D сегментів пінінгованої хвилі зарядової густини (CDW), а також з наявністю сингулярності Ван-Хова функції густини станів дірок $N_p(x)$ поблизу рівня Фермі для концентрацій інтеркальованого в CuO_x шари кисню близьких до оптимальної [7-9]. Однією з ознак існування 1D сегментів CDW є аномально велике позитивне значення мікрохвильової діелектричної проникності $\epsilon_{\text{НВЧ}}(x)$

у всіх досліджених нами зразках у вигляді дрібнодисперсних порошоків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ для значень $0,2 < x < 1,0$. Відомо, що діелектрична проникність провідних матеріалів містить вклади, пов'язані з поляризуемостью кристалічної решітки, локалізованих і вільних носіїв. З урахуванням специфічної шарувато-ланцюжковою структурою, поляризованість вільних носіїв в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ сильно анізотропна і складається з двох частин, обумовлених поляризуемостью $\alpha_1(q, \omega)$ ланцюжків Cu-O і поляризуемостью $\alpha_2(q, \omega)$ шарів CuO_2 . Поляризуемости носіїв $\alpha_{1,2}(q, \omega)$ вельми складно залежать від $\nu_{1,2}$ - густини станів на плоских ділянках поверхні Фермі, від p_F - фермієвських імпульсів в ланцюжках і шарах, а також від величини, напрямків хвильового вектора q і частоти ω , на якій проводиться вимірювання діелектричної проникності. Нами було отримано, що в діелектричній фазі ітрієвої кераміки ($x < 0.4$), коли вільних дірок в зразку відносно мало, мікрохвильова діелектрична проникність $\epsilon_{\text{НВЧ}}(x) \approx 150$ (рис.1.3) і обумовлена в основному поляризуемостью кристалічної решітки і міжзонними переходами, що добре узгоджується з результатами ас вимірювань $\epsilon(x)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ проведених на низьких частотах. У міру зростання кисневого індексу і відповідно концентрації дірок $p(x)$ в CuO_2 шарах, діелектрична проникність зменшується з ростом $p(x)$ до позитивного значення $\epsilon(x) \approx 50$ для $x \approx 1.0$, що є незвичним для більшості провідних матеріалів. На графіку концентраційної залежності $\epsilon(x)$ (рис.1.3) можна виділити три ділянки, відповідних формуванню тетрагональної і ромбічної структур. У орто-II фазі поблизу $x = 0,5$ виникає плато в залежності $\epsilon(x)$, тоді як в тетрагональній і орто-I фазах ϵ лінійно зменшується з ростом x , причому, для $x > 0,65$ швидкість зменшення $\epsilon(x)$ різко зростає.

Незвичайну залежність $\epsilon(x)$ від кисневого індексу можна якісно пояснити за допомогою наближених виразів для $\epsilon(q, \omega)$, отриманих Пашіцкім для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ з урахуванням низькочастотних збуджень плазми вільних носіїв [24]. В випадку коли значення густини станів на плоскій ділянці поверхні Фермі в ланцюжках ν_1 і шарах ν_2 сильно відрізняються, спектр плазмових коливань

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ розпадається на високочастотні (ВЧ) і низькочастотні (НЧ) гілки з анізотропним квазіакустичним законом дисперсії. Внесок в НВЧ діелектричну проникність можуть давати тільки збудження НЧ плазмонів. Згідно [7], НЧ квазідвовимірні плазмони можуть порушуватися в CuO_2 шарах за умови $v_1 = v_2$, яке виконується в тетрагональній фазі, де практично відсутні Cu-O ланцюжки. В цьому випадку для хвильових векторів \mathbf{q} , що лежать в базисних площинах $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \sim \varepsilon_i [1 - \omega_2^2(\mathbf{q})/\omega^2]$, де ε_i - частина діелектричної проникності, обумовлена поляризуемостью пов'язаних електронів іонних кістяків і міжзонними переходами, а $\omega_2(\mathbf{q})$ - частота НЧ квазідвовимірних плазмонів, пропорційна плазмовій частоті вільних дірок в CuO_2 шарах. Отже, зростання концентрації вільних дірок в шарах повинно приводити, відповідно до наведеної формули, до зменшення діелектричної проникності. У ромбічній орто-I фазі, мабуть, виконуються умови при яких $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \sim \varepsilon_i [1 - \omega_1^2(\mathbf{q})/\omega^2]$, де $\omega_1(\mathbf{q})$ - частота НЧ квазіодномірних плазмонів, порушуваних в 1D наноструктурах зарядів, що пропорційна плазмовій частоті носіїв. В цьому випадку, різке збільшення швидкості зменшення ε поблизу $y \approx 6,65$ можна пояснити зміною розмірності порушуваних НЧ плазмонів, що викликана депінінгом CDW в CuO_2 шарах. Слід зазначити, що посилення міжелектронного тяжіння в сітці 1D наноструктур за рахунок обміну віртуальними квазіодномірними НЧ плазмонами дозволяє також зрозуміти причину підвищення T_c до 90 К при руйнуванні орто-II кристалічної структури.

Особливий інтерес представляють виявлені нами особливості в концентраційних залежностях мікрохвильового опору $R(x)$, структурного параметра $c(x)$ і парамагнітної сприйнятливості $\chi(x)$ з'єднань $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ при оптимальному допуванні купратів киснем, коли критична температура Гінзбурга-Ландау досягала в зразках максимального значення $T_{c0} \approx 91$ К. Як показано на рис.1.8 і 1.9, існує різкий мінімум мікрохвильового опору $R(x)$ поблизу оптимальної концентрації $x_{\text{opt}} \approx 0,9$ кисню в CuO_x шарах. Цей мінімум опору добре корелює з мінімумом параметра решітки $c(x)$ показаному на

рис.1.1. і максимумом резонансної парамагнітної сприйнятливості $\chi''_{tm}(x)$ (рис.1.8). Аналогічні аномалії спостерігалися в температурних залежностях високочастотного опору і магнітної сприйнятливості в низькорозмірних металах і шаруватих напівпровідниках поблизу переходів зразків в стан з колективної хвилею зарядовим щільності. Виникнення цих особливостей, мабуть, можна віднести до появи сингулярності Ван-Хова функції густини станів $N(x)$ пов'язаної або з появою нових плоских ділянок поверхні Фермі (топологічний фазовий перехід), або з виходом рівня Фермі на вже наявну плоску ділянку спектра вільних дірок у валентній зоні. 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 слоях і відповідно пов'язаних з ними флуктуацій магнітних моментів. Центрами пінінга можуть бути кисневі вакансії випадково розташовані в CuO_2 шарах або, що більш імовірно, межі доменів дублювання. Мінімум високочастотного опору злегка зміщувався при змінах частоти вимірювального електромагнітного поля. У зв'язку з цим, ми зняли частотну залежність поверхневого імпедансу тонкого диска ітрієвої кераміки

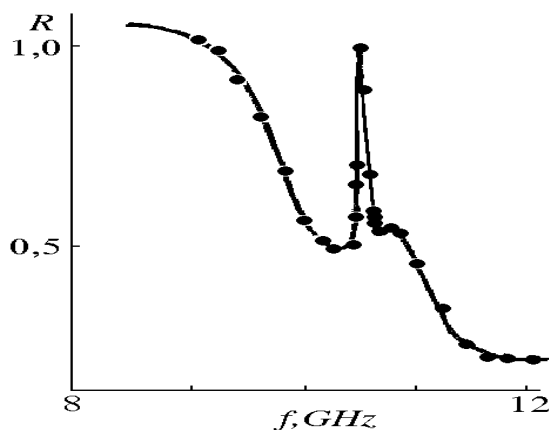


Рис.1.10. Частотна залежність мікрохвильового опору $R(f)$ тонкого диска з $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,98}$ в пучності моди H_{011} циліндричного резонатора при 300 К.

з кисневим індексом $y \approx 6,98$. Різка дисперсія мікрохвильового опору диска у вузькому інтервалі частот 9 - 12 ГГц (рис.1.10.) має релаксаційний характер, аналогічний високочастотному відгуку при резонансному збудженні в зразку загасаючої хвилі зарядової (спінової) густини. Можна припустити, що вузький пік і злам $R(f)$ в околиці 10 ГГц відповідають інтерференції когерентних мод коливань двох ХЗГ з близькими частотами, але різними напрямками 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.

1.2 Висновки до розділу 1

Досліджено залежності параметрів решітки, температури переходу в надпровідний стан, НВЧ діелектричної проникності і спектрів ЕПР від кисневого індексу в кераміці $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($R = \text{Y, Dy, Gd}$; $6.0 < y < 7.0$). При критичних значеннях $y \approx 6.4, 6.45$ і 6.65 спостерігалися різкі зміни властивостей, пов'язані з утворенням структур кисню в CuO_x шарах.

1. 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 $R(x)$, діелектричної проникності $\varepsilon(x)$ і магнітної сприйнятливості $\chi''(x)$, а також решіточних параметрів $c(x)$ і $\eta(x)$. 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 $x > x_{\text{dm}} \approx 0,4$ самоорганізованих динамічних 1D наноструктур в CuO_2 шарах, які пінінгуються орто-II надструктурами.

2. Виявлені в купратах порогові зміни параметрів кристалічної решітки c і η на межі діелектрик-метал і спінодальних межах орто-II фази які обумовлені

появою в досліджених зразках сильних локальних напружень, що призводить до появи двійників фази орто-I, які чергуються з шарами тетрагональної фази.

3. Спектр ЕПР в купратах відповідає в основному іонам Cu^{2+} , що займають позиції Cu (1) на кінцях або в перетинаннях Cu-O ланцюжків, що виникають при формуванні двійникової структури ітрієвої кераміки. Густина локалізованих станів, згідно з даними ЕПР мала і вони утворюють рівень, розташований в валентній зоні $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ поблизу E_F .

4. При переході напівпровідник-метал поблизу $y \approx 6.4$ іони Cu^{2+} в Cu-O ланцюжках поставляють вільні дірки в CuO_2 шари. При цьому очікується зменшення валентності деякої частини іонів міді в Cu-O ланцюжках до Cu^+ і відповідно зміна магнітних властивостей $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

5. В діелектричній фазі ітрієвої кераміки мікрохвильова діелектрична проникність $\epsilon_{\text{НВЧ}} \approx 150$ обумовлена поляризуемостью кристалічної решітки і міжзонними переходами. Порогову залежність $\epsilon_{\text{НВЧ}}(x)$ від кисневого індексу можна якісно пояснити за допомогою наближених виразів для діелектричної проникності $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$, отриманих раніше Пашіцкім для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ з урахуванням низькочастотних збуджень плазми вільних носіїв заряду.

6. У системах $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}$) виявлено різкий мінімум концентраційних залежностей мікрохвильового опору $R(x) \sim \text{const } n^{-1/2}$ поблизу $x_{\text{opt}} \approx 0.9$, який можна віднести до існування пікової сингулярності Ван-Хова функції густини 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 слоях і відповідно пов'язаних з ними флуктуацій магнітних моментів. Центрами пінінга можуть бути кисневі вакансії випадково розташовані в CuO_2 шарах або, що більш імовірно, межі доменів двійникування.

РОЗДІЛ 2.

МАГНЕТИЗМ ВИХОРОВИХ СТРУМІВ В 2D СІТЦІ ДЖОЗЕФСОНІВСЬКИХ СЛАБКИХ ЗВ'ЯЗКІВ В НАДПРОВІДНОЇ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ КЕРАМІЦІ. КВАНТОВІ ФЛУТУАЦІЇ ЗАРЯДУ

2.1. Орбітальний парамагнетизм спонтанних вихорових струмів в 2D сітці джозефсонівських слабких зв'язків

2.1.1. Ефект Мейснера в ВТНП кераміці. Неповне виштовхування магнітного потоку ($H_m < H < H_{c1}$)

Виштовхування магнітного потоку з надпровідної ВТНП кераміки згідно [25, 26] поводить ся складніше, ніж в звичайних надпровідниках II роду: воно росте зі зниженням температури з виходом на плато через температурний інтервал, ширина якого сильно залежить від величини прикладеного поля, а виштовхування на низькотемпературному плато залишається неповним аж до полів багато менших ніж H_{c1} . Це викликано просторовою неоднорідністю густини електронів провідності в цих матеріалах: CuO_2 шари з високою густиною n_0 носіїв чергуються уздовж c - напрямку з шарами CuO_x з набагато меншою густиною n_B ($n_0 \gg n_B$). Крім того існують дефектні поверхні (межі зерен, площини двійникування) які перетинаються з CuO площинами на мезоскопічних відстанях. При цьому матеріал ділиться на надпровідні блоки розміром d . Провідність через ці поверхні молекулярної товщини з $n_B < n_0$ можна розглядати як тунельний процес через потенційні бар'єри, для яких коефіцієнт передачі близький до нуля. З відносини опорів, виміряних в напрямках паралельних і перпендикулярних CuO площинам в нормальному стані, було встановлено, що для внутрішніх бар'єрів (CuO_x шари) ставлення $n_B/n_0 \approx 0,03-0,01$ для Y-Ba-Cu-O і $n_B/n_0 \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ для Ba-Sr-Ca-Cu-O . Для дефектних бар'єрів $n_B/n_0 = 1$ і сильно залежить від умов отримання кераміки.

За величиною коефіцієнта передачі надструмів і відповідно здатності екранувати зовнішнє магнітне поле розрізняють два класи потенційних бар'єрів: джозефсонівські і гіаверовські. Для джозефсонівських бар'єрів зв'язок між надпровідними гранулами (двійниками) досить велика для передачі надструмів, тоді як гіаверовські бар'єри можуть передоват тільки нормальні носії. Таким чином, гіаверовській бар'єр не може екранувати постійне магнітне поле.

Відомо, що для звичайного надпровідника глибина проникнення магнітного поля визначається лондоновською $\lambda_0 = (m_0^* / n_0 e^2 \mu_0)^{1/2}$. Теоретично для "металевих" CuO_2 шарів $\lambda_0 \approx 500 - 1000 \text{ \AA}$, Тобто досить близька до звичайних надпровідників. Для полів перпендикулярних до CuO площин в Y-Ba-CuO знайдена величина $\lambda_c \approx 1400 \text{ \AA}$, що дещо більше ніж λ_0 , так як ця величина відповідає усередненій густини носіїв n_0 в CuO_2 шарах і n_B у внутрішніх бар'єрах. Так як $n_B/n_0 = 1$, то глибина проникнення магнітного поля, спрямованого паралельно цим бар'єрам λ_a виявляється значно більше ніж λ_0 згідно співвідношенню $(\lambda_a / \lambda_0)^2 \sim n_0/n_B$. У c - напрямку внутрішні бар'єри слідуєть один за іншим на відстанях значно менших, ніж λ_0 . Для одиночного шару завтовшки $c' = \lambda_0$ в поле паралельному шару сприйнятливість $\chi_a \approx (1/4\pi)(c'/2\lambda_0)^2 \approx - (1/4\pi) \cdot 10^{-6}$. З цього випливає, що при певних умовах навіть повністю надпровідна гранула з розміром більшим, ніж глибина проникнення λ_0 для CuO_2 шарів може показувати близьке до нуля виштовхування магнітного потоку при довільно малому полі $H = H_{c1}$. Для цього необхідно перш за все, щоб зовнішнє поле було паралельно CuO площинам або планарним дефектам. Якщо розміри всередині гранульних блоків або самої гранули виявлятьс менше λ_a або λ_B то паралельне CuO_2 шарам поле буде проникати в гранулу через CuO_x площині, що призведе до дуже малої сприйнятливості $\chi_a \approx - (1/4\pi) \cdot 10^{-6}$ як для одиночного CuO_2 шару. У разі поля паралельного планарним дефектам, воно буде проникати в дефектні бар'єри, а вже з них в CuO_2 шари, що призведе до більшої, але все ще дуже маленькою діамагнітної сприйнятливості. Для поля спрямованого перпендикулярно CuO_2

шарам очікується майже повне виштовхування магнітного потоку. При цьому $\chi_c \approx - (1/4\pi) \gamma$, де γ - коригувальний фактор близький до одиниці. При довільному куті φ між зовнішнім полем і c - віссю, на відстанях великих ніж λ_a від країв зразка індукція є паралельна CuO площинам з величиною $\mu_0 H \cos \varphi$. Якщо розкласти зовнішнє поле H , прикладене до надпровідного диску, на компоненти H_c і H_a , то намагніченість кожної гранули в керамічному диску $M = (H_c/4\pi)$ для $H < H_{c1}$. Компоненти намагніченості перпендикулярні до зовнішнього магнітного поля знищуються при макроскопічному усередненні по гранулам. Компоненти намагніченості паралельні зовнішньому полю мають величину $-(H/4\pi)(\cos \varphi)^2$. Середня намагніченість керамічного диска при випадковій орієнтації гранул $\{M\} = - (H/4\pi)\{\gamma (\cos \varphi)^2\} \approx - (1/3)(H/4\pi)$, где $\gamma = 1 - 3 \lambda_{||} / q_c^{-1/2} \approx 1$. Якщо глибина проникнення поля через дефектні поверхні більше ніж поперечний переріз внутрігранульних надпровідних блоків, то магнітна індукція буде проникати в диск, а потім і в надпровідні блоки паралельно CuO площинам. При цьому в надпровідної кераміки виникає неоднорідний магнітопрозрачний стан. Цікаво, що магнітна прозорість реалізується як в щільній ВТНП кераміці, так і в ізольованих надпровідних доменах розміром $\lambda_c = d_B < \lambda_B$ розділених великою відстанню $D \gg d_B$. В обох випадках глибоко всередині блоків індукція є паралельна CuO площинам, а компоненти перпендикулярні CuO площинам існують тільки на глибині λ_a всередині дефектних і гранульних поверхонь. Ці компоненти індукують струми екранування навколо надпровідних областей, що призводить до індукції $B_c = 0$ всередині них. Різниця полягає в тому, що при великому поділі (пориста кераміка) кожен блок виробляє власне випадкове поле з цими струмами в області розміром кілька d_B із середньою енергією, відповідної енергії витісненого з блоків магнітного поля. Такі випадкові поля відсутні в щільній кераміці, так як розподіл поля на відстані від поверхні блоку визначається вимогою $B_c = 0$ для сусідів. Якщо врахувати всі види енергії, пов'язані з факторами розмагнічування і випадковими полями в диску і системі розділених

блоків, то керамічному диску енергетично вигідно виштовхувати таку ж 30% частина магнітного потоку, як і в "розбавленому порошку".

Експериментально неповне виштовхування магнітного потоку в полях $H_m < H = H_{c1}$ спостерігалось раніше при додатку до зразків постійного [25] і змінного магнітного вимірювального поля [26]. В [25] було встановлено, що в кераміці $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)O_{7-y}$ з розміром гранул 7 - 18 мкм в dc поле $H < 2$ Е свіжі зразки демонструють повний ефект Мейснера. У магнітному полі з напруженістю $H = 5$ Е виштовхується 60% зовнішнього потоку, а в поле 10 Е вже лише 40% магнітного потоку. Подальше збільшення напруженості постійного магнітного поля приводило до появи широких хвостів $\chi(T)$ і зникнення ефекту Мейснера в полях $H > 4$ кЕ. Таблетки, які полежали півтора року після синтезу, виштовхують лише 20% магнітного потоку в поле 2 Е. Наявність міжгранульних слабких зв'язків призводить до двоступінчастим залежностям сприйнятливості $\chi(T)$ в змінних полях. При температурах поблизу T_c спостерігається стрибок ас сприйнятливості вимірювального поля і низькотемпературна ділянка у вигляді сходинок, ширина і висота якої сильно залежить від напруженості вимірювального поля і сили міжгранульних зв'язків. В [26] збільшення поля від 0,002 Е до 2 Е приводило до розширення сходинок від нуля до 10 - 30 К.

2.1.2. Повне виштовхування магнітного потоку джозефсонівськими петлями ($H < H_m < H_{c1}$)

У разі гіаверовських бар'єрів струми екранування течуть уздовж дефектної поверхні в шарі товщиною λ_a і створюють замкнуті петлі з $B = 0$ всередині петлі і $B \neq 0$ зовні. Ці петлі можна назвати мейснеровськими, так як вони відповідальні за $B_c = 0$ всередині блоків. З бар'єрами гіаверовського типу виштовхування магнітного потоку залишається неповним навіть в дуже малих полях і низьких температурах. Якщо дефектні бар'єри стають джозефсонівськими, то формується топологічно відмінний тип петель

додаткових до мейснеровських петель. Ці петлі оточують індукцію що звивалася через таблетку на мезоскопічній відстані з $B \neq 0$ зовні. Розрізняють три типи петель: петлі навколо гранул, петлі навколо планарних дефектів і петлі навколо пір. У першому випадку, для $B = B_{\parallel}$ потік через гранулу $\Phi_a = q_a B_{\parallel}$ (q_a - поперечний переріз гранули $\perp B_a$). Цей потік не екранується самої гранулою. Однак така магнітопрозора гранула оточена кільцем гранул з іншою орієнтацією кристалографічних осей пов'язаних джозефсонівськими контактами. Потік Φ_a можна розглядати як потік обгороджений товстим НП кільцем з вбудованими в нього слабкими зв'язками. У другому випадку, НП петля може виникнути навколо межі дублювання. Вона оточує магнітний потік $\Phi_b = 2d\lambda_{\perp}B_b$. Поперечний переріз цих петель значно менше ніж для петель навколо бар'єрів і набагато менше ніж для джозефсонівських петель навколо гранул. У третьому випадку, джозефсонівські петлі виникають навколо пір. Ці петлі мають поперечний переріз таке ж як петлі навколо гранул.

При наявності кінцевого потоку Φ_e зовнішнього поля через джозефсонівську петлю, через петлю потече струм $I(\Phi_e)$. Аналогічно свертпроводящим кільцям Сільвера і Циммермана з джозефсонівськими контактами можна записати:

$$I(\Phi_e) = I_0 \sin(2\pi\Phi_e'/\Phi_0), \quad m = -\mu_0 I q_e \quad (\Phi_e' \equiv \Phi_e - LI) \quad (2.1)$$

Знайдена величина зовнішнього магнітного поля H_0 , яке вводить потік Φ_0 в середню петлю таблетки:

$$\begin{aligned} H_0 &= \Phi_0 / \mu_0 \{q_e\} & H_0 &= 2 E \text{ для } \{q_e\} = (3,2\mu\text{m})^2 \\ H_0/10 &< H_m < H_0/8 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Для $H > H_m$ джозефсонівські петлі не управляють виштовхуванням потоку геть від рівноважної величини $-1/3 (1/4\pi)$. Для $H < H_m$ з'являється в системі тенденція до лінійної зміни енергії з мінімумом при $H = 0$. Це є причиною того,

що при $H = H_0$ все петлі намагаються виштовхнути зовнішній потік Φ_e одночасно. Повна енергія системи петель пропорційна числу петель, що охоплюють потік Φ_e . При фіксованому зовнішньому полі $H \approx H_{c1}$ і $T \approx T_c$ це число може бути зменшено повним виштовхуванням потоку з таблетки. Кінетична енергія цього струму менше ніж сума кінетичних енергій індивідуальних мейснеровських петель навколо мезоскопічних блоків на фактор порядку d/D , де D - поперечний переріз таблетки. Приблизно половина виштовхування потоку відбувається при $H_m \approx H_0/9 = \Phi_0 / (9\mu_0 \{q_e\})$, тобто $\chi(H_m) = -2/3 (1/4\pi)$. Експериментальне повне виштовхування потоку спостерігається в полях нижче $H_m \approx 1 - 5$ Е, але іноді і в більш низьких полях. Поля $H_m = 1 - 5$ Е відповідають петлям навколо плоских дефектів (межам дублювання), а $H_m = 1$ мЕ відповідає петлям навколо гранул. В роботі [25], було встановлено, що в $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-y}$ кераміці $H_m = 5$ Е, що згідно із співвідношенням $\{q_e\} \approx \Phi_0 / (9\mu_0 H_m)$ призводить до площі джозефсонівської петлі $\{q_e\} \approx \{0.7 \text{ мкм}\}^2$. Ця величина на порядок менше розмірів надпровідних блоків і в 10^3 разів менше ніж переріз гранул. Абсолютно ясно, що ці петлі розташовуються у середині гранул. Площа петель дуже близька до площі $2\lambda_a(0) \{q_c'\}^{1/2} \approx 0,56$ плоских дефектів розташованих в гранулах з перерізом $\{q_c'\} = (2 \text{ мкм})^2$. Іншими словами, магнітний потік повністю виштовхується з таблетки, коли джозефсонівські петлі навколо дефектів з середнім перерізом $\{q_l\} \approx 2\lambda_a \{q_c'\}^{1/2}$ обмежують магнітні потоки менші, ніж один квант потоку.

У високотемпературному режимі вимірювань намагніченості ($\tau = T_c - T/T_c = 1$) в магнітному полі $H > H_{c1}$ можна використовувати теорію Абрикосова. Намагніченість M_c гранули завдяки компоненті $H_c = H \cos\varphi$ паралельної c - осі має вигляд:

$$\begin{aligned}
 M_c(T) &\approx -(\alpha/4\pi) H_{c1}(T) & 0 \leq T \leq T_c, H_c > H_{c1}(0) \\
 M_c(T) &\approx -(\alpha H_{c1}(0) / 4\pi (2\Delta T/T_c)) & H_c > H_{c1}(0) (2\Delta T/T_c) \\
 M_c(T) &\approx -(1/4\pi) H_c & H_c < H_{c1}(T)
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

При цьому передбачається, що зовнішнє поле індукує надструми переважно в CuO_2 шарах ($M_c = M_a$). Провівши інтегрування по всіх випадковим кутах φ між полем H і c - віссю, можна отримати температурні залежності намагніченості надпровідного зразка поблизу T_c , які пророкують три основні особливості виштовхування магнітного потоку поблизу T_c в надпровідниках без слабких зв'язків в сильних полях: 1) виштовхування 30% магнітного потоку; 2) при $H = H_{c1}$, $T < T_c$ маємо $\chi(T) \sim H_{c1}(T)$ і $\chi(H) \sim 1/H$ в усьому діапазоні температур; 3) при $H_{c1}(0) > H > H_{c1}(T)$ і $\tau = 1$, сприйнятливості лінійно залежить від температури і зворотно пропорційна H . В полях $H < H_m = H_{c1}$ в зразках зі слабкими зв'язками ($n_B < n_0$) потрібно розглядати виштовхування потоку поблизу T_c з кожного домена окремо. Так як $\lambda_a(T)$ розходиться поблизу T_c , то є температура $T_0 < T_c$ вище якої $\lambda_a(T) = \varphi_c^{1/2} \equiv d_B$, де φ_c - площа поперечного перерізу джозефсонівської петлі, d_B - лінійний розмір домена, оточеного струмовою петлею. Для Y-Ba-Cu-O $T_c - T_0 \approx 2$ К для $d_B \approx 1$ мкм. У цьому інтервалі температур теорію Абрикосова в стандартній формі застосувати не можна так як при цьому не виконується умова $d_B = \lambda_a$.

2.1.3. Орбітальний парамагнетизм спонтанних вихорових струмів в 2D сітці джозефсонівських слабких зв'язків в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ кераміці

При вивченні діамагнітного відгуку в надпровідних зразках Ba-Sr-Ca-Cu-O кераміки порівняно недавно було виявлено в слабких постійних магнітних полях < 1 Е незвичайне явище - співіснування нижче T_c надпровідності і спонтанного орбітального парамагнетизму [27,28], що отримало пізніше в ряді робіт назву парамагнітного ефекту Мейснера (PME). Дослідження температурних залежностей намагніченості зразків проводилося в двох різних режимах вимірювань. У режимі вимірювань, названому "zero-field cooled" (ZFC), вимірювання намагніченості проводяться при нагріванні зразка, попередньо охолодженого до низьких температур в нульовому зовнішньому

магнітному полі. В "field-cooled" (FC) режимі вимірювань, температурні залежності намагніченості були отримані після охолодження зразка в зовнішньому вимірювальному полі. Було встановлено, що в той час як ZFC експерименти в слабких полях показують повне виштовхування магнітного потоку у всіх зразках при досить низьких температурах, FC низькотемпературна сприйнятливості може бути значно меншою за величиною ніж $1/4\pi$ або навіть парамагнітною з характерною залежністю $\chi \sim 1/H$ в слабких полях. У деяких зразках в поле $0.1 E$ вона досягала величини $(1/2)(1/4\pi)$. З ростом напруженості вимірювального поля FC сприйнятливості зменшувалася і ставала діамагнітною в полях великих ніж $1 E$. Відомо, що гранулярні надпровідники в зовнішньому магнітному полі мають властивості аналогічні магнітним властивостям спінового скла через ефект фрустрації фази параметра порядку. Ці системи успішно моделюються джозефсонівськими сітками в яких слабкі зв'язки, що з'єднують гранули, діють як джозефсонівські контакти. Виявлений в ВТНП кераміці парамагнітний ефект Мейснера не можна пояснити в рамках загальноприйнятої для гранулярних надпровідних зразків моделі джозефсонівської сітки. Пояснення РМЕ, засноване на припущенні про існування між або усередині надпровідних гранул крім звичайних 0-контактів також певного числа джозефсонівських зв'язків з негативною енергією, було запропоновано в ряді робіт. Слабкі зв'язки з негативною енергією відомі давно і отримали назву π -контактів, оскільки носії, які тунелюють через них, набувають додаткового зрушення фази π [29, 30]. Передбачається, що в джозефсонівських петлях, складених з надпровідних гранул або в петлях всередині гранул з непарним числом π -контактів нижче T_c генеруються циркулярні незгасаючі струми, які призводять до появи всередині петель спонтанних орбітальних моментів, відповідальних за парамагнетизм зразків [31-33]. Природа і властивості джозефсонівських контактів з негативною енергією може бути різною, що привернуло до себе пильну увагу багатьох дослідників.

Парамагнітний ефект Мейснера, згідно з даними вимірів і попереднім експериментам, не проявляється в радіочастотному електромагнітному полі, тому основна частина експериментів з вивчення аномальної намагніченості ВТНП зразків нижче T_c виконана раніше в слабких постійних магнітних полях. У даній роботі РМЕ досліджений в НВЧ діапазоні на частоті ~ 9 ГГц методом поверхневого імпедансу, що дозволило отримати нові результати, які прояснюють природу орбітального парамагнетизма в ВТНП кераміці [34-40].

Вихідні зразки ітрієвої кераміки були синтезовані в інтервалі температур 750 - 900 °С з використанням нітрату барію і оксидів міді, ітрію, взятих в мольному співвідношенні 2: 3: 0.5 відповідно. Синтезований порошок був пресованій під тиском 14 т / см² в тонкі диски розміром 6 × 1.4 мм і спікався при температурі 950 °С протягом 14 год. з подальшим охолодженням зі швидкістю 80 °С / год. до 400 °С з проміжними витримками по 2-3 г. при температурах 900 і 440 °С. Отримані диски представляли собою однофазну по рентгенівським даним грубозернисту надпровідну кераміку з розміром зерен $d > 10$ мкм, щільністю 5.77 г / см³, $T_c \approx 90$ К і критичним струмом при 77 К порядку 10^3 А / см². Для отримання зразків з різними значеннями кисневого індексу використовувався загальноприйнятий метод гарту в рідкому азоті після досягнення рівноваги між киснем в зразку і атмосфері при обраних температурах відпалу в інтервалі 400 - 950 °С. При визначенні кисневого індексу використовувалися дані рентгенографії і термогравиметрії. Для досліджень були відібрані три зразка з кисневим індексом $y \approx 6.9$. Згідно з результатами розділу 1, характерною особливістю цих зразків є екстремально висока концентрація парамагнітних центрів Cu^{2+} , локалізованих в міжгранульном середовищі або в планарних дефектах всередині гранул - стінках доменів двойникування. При кисневому індексу близькому до сімки, очікується максимальна концентрація дуже тонких ($d \approx 0.01 - 0.1$ мкм) доменів двойникування з доменними стінками молекулярної товщини.

У даній роботі був використаний резонансний метод вимірювання НВЧ імпедансу $Z(T)$, при котром реєструються відносно малі зміни добротності і

частоти резонатора з зразком, пропорційні змінам поверхневого імпедансу зразка при його переході в НП стан:

$$\Delta Q^{-1} - 2i \Delta\omega/\omega_0 = \gamma \Delta Z = \gamma (\Delta R + i \Delta X), \quad (2.4)$$

де γ - геометричний фактор, пов'язаний з розмірами резонатора і зразка. На частоті 9 ГГц проводився запис залежностей імпедансу від температури поблизу НП переходу з високою роздільною здатністю $\sim 10^{-2}$ К на модифікованому ЕПР радіоспектрометре, в якому замість модуляції постійного магнітного поля здійснювалася амплітудна модуляція НВЧ поля з частотою 30 Гц.

Було знайдено, що в НВЧ поле $h = 0.1$ Е при зниженні температури до $T_{c0} \approx 91$ К спостерігається лінійне зменшення НВЧ поверхневого опору $R(T)$, аналогічне добре відомій поведінці об'ємного опору $\rho(T)$ в постійному і змінному електричних полях. Кут нахилу кривих $R(T)$ по відношенню до осі температур змінювався від зразка до зразка, що пояснюється розкидом величини поверхневого імпедансу при 300 К. Ніяких додаткових особливостей в залежності $R(T)$ в інтервалі температур $91 < T < 300$ К в цій роботі не було виявлено. Форма кривих в нормальному стані кераміки не залежала від напрямку і швидкості зміни температури. Перехід в НП стан у всіх досліджених зразках відбувався у вузькому інтервалі температур $\Delta T \leq 1$ К і починався поблизу температури $T_{c0} \approx 91$ К. При температурах $T < T_c = 90$ К рівень реєстрованих радіоспектрометром шумів різко зростав, що є наслідком виникнення когерентного стану надпровідних гранул, пов'язаного з формуванням "нескінченної" сітки слабких зв'язків. Подальше зниження температури як правило супроводжувалося незначним зростанням НВЧ втрат з плавним виходом кривих $R(T)$ на плато при $T \leq 85$ К. Ніяких додаткових особливостей у температурних залежностях кривих поглинання в НВЧ поле з напруженістю $h \approx 0.1$ Е не було виявлено. Температурні залежності поглинання енергії електромагнітного поля зняті на частотах 20 МГц і 9 ГГц дуже близькі за формою.

Згідно рис.2.1, в нормальній фазі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ поведінка реактивної компоненти імпедансу $X(T)$ збігається зі змінами активних втрат: спостерігається лінійне зменшення реактансу з пониженням температури, відсутність температурного гистерезиса і додаткових особливостей кривих $X(T)$. В інтервалі температур $T_c < T < T_{c0}$ у всіх зразках спостерігалось різке падіння реактансу на 50 - 70% своєї величини в нормальному стані, викликане мейснеровським виштовхуванням НВЧ магнітного потоку з надпровідних дисків. При температурах трохи нижче 90 К, замість очікуваного уповільнення зростання діаманетизму і виходу кривих $X(T)$ на плато, нами виявлено майже лінійне зростання реактансу, який швидко сповільнювався в міру зниження температури. В результаті аномального збільшення уявної частини імпедансу поблизу T_c формується гострий мінімум температурної залежності $X(T)$, аналогічний мінімуму діаманетичної 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 вимірювального НВЧ поля. В інтервалі 77 - 90 К при малій швидкості зміни температури $dT/dt < 0.5$ град / хв були

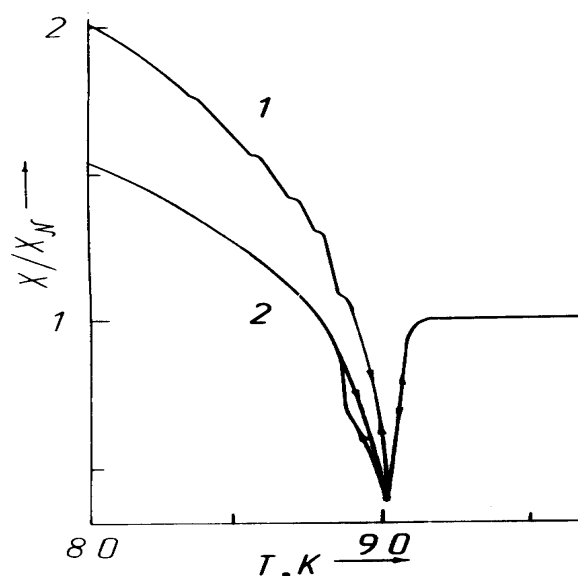


Рис.2.1. Аномалія температурної залежності реактивної компоненти $X(T)$ при температурах нижче $T_c = 90$ К в магнітному полі h ,: 1-0.1 Е; 2 0.3 Е.

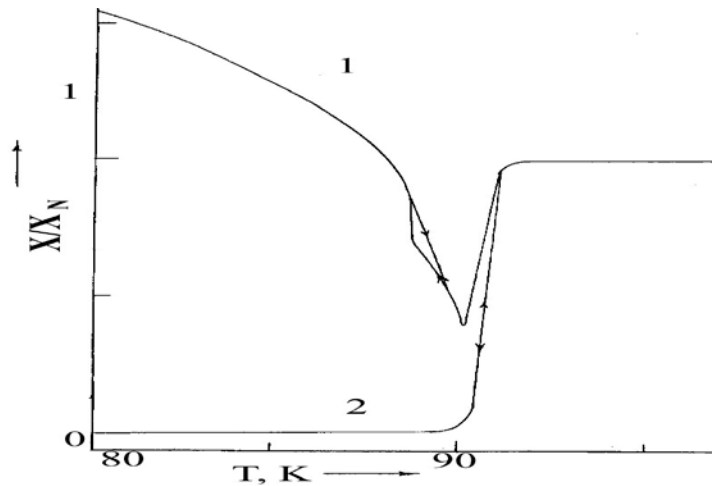


Рис. 2.2. Температурні залежності реактивної компоненти імпедансу $X(T)$, виміряні на частотах 9,2 ГГц (1) і 20 МГц (2).

записані чітко виражені осциляції $X(T)$, накладені на аномальний хід реактансу нижче T_c з періодом, близьким до 1 К. З ростом величини h осциляції розмазувалися і зникали. Збільшення швидкості зміни температури до 5 град/ хв призводило до збільшення глибини і ширини мінімуму, а також його зміщення на кілька градусів в бік більш низьких температур. З ростом H ширина резонансноподібного 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 (Рис. 2.2.), що узгоджується з результатами робіт [27, 33].

2.1.4. Мікрохвильові властивості джозефсонівського середовища

Мікрохвильові властивості високотемпературних надпровідників багато в чому визначаються наявністю великомасштабних неоднорідностей: пір, гранул,

двійників. Межі гранул і двійників, як і джозефсонівські контакти, є слабкими зв'язками, що утворюють в зразку неоднорідну складну структуру - джозефсонівську сітку слабких зв'язків. Проходження струму через джозефсонівську середу можна описати еквівалентної електричної схемою. Для такої схеми повний комплексний опір є складною функцією частоти, активного і реактивного опору гранули і контакту. Розподіл індуктивності між гранулою і контактом істотно впливає на нормальну активну провідність. Якщо зв'язок дуже слабкий, то активний опір гранули на низьких частотах повністю шунтується її малою індуктивністю і нормальна провідність джозефсонівського середовища залежить тільки від опору контакту. У цьому випадку активна провідність середовища неперервна при переході в надпровідний стан. Але якщо провідність міжгранульних мереж така ж як і в гранулі, то нормальна провідність зразка може різко зростати при переході в надпровідний стан. Таким чином, вже з вигляду температурної залежності мікрохвильового поглинання при надпровідному переході можна оцінити провідні властивості міжгранульного середовища. У міру зростання частоти вимірювань і наближення її до плазмової частоти стає важливим ємнісний внесок в комплексний опір. Особливий інтерес має випадок, коли через шунтування провідності гранул малою індуктивністю, властивості джозефсонівського середовища визначаються в основному слабкими зв'язками. Тоді помітне електричне поле виникає тільки всередині слабого зв'язку і потрібно вводити ефективну діелектричну проникність джозефсонівського середовища, яка визначається в основному властивостями слабких зв'язків, тобто міжгранульного середовища. Частота плазмових коливань в джозефсонівському середовищі в цьому випадку збігається з плазмовою частотою ізольованого джозефсонівського контакту.

Під час обговорення отриманих експериментальних результатів необхідно розділити вклади в мікрохвильовий відгук різних елементів структури ВТНП кераміки: гранули (розмір $d \sim 10^7 \text{ \AA}$), домени двойникування (товщина $d \sim 10^3 \text{ \AA}$) і діелектричні CuO_x шари (товщина $d \sim 10 \text{ \AA}$). Межі гранул, доменні стінки і

CuO_x шари, що розділяють надпровідні блоки, утворюють всередині зразка сітку джозефсонівських слабких зв'язків. Прийнято вважати, що основний внесок в залишкове НВЧ поглинання в надпровідної кераміки вносять міжгранульні межі.

Модель надпровідника з множинними слабкими зв'язками детально досліджувалася теоретично ще при вивченні низькотемпературних гранульованих надпровідників. Ці дослідження були продовжені в роботі [41], в якій було розглянуто усереднене опис неоднорідного надпровідного середовища зі слабкими джозефсонівськими зв'язками. При досить слабком зв'язку між гранулами можна вважати, що фаза як і модуль параметра порядку залишається однорідною всередині гранули, а зміна фази відбувається на межах, що розділяють гранули. Було показано, що в такому середовищі, починаючи з дуже слабких магнітних полів порядку полю Землі і менше, може виникати своєрідний змішаний стан, в якому магнітний потік проникає в обсяг у вигляді флюксонов, відмінних за структурою від абрикосівських і джозефсонівських вихорів. Через свого великого розміру порядку глибини проникнення $\lambda > d$ вони були названі гіпервіхрями. Виконаний в [41] розрахунок мікрохвильового поглинання джозефсонівського середовища ВТНП кераміки, що знаходиться в змішаному стані, дозволив пояснити НВЧ поглинання, що починається практично з нульових значень магнітного поля. Поглинання зв'язується з рухом гіпервіхрей в джозефсонівському середовищі з ефективною глибиною проникнення λ набагато перевищує λ_L . Було отримано також, що реактивна частина поверхневого імпедансу $X \rightarrow -i\mu\omega\lambda / c \sim \sqrt{\mu\omega}$ при $\omega \rightarrow 0$, т. е. визначається в основному магнітними властивостями джозефсонівського середовища. У зв'язку з цим можливо допустити, що виявлена в даній роботі нижче T_c аномалія реактивної компоненти НВЧ імпедансу $X(T)$ тісно пов'язана з незвичайною температурної залежністю мікрохвильової магнітної проникності $\mu(T)$, характерною для ВТНП кераміки з парамагнітним ефектом Мейснера.

Усередненої теорією джозефсонівського середовища можна користуватися поки ефективна глибина проникнення мікрохвильового поля в зразку λ перевищує розмір надпровідних гранул d . Якщо ж $d \approx \lambda$, то розмір вихору буде таким же як і для одиночного джозефсонівського контакту. У разі $d \approx \lambda_L$ реалізується просторово неоднорідний розподіл магнітного поля всередині гіпервихора, який названий в [41] сітчастим. Тоді як при $d = \lambda_L$ розподіл магнітного поля всередині гіпервихора однорідний (суцільний вихор). Так як в дослідженій нами ВТНП кераміці середні розміри надпровідних гранул перевершують лондоновську глибину проникнення поля, то можна стверджувати, що мікрохвильове поле проникає в зразок у вигляді сітчастих гіпервихорів з просторово неоднорідним розподілом магнітної компоненти $h(r)$, при якому магнітне поле локалізоване поблизу меж розподілу надпровідних блоків в шарі товщиною порядку λ_L . Гіпервихори малорухливі, так як лінії постійної фази, які проходять в середині меж розподілу гранул, при переміщенні гіпервихора повинні "перестрибувати" через гранули. Кор гіпервихора рухається тільки уздовж викривлених двовимірних меж, що полегшує пінінг і збільшує опір його руху. Мала рухливість гіпервихорів повинна приводити до малої резистивності, що імітує істиний надпровідний стан з помітними критичними струмами. При цьому може спостерігатися неповний ефект Мейснера, якщо $d \leq \lambda_L$, а магнітна сприйнятливність буде залежати від передісторії магнітного поля в якому охолоджувався зразок.

Відповідно до теорії усередненого джозефсонівського середовища [41], реактивна компонента поверхневого імпедансу надпровідника з множинними слабкими зв'язками в НВЧ діапазоні пов'язана з ефективною магнітною проникністю джозефсонівського середовища μ простим співвідношенням:

$$X = \omega \sqrt{\mu \Phi_0 / 4c} \cdot \sqrt{\pi^3 E_J d} \quad (2.5)$$

де E_J - енергія джозефсонівського зв'язку. При середньому розмірі надпровідних гранул $d \approx 10^5 \text{ \AA}$ і лондонівської глибині проникнення $\lambda_L \sim 10^3 \text{ \AA}$ теорія

передбачає значення ефективної магнітної проникності $\mu \sim 0.1$, що добре узгоджується зі спостережуваним нами 70 - 80% виштовхуванням НВЧ магнітного потоку в мінімумі температурної залежності $X(T)$. На підставі вищевикладеного можна стверджувати, що на масштабі поверхні досліджених нами надпровідних дисків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки реактивна компонента НВЧ імпедансу визначається дійсною частиною усередненої магнітної проникності. Так як НВЧ поле зосереджено в основному усередині меж розподілу надпровідних блоків (міжгранульні межі, доменні стінки), то природно шукати причину виявленої нижче T_c аномалії реактивної компоненти мікрохвильового імпедансу в існуванні в досліджених нами зразках поряд з 0-джозефсонівськими контактами (0JJ) аномальних контактів з негативною енергією зв'язку (π JJ), в яких НВЧ потік має абсолютно нові електродинамічні властивості.

2.1.5. Орбітальний парамагнетизм сітки (0 - π) джозефсонівських контактів

Розглянемо можливість такої інтерпретації отриманих результатів в рамках різних моделей РМЕ ефекту в джозефсонівському середовищі з π -контактами. В роботі Булаєвського [42] було розглянуто одиночне надпровідне кільце з джозефсонівським контактом, що містить магнітні домішки. Стационарний ток Джозефсона і енергія такого контакту мають вигляд: $I = (I_0 - I_S)\sin\Phi$, $E = h/2e(I_0 - I_S)\cos\Phi$, де I_0 відповідає звичайному тунелюванню куперовської пари через контакт, тоді як I_S відповідає тунелюванню електронів з переверотом спіна. Основний стан контакту з $I_S > I_0$ відповідає стрибку фази $\Phi \approx \pi$, а не нулю як в звичайному випадку, внаслідок чого його назвали π -контактом. Було показано, що якщо тунелювання через магнітні домішки досить велике, то для такої системи при відсутності зовнішнього магнітного поля основним станом є стан з відмінним від нуля спонтанним електричним струмом і магнітним потоком через кільце. Цей стан реалізується за умови що

кінетична індуктивність надпровідного кільця $\pi L I_c > 1$. У цьому стані енергія системи зменшується монотонно від $h I_c / 2e$ до $-h I_c / 2e$ зі збільшенням індуктивності від одиниці до нескінченності. При цьому магнітний потік плавно зростає зі збільшенням індуктивності, наближаючись до $\Phi_0 / 2$. В цьому випадку, нижче по енергії звичайного безтокового стану НП кільця розташовується стан з дробовим потоком $\Phi \approx \Phi_0 / 2$ і кілька станів з магнітним потоком близьким до напівцілим числам кванта магнітного потоку Φ_0 . Струм тече по поверхні кільця, спадаючи на лондоновській довжині вглиб надпровідника і на джозефсонівській довжині вглиб контакту. Таким чином, в одиночному кільці з π -контактом нижче точки надпровідного переходу повинен спонтанно з'явитися незатухаючий струм і пов'язаний з ним магнітний момент. У зв'язку з цим виявлене нами різке зростання реактивної компоненти поверхневого імпедансу кераміки Y-Ba-Cu-O нижче $T_c \approx 90$ К можна пояснити збільшенням спонтанного магнітного потоку $\Delta \Phi_i \sim I_i L_i$ в окремих мезоскопічних контурах джозефсонівської сітки з π -контактом внаслідок температурної залежності критичного струму $I_c(T) \sim \Delta(T) \cdot \text{th} [\Delta(T) / 2 kT]$. Особливий інтерес представляють записи квантових осциляцій намагніченості зразка, викликаних аномальною залежністю від температури спонтанного магнітного потоку $\Phi(T)$, що пронизує сітку джозефсонівських зв'язків (рис. 2.1). Їх можна пояснити інтерференцією тунельних НВЧ струмів в надпровідних контурах з близькими розмірами, які містять два або більше тунельних контактів (інтерферометр Мерсеро), один з яких π -контакт. Однак це питання потребує окремого розгляду.

Згідно [42], в разі одновимірного (0- π) JJ, що складається з 0-контакту з наведеної довжиною $l_1 = L_1 / \lambda$ і π -контакту з наведеної довжиною $l_2 = L_2 / \lambda$, неоднорідний розподіл фази параметра порядку вздовж контакту $\varphi(x)$ виникає при досить великих значеннях l_1, l_2 . При цьому в (0- π) контакті спонтанно з'являється незатухаючий вихоровий струм і магнітний потік $\Phi_0/2$, розташований в центрі контакту. З понижентем температури нижче T_c глибина проникнення магнітного поля в контакт $\lambda_{1,2}$ зменшується, що призводить до

зростання l_1, l_2 і переходу контакту в вихоровий стан. Перехід відбувається безперервно, як фазовий перехід другого роду в стан зі спонтанним магнітним потоком при температурі $T_o < T_c$. Очікується, що для $T_o - T = T_c$ спонтанний магнітний потік

$$\Phi \sim \sqrt{(T_o - T) / T_o} \quad (2.6)$$

Більш детально незвичайні магнітні властивості довгих симетричних $(0 - \pi)$ JJ були досліджені в [43]. Розглянуто систему що складається з двох масивних надпровідників S_1 і S_2 , розділених ізолюючим шаром з повною довжиною $2L$ уздовж y -осі і товщиною $2d = 2\lambda_L + t$, де t - товщина шару між надпровідниками, λ_L - лондонівська глибина проникнення магнітного поля в надпровідник. Одна з половин контакту має властивості 0 - контакту, а друга половина є π - контакт. При додатку зовнішнього поля $H < H_{el}$ уздовж z -осі з'являються два види струмів циркулюючих в S_1, S_2 і JJ. Намагніченість JJ обумовлена циркулярним струмом навколо контакту. Внаслідок нескінченності z -вимірювання екрануючі струми однорідні уздовж z - осі і відповідно поле індуковане струмами має тільки однорідну компоненту H_z . Внаслідок малої товщини контакту можна прийняти, що поле всередині контакту H_i не залежить від координати x . У цьому випадку завдання стає одновимірної і зводиться до вирішення рівняння синус-Гордона: $d^2\theta/d\eta^2 = \sin\theta$ с $d\theta/d\eta = h_i$, де θ - калібрувальна-інваріантна різниця фаз, $\eta \equiv y/\lambda_L$, $h_i \equiv 4\pi\mu_0\lambda_L d \cdot H_i/\Phi_0$. На основі рішень рівняння синус-Гордона було встановлено, що намагніченість $(0 - \pi)$ контактів $m(h) \equiv 4\pi\mu_0\lambda_L d M/\Phi_0$ осцилює навколо h - осі для всіх $0,5 < l \equiv L/\lambda_L < 20$, причому на відміну від 0 - JJ все криві не проходять через початок координат, тобто є позитивна залишкова намагніченість m_r при $h = 0$. Локальні електромагнітні властивості $(0-\pi)$ джозефсонівських контактів були пояснені в термінах джозефсонівських вихорів (JV). У разі 0 -контактів джозефсонівський вихор зазвичай розглядається як циркулярний струм

пов'язаний з піком магнітного поля, потік якого дорівнює Φ_0 . Характерно, що 1) поле пов'язане з J_V завжди направлено вздовж зовнішнього поля; 2) J_V ніколи не формується в центрі контакту; 3) між сусідніми вихорами відсутня як перекриття, так і дистанція.

В $(0-\pi)$ джозефсонівських контактах геометрія джозефсонівських вихорів зовсім інша. Так наприклад, відповідно до комп'ютерного розрахунку в центрі дуже довгого $(0-\pi)$ контакту з $l = 16$ існує вихор з потоком $\Phi_0/2$. Профілі струму і магнітного поля пов'язаного з ним дуже близькі до ідеального джозефсонівського вихора солітонного типу. Поряд з солітоноподібним вихором $\Phi_0/2$ в довгому $(0-\pi)$ контакті існують Φ_0 вихори, які входять і виходять з контакту через його краї. При $h > 0$ внутрішнє поле пов'язане з джозефсонівським вихором завжди направлено в напрямку прикладеного поля незалежно від типу вихору (Φ_0 або $\Phi_0/2$). Якщо $h < 0$, то поля в вихорах Φ_0 і $\Phi_0/2$ мають протилежні напрямки. Для звичайних 0 -контактів вихор входить або залишає контакт обов'язково через його кінці. Аналогічно поведуться звичайні Φ_0 вихори в $(0-\pi)$ контактах. При зміні напрямку магнітної індукції в контакті, його стан змінюється безперервно і джозефсонівський вихор Φ_0 входить і виходить з контакту безперервно. Однак зміни напрямку зовнішнього магнітного поля можуть супроводжуватися стрибками намагніченості контакту. При цих перегонах має місце ас ефект Джозефсона, який демпфує рух вихорів, змушуючи поступово зміщуватися зміни профілю h_i до центру контакту. Безперервна еволюція стану джозефсонівського вихору $+\Phi_0/2$ до стану $-\Phi_0/2$ неможлива, тому питання про те як ас ефект впливає на зміну знака $\Phi_0/2$ вихору залишається відкритим.

Залишкова намагніченість m_r і коерцитивність h_c надпровідної системи безпосередньо пов'язані зі спонтанним центруванням джозефсонівського вихору $\Phi_0/2$. При свіпрованні зовнішнього поля h від нуля в негативному напрямку, m збільшується незважаючи на зменшення частини центрованого позитивного $\Phi_0/2$ вихору. Це відбувається через зростання негативній частині Φ_0 вихору, екрануючий ефект якого визначає тенденцію зміни m . Збільшення m

відбувається аж до екстремальної величини - h_c (поле коерцитивності). При $h = h_c$ намагніченість переверотом змінює свій напрямок; при цьому змінюється і знак джозефсонівського вихору $\Phi_0/2$. Зі збільшенням довжини контакту залишкова намагніченість і коерцитивність поведуться по різному: $m_r(l)$ проходить широкий максимум при $l \approx 2$, тоді як $h_c(l) = l$ для $0 < l < 0,7$, а потім виходить на плато з $h_c(\infty) = 2$. З виразу для намагніченості $M(l) = \Phi_0 m_l / 4\pi\mu_0 dL$ випливає, що залежність m_r від температури викликана змінами величини критичного струму $I_c(T)$, так як $l^2 = 4\pi\mu_0 d L^2 I_c / \Phi_0$. При цьому FC намагніченість розглядається як намагніченість $(0-\pi)JJ$, яка вимірюється в постійному зовнішньому полі протягом охолодження надпровідної системи. Всі ефекти, викликані зменшенням температури, відбуваються завдяки зростанню критичного струму I_c . Розрахунок залежностей $m_l(l^2)$ показав, що 1) якщо $hl = 0$, то m_l (тобто. m_r) збільшується від 0 до $\pi/2$ з ростом l^2 ; 2) якщо $0 < hl < \pi/2$, то m_l проходить максимум і прагне до позитивної величини при $l^2 \rightarrow \infty$; 3) якщо $\pi/2 < hl < 6,37$, то m_l може або зменшуватися або збільшуватися з пониженням температури, але при $l^2 \rightarrow \infty$ ця величина завжди негативна. У стані $hl = 0$ повний потік в контакті генерується струмами тунелювання, при цьому $m_r = \theta_l + \pi/2$. Якщо l дуже велика величина, то $\theta_l \rightarrow 0$ і $m_r \rightarrow \pi/2$. Цей стан відповідає повному вихору $\Phi_0/2$ солітонного типу. Зі зменшенням величини l^2 цей вихор буде ставати дробовим внаслідок чого намагніченість m_r зменшується. Якщо ця величина дуже мала, то повний потік в $(0-\pi) JJ$ буде пропорційний l^2 . Для $l^2 \rightarrow \infty$ збільшення h від нуля призводить до значення $\theta_l > 0$, що супроводжується появою струмів екранування на кінцях контакту. Вихрові струми екранування зменшують спонтанну намагніченість контакту і при чималій величині можуть зробити її негативною. Межа $hl = \pi/2$ між позитивним і негативним значеннями FC намагніченості при $l^2 \rightarrow \infty$ відповідає зовнішньому полю H , яке виробляє потік - $\Phi_0/2$ всередині контакту.

Розглянута модель симетричних $(0-\pi) JJ$ найбільш доречно при описі кластерів надпровідних гранул, пов'язаних з джозефсонівськими контактами

великої довжини. У кластерах з 0 - контактами FC сприйнятливості буде завжди негативною тому, що будь-яка система 0-контактів при $H = 0$ повинна перебувати в стані з нульовим струмом тунелювання і відповідно нульовим магнітним моментом. Зовнішнє магнітне поле через калібрувальну інваріантність буде індукувати магнітний момент з протилежним полю напрямком.

Однорідні π - контакти мають такі ж магнітні властивості. Спонтанний магнітний момент в ВТНП кераміці є наслідок співіснування π - контактів і 0 - контактів. Будь-яке як завгодно мале магнітне обурення в зразку з (0 - π) кластерами буде генерувати циркулярні струми і магнітні моменти в тому чи іншому напрямку. Однак, макроскопически випадковий розподіл магнітних моментів має найменшу магнітостатичну енергію, тому зазвичай реалізується стан з $M = 0$ при $H = 0$. При додатку до зразка протягом охолодження дуже малого зовнішнього поля, 1/3 кластерів з (0 - π) контактами буде містити $\Phi_0/2$ вихори спрямовані уздовж поля. Це повинно привести до того, що FC сприйнятливості χ буде прагнути до нескінченності при $H \rightarrow 0$. Однак ефекти розмагнічування завжди будуть створювати внутрішні локальні поля з деяким розподілом в системі гранул. Коли H мало, локальні магнітні поля позитивні в деяких частинах зразка і негативні в інших, що призводить до генерації вихорів $+\Phi_0/2$ і $-\Phi_0/2$, коли ненульовий джозефсонівський струм з'являється протягом охолодження.

В результаті, усереднена локальна намагніченість M розрахована як майже лінійна функція H нижче порогового поля H_0 , якщо розподіл намагніченості однорідний в інтервалі $-H_0 < H < H_0$. Іншими словами, χ_{FC} має максимум для $H < H_0$, що узгоджується з експериментом. Однак запропонована модель не пояснює постійність спонтанної намагніченості, що передбачуване при поясненні експериментів. Згідно з розрахунками χ_{FC} як функції I^2 для (0 - π) - і 0- контактів, знак χ_{FC} при дуже слабких вимірювальних полях може бути як позитивним, так і негативним залежно від

того, який з типів кластерів домінує. У будь-якому випадку збільшення прикладеного поля буде періодично змінювати знак χ_{FC} , що обумовлено розподілом сили зв'язку і розмірів кластерів. Така зміна знака FC сприйнятливості від позитивного до негативного зі зростанням H спостерігалась в експериментальних роботах [27-30], однак зворотний ефект поки не виявлений. При низьких температурах, коли ефективні розміри контактів великі, домінують Φ_0 вихори, що призводить до зникнення магнітної незворотності для досить великих полів. При високих температурах $(0-\pi)JJ$ можна вважати короткими. В цьому випадку вихор Φ_0 входить і виходить з контакту зворотно; незворотність намагніченості виникає тільки за рахунок заміни вихору $+\Phi_0/2$ на $-\Phi_0/2$. Вихор $\Phi_0/2$ дає максимальне збільшення намагніченості поблизу $H = 0$.

Таким чином, в $(0 - \pi) JJ$ завжди існує залишкова намагніченість при $H = 0$, відповідна потоку рівному $p \Phi_0/2$. Величина коефіцієнта p зростає зі збільшенням l . Поле коерцитивності контакту також зростає від 0 зі збільшенням l . Намагніченість M_{FC} має той же знак, що і прикладене зовнішнє поле якщо зовнішній потік в контакт, індукований прикладеним полем H менше ніж $\Phi_0/2$. Знак M_{FC} змінюється періодично зі збільшенням H . Намагніченість $(0 - \pi) JJ$ можна пояснити співіснуванням Φ_0 вихорів, входження і вихід яких з контакту відбувається через його кінці і $\Phi_0/2$ вихору, який виникає в центрі контакту.

Теоретично, гранулярні надпровідники моделюються у вигляді 2D або 3D сіток, в яких вузли представляють собою гранули, пов'язані між собою джозефсонівськими контактами. Парамагнітний ефект Мейснера в ряді робіт пояснюється можливістю співіснування в ВТНП кераміці надпровідності і орбітального парамагнетизму, викликаного спонтанними циркулярними струмами в 2D сітці джозефсонівських зв'язків, що генерують пари вільних вихорів різної полярності [44, 45]. Для цього необхідно, щоб в зразку нижче T_c виникали незгасаючі струми в вигляді мезоскопічних кілець або петель, що охоплюють кілька надпровідних гранул. Передбачається також, що при

досить низьких температурах в ВТНП кераміці може виникнути метастабільний когерентний стан пов'язаних джозефсонівською взаємодією циркулярних струмів з випадковим розподілом кілець за розмірами і орієнтаціям, яке отримало назву орбітального скла.

Згідно мікроскопічної теорії Кусмарцева [44], щоб створити в зразку спонтанний незатухаючий струм, потрібно мати надпровідне кільце з непарним числом джозефсонівських зв'язків з негативною енергією, названих π -контактами. Передбачається, що існування в кераміці π -контактів викликане наявністю між гранулами кисневих вакансій, асоційованих з парамагнітними центрами. В процесі тунелювання куперовської пари через джозефсонівський π -контакт, що містить такий центр, відбувається перестановка двох ферміонів, яка призводить до зміни знака джозефсонівського зв'язку. При цьому поблизу π -контакта виникають циркулярні незгасаючі струми, що генерують магнітне поле у вигляді двох протилежно спрямованих потоків, що утворюють пару вихор-антивихор. При температурах трохи нижче T_c навколо π -контакта існує нормальний стан, асоційований з круговою трубкою потоку. Цей стан хиткий до змін температури і напруженості зовнішнього магнітного поля. Виникаючі при руйнуванні кругових трубок потоку вільні вихори різної полярності поведуться в зовнішньому магнітному полі як магнітні діполі, що призводить до появи парамагнітної добавки в сприйнятливості, здатної компенсувати діамагнітний внесок струмів екранування. Ефект Мейснера при цьому зникає. Відповідно до моделі орбітального скла сприйнятливості надпровідника з π -контактами в зовнішньому магнітному полі H має вигляд: $\chi(T) = -1/4\pi + N_0(H) \cdot M_{or}(T) / [H + H_0(T)]$, де $N_0(H)$ - концентрація π -колець, що генерують розв'язані вихори, $M_{or}(T)$ - орбітальний магнітний момент, $H_0(T)$ - середнє магнітне поле, що виникає в зразку завдяки існуванню спонтанних орбітальних магнітних моментів в обсязі надпровідника з π -контактами. В роботі [45] було проведено розрахунок температурних, польових і концентраційних зазалежностей ZFC і FC сприйнятливості для 2D - і 3D -

джозефсонівських сіток з випадковим розподілом π -контактів. Модель не містить топологічного безладу, і неупорядкованість обумовлена тільки знаком енергії джозефсонівського зв'язку $J_{T\mu} = \pm hI_c/2e$. З урахуванням флуктуації фази параметра порядку була отримана намагніченість сітки з N гранул. Усереднення проводилося за часом для системи незалежних випадкових конфігурацій π -контактів. Спочатку було розглянуто випадок одного π -контакту, розташованого в центрі 2D квадратної сітки з 0-контактів, в процесі ZFC і FC намагнічування. Струм, поточний через π -контакт, при $T = 0$ в разі ZFC має структуру, відповідну вихору і антівихрю, пінінгованим на цьому π -дефекти. Однак магнітний потік в двох контурах, що є сусідами з π -контактом, що не дорівнює одному кванту потоку, а залежить від величини LI_c . Цей тип структури в розподілі струму характерний для систем, в яких $LI_c/\Phi_0 > 1/2\pi$. Для менших LI_c один π -контакт не індукуює струми в своєму найближчому оточенні. В цілому один дефект не виробляє сітку намагніченості і виштовхування зовнішнього поля при $T = 0$ повне, як і в разі мейснеровського стану. Якщо збільшити температуру вище T_c , магнітне поле буде повністю проникати в зразок. В процесі намагнічування поле, яке проникає в зразок, поляризує дефект, що приводить до нового розподілу струму, схожому на джозефсонівський вихор з π -контактом в своєму корі. У цьому стані струм через π -контакт не тече. Таким чином, наявність π -дефекту призводить до появи додаткового позитивного вкладу в намагніченість. Аналогічна поведінка одиночного π -контакта має місце в 3D-сітці джозефсонівських зв'язків, що призводить до утворення вихровий петлі замість пари вихор-антівихрь в ZFC стані. Граничне магнітне поле, необхідне для поляризації π -дефекта, визначається різницею енергій між двома конфігураціями струму індукованого дефектом. Розрахунок температурних залежностей ZFC і FC сприйнятливості показав, що у всіх випадках χ_{ZFC} при низьких температурах близька до $-1/4\pi$, тоді як FC сприйнятливість нижче T_c збільшується зі зменшенням поля і стає позитивною через вкладу всіх поляризованих π -контактів, що відповідає

парамагнітному ефекту Мейснера. Було також встановлено, що для $LI_c/\Phi_0 < 1/2\pi$ парамагнітний ефект проявляється слабо. Це також відповідає експериментальним даним, згідно з якими РМЕ чітко видно тільки в зразках з високим значенням критичного струму і великими розмірами надпровідних контурів. Розрахунок польових залежностей $\chi_{FC}(H)$ показав, що сприйнятливості позитивна для малих полів і різко зменшується зі збільшенням поля. При цьому вона проходить через діамагнітний мінімум і прагне до нуля при великих полях, що добре узгоджується з експериментом [27, 29-31]. Концентраційна залежність FC сприйнятливості може бути оцінена, якщо підрахувати площу надпровідних петель з непарним числом π -контактів. Показано перехід від діамагнітної до парамагнітної FC сприйнятливості зі зростанням концентрації дефектів. Встановлена в статті залежність χ_{FC} від швидкості охолодження дозволяє припускати існування нижче T_c магнітного зв'язку між надпровідними контурами, що характерно для спінових стекел. Тому модель орбітального скла, на думку авторів, більш застосовна для опису явища, ніж проста модель незалежних петель.

Таким чином, в даній роботі в кераміці $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ в НВЧ магнітному полі $h \leq 0,3$ Е на частоті 9 ГГц було виявлено аномальне зростання реактивної компоненти імпедансу $X(T)$ при температурах нижче $T_c \cong 90$ К. В інтервалі температур $T_c < T < T_{c0}$ поведінку мікрохвильового імпедансу узгоджується зі звичайною схемою організації надпровідності в ВТНП кераміці, вміщеній у зовнішнє магнітне поле, Нижче $T_{c0} \cong 91$ К відбувалося часткове виштовхування магнітного потоку $\Phi(T)$ з гранул за рахунок появи екрануючих циркулярних поверхневих струмів $I_c(T)$ у вигляді надпровідних контурів з включеними в них джозефсонівськими контактами. Зростання діамагнетизму супроводжувалось різким зменшенням реактансу зразка, що відповідає прояву звичайного ефекту Мейснера. При подальшому зниженні температури окремі контури "зв'язувалися" між собою, утворюючи нижче $T_c \cong 90$ К багатозв'язкову

джозефсонівську середу з незвичайними магнітними властивостями. Замість очікуваного зростання діамагнетизму і відповідно зменшення $X_S \propto \sqrt{\mu_0}$ спостерігалось аномальне збільшення реактивної компоненти, яке можна пояснити в рамках теорії парамагнитного ефекту Мейснера появою позитивного вкладу в мікрохвильову проникність $\mu(T)$ за рахунок спонтанного орбітального парамагнетизма π -колец. Різке зростання реактивної компоненти імпедансу нижче T_c пояснюється збільшенням спонтанного магнітного потоку $\Delta\Phi_i \propto I_{ci}L_i$ в окремих мезоскопічних контурах джозефсонівської сітки з π -контактами внаслідок температурної залежності критичного струму. Виявлена аномалія температурної залежності НВЧ магнітної проникності $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки якісно узгоджується з поведінкою dc магнітної сприйнятливості в BSCCO кераміці з парамагнітним ефектом Мейснера. Згідно розглянутим моделям PME, проникнення мікрохвильового магнітного потоку в надпровідний зразок, мабуть, здійснюється у вигляді гіпервіхрей, пінінгованих при температурах нижче T_c на джозефсонівських π -контактах. Аномальний НП стан і спонтанні вихори можуть виникати в порах, міжгранульному середовищі, а також і в межах доменів двойникування. Структура і електронні властивості меж в YBCO кераміці метастабільні внаслідок високої рухливості кисневих вакансій в CuO_x шарах і сильно залежать від технології отримання зразків і зовнішніх впливів. У зв'язку з цим відсутність орбітального парамагнетизма в YBCO кераміці в більшості раніше проведених досліджень може бути пов'язано з особливими властивостями міжгранульних або доменних меж необхідними для спостереження ефекту, які рідко реалізуються в експерименті. На підставі вищевикладеного можна стверджувати, що на масштабі поверхні досліджених нами надпровідних дисків $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки реактивна компонента НВЧ імпедансу визначається в основному дійсною частиною усередненої магнітної проникності.

2.2. Фазовий перехід Костерлітца-Таулесса в 2D сітці джозефсонівських слабких зв'язків

2.2.1. Фазовий перехід розв'язання пар вихор-антивихор в двовимірних надпровідниках

Відомо, що в двовимірних (2D) системах при всіх температурах неможливо спонтанне упорядкування з виникненням дальнього порядку звичайного типу. Дослідження критичної поведінки класичної двовимірної XY моделі показали, що при досить низьких температурах в 2D системі виникає фаза з новими властивостями, в якій однак відсутній звичайний дальній порядок. Ряд теорій передбачає низькотемпературний район, який характеризується як "фаза" критичних точок з безперервно мінливими критичними індексами. В межах цієї фази кореляційні функції параметра порядку спадають на великих відстанях за ступіневим законом, тоді як при температурах вище критичної кореляції загасають експоненціально. Костерлітц і Таулесс передбачили новий фазовий перехід типу порядок-безлад в двовимірній решітці спінів, який характеризується встановленням в плоскій системі топологічного дальнього порядку [46-48]. При цьому зі зниженням температури відбувається зміна залежності спін-спінової кореляційної функції $\langle S(r) - S(0) \rangle$ при кінцевій температурі T_{KT} від експоненційної до ступіневої залежності від відстані r : $\langle S(r) - S(0) \rangle \propto \exp[-r/\xi(T)]$ при $T > T_{KT}$ і $\langle S(r) - S(0) \rangle \propto r^{-\eta(T)}$ при $T < T_{KT}$, де $\xi(T) \propto r_0 \exp[B/(T - T_{KT})]^{1/2}$ визначає розмір двовимірної флуктуації в високотемпературній фазі, а критичний показник $\eta(T)$ силу взаємодії між спінами при $T < T_{KT}$, r_0 - параметр решітки узагальнених спінів або розмір ядра вихору. Елементарними збудженнями, що допускають існування в двовимірних решітках спінів топологічного дальнього порядку, є спінові хвилі і пари пов'язаних вихорових структур протилежного знаку, середня відстань між якими характеризується довжиною когерентності. У

низькотемпературної фазі пари 2D вихорів пов'язані в діполі, тоді як в високотемпературній фазі пари вихор-антивихор розв'язані. Спонтанно виникає при температурах вище T_{KT} плазма вільних 2D вихорів яка руйнує топологічний дальній порядок. Це призводить до якісної зміни макроскопічних властивостей всієї системи, що супроводжується аномальними ефектами. За своїми властивостями плазма вільних 2D вихорів аналогічна двовимірному кулонівському газу заряджених частинок.

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 надплинної рідини ρ_s^{2D} до нуля [49]. Величина стрибка пов'язана з критичним показником $\eta(T)$, який визначає ступеневий закон загасання кореляцій між вихорами поблизу критичної температури T_{KT} . Було отримано, що $\eta(T) = m^2 k_B T / 2\pi \hbar^2 \rho_s^{2D}(T)$, це призводить до значення $\eta(T) = 1/4$ при $T = T_{KT}$. Виявилось, що критична температура переходу і густина двовимірної надплинної рідини пов'язані універсальним співвідношенням $\rho_s^{2D}(T) / T = 3,52 \times 10^{-9} \text{ гр} / \text{см}^2 \text{ К}$ при $T \rightarrow T_{KT}^-$. Передбачення теорії були підтверджені вимірами $\rho_s^{2D}(T)$ в плівках надплинного гелію ^4He [50, 51]. Використана в експерименті техніка вимірів не відповідала статичної КТ теорії, так як застосовувалася ненульова частота вимірювань і швидкості зміни температури. В результаті цього, замість очікуваного різкого стрибка густини надплинної рідини було виявлено його безперервне зменшення поблизу T_{KT} . Динамічна теорія переходу плівок ^4He в надплинний стан була побудована в [52].

Як було показано в [53] логарифмічна взаємодія між двовимірними вихоровими флуктуаціями параметра порядку має місце і в тонких надпровідних плівках товщиною $d = \lambda$, що дозволило припустити існування в них КТ переходу з температурою $T_{2D} \leq T_c$ [54-56]. Було показано, що при

температурах нижче T_{2D} в плівці немає вільних вихорів і її опір зникає, тоді як при $T > T_{2D}$ з'являються вихори порушені теплом і опір НП плівки стає кінцевим. Строго кажучи, цей перехід буде відбуватися тільки в межах нескінченно тонкої плівки. Практично опір буде незмірно малим при температурах нижче T_{2D} , яка визначається співвідношенням: $T_{2D} = \Phi_0^2 / 16\pi^2 \Lambda(T_{2D})$, где $\Lambda(T_{2D}) \equiv 2\lambda^2(T) / d$. Якщо в необмеженому надпровіднику взаємодія вихорових ліній сильно екранується надпровідними вихоровими струмами і є експоненціально малою на відстанях більших ніж лондонівська глибина проникнення λ , то для двовимірного надпровідника ситуація різко змінюється. Кільцеві струми тепер можуть розташовуватися лише в межах товщі зразка, а взаємодія вихорів має відбуватися не тільки через надпровідник, а й через порожній простір зовні него. Ця обставина забезпечує більш повільне спадання енергії притягання вихорів різної полярності з відстанню. Пірл розглянув структуру вихору в тонкій надпровідній плівці товщиною $d = \lambda$, поміщеній в поперечне магнітне поле $H_{c1} < H < H_{c2}$ [53]. Було показано, що пара вихорів взаємодіє логарифмічно аж до характеристичної відстані $\lambda_{\perp} = \lambda^2 / d$, далі якої енергія взаємодії зменшується як $1 / r$. Фізично λ_{\perp} відіграє роль глибини проникнення магнітних полів перпендикулярних плівці і з ростом λ_{\perp} діамагнетизм надпровідника стає менш важливим. З ростом λ_{\perp} вихори в надпровідній плівці підкоряються в основному полю швидкостей надплинності а не розподілу векторного потенціалу. В надпровідних плівках величина λ_{\perp} може дорівнювати кільком міліметрів, що можна порівняти з ситуацією для рідкого гелію. На малих відстанях від центру вихору ($d = r = \lambda_{\perp}$) струм спадає як r^{-1} . При цих умовах енергія взаємодії між вихором і антивихором дається виразом $U(r_0) = 2 E_0 + q^2 \ln(r_0 / \xi)$ (при $r_0 = \lambda_{\perp}$), де r_0 - відстань між вихорами, E_0 - енергія кора вихору, $\xi = \xi_{GL}(T)$ ефективний радіус кора вихору, $q = (\pi n_s \hbar^2 / 2m)^{1/2}$ ефективний заряд вихору, $n_s = n_s^{2D} = n_s^{3D} d$ - густина електронів в двовимірній системі, m - маса електрона. У тонких плівках з $d = \lambda$ суперструм і векторний потенціал однорідні по товщині плівок і вихори взаємодіють на

відстанях $r = \xi$ (ξ - довжина когерентності куперовської пари). Коли відстань між вихорами $\xi(T) < r < \Lambda(T)$ потенціал їх взаємодії $V(r) \cong -\Phi_0^2 / 4\pi^2 \Lambda \times \ln(r / \xi)$, тоді як при $r \gg \Lambda$ потенціал $V(r) \cong -\Phi_0^2 / 4\pi^2 \Lambda \times 1/r$. У проміжному випадку взаємодія вихорів в НП плівці пропорційна їх довжині. Таким чином, чим тонше плівка, тим слабкіша взаємодія між 2D вихорами. Логарифмічна взаємодія на відстанях порядку Λ відповідальна за КТ перехід в ансамблі 2D вихорових флуктуацій.

Термічна дисоціація 2D вихорових пар в тонких надпровідних плівках була виявлена в ряді експериментальних робіт при температурах вище критичної T_{2D} [57-65]. Поблизу T_{2D} в області температур $T < T_{2D}$ існує досить велика кількість термічно генерованих вихорових пар, які поляризують середу і частково екранують взаємодію між вихорами. Це призводить до появи в енергії взаємодії між вихором і антивихором ефективної діелектричної проникності $\epsilon(r_0) \geq 1$, що приймає до уваги ефект поляризації середовища, вироблений вихоровими парами, розміру меншого ніж r_0 . Вираз для T_{2D} , що відповідає розриву вихорових пар в плівках товщини $d = \lambda$ отримано в [54, 56]:

$$T_{2D} = \frac{q^2}{4\epsilon(r_0)} = \frac{\pi \hbar^2 n_s^{2D}(T_{2D}^-)}{8m\epsilon(r_0)} \quad (2.7)$$

Таким чином, встановлений прямий зв'язок між температурою КТ переходу і двовимірної густиною надпровідних носіїв. Якщо виразити n_s^{2D} через глибину проникнення магнітного поля, то можна отримати зв'язок між T_{2D} і глибиною проникнення магнітного поля λ_{\perp} в плівку [54]:

$$T_{2D} = \frac{\Phi_0^2}{32\pi^2 K} \times \frac{1}{\lambda_{\perp}} \quad (2.8)$$

Резистивна поведінка тонких надпровідних плівок при температурах безпосередньо нижче T_c визначається 2D вихоровими флуктуаціями [55]. Магнітні вихори рухаються під дією сили Лоренца створюваної транспортним струмом, що призводить до поглинання енергії. При температурах нижче T_{2D} вихори різної полярності повертаються так, щоб бути пов'язаними в пари. Після

утворення пари вихор-антивихор вони вже не беруть участь в русі викликаному транспортним струмом і внаслідок цього не вносять вклад в лінійне поглинання енергії.

У двовимірному надпровіднику при $T > T_c$ переважають флуктуації модуля параметра порядку. Це область парапровідності, де відбувається флуктуаційне зародження острівців надпровідності в нормальному середовищі. Для $T < T_c$ основна роль належить флуктуаціям фази параметра порядку. У точці $T = T_{2D}$ відбувається фазовий перехід в газі флуктуацій. При цьому для $T > T_{2D}$ існує кореляційна довжина $\xi_+(T)$, яка розходиться, як тільки $T \rightarrow T_{2D}$. Фізично $\xi_+(T)$ відповідає відстані, на якому відбувається розрив пов'язаних пар. Згідно Костерлітцу [48] для $T > T_{2D}$ при $(T - T_{2D}) = (T_c - T_{2D})$ має місце співвідношення:

$$\xi_+(T) = a \xi_{GL}(T_{2D}) \exp\{[b / (T_c - T_{2D})(T - T_{2D})]^{1/2}\} \quad a, b \sim 1 \quad (2.9)$$

В області температур $T > T_{2D}$ вираз (2.9) визначає середнє відстань між вихорами. При цьому густину неспарених вихорів згідно [55] можна представити у вигляді:

$$n_f(T) = c_1 / 2\pi \xi_+^2(T), \quad \text{де } c_1 \sim 1. \quad (2.10)$$

Переміщення вихорів індукує електричне поле E , в результаті чого з'являється опір течії потоку ρ , рівний

$$\rho = \frac{E}{I} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{e^2 \eta} n_f \quad (2.11)$$

де η - коефіцієнт в'язкого тертя, який оцінюється з рівності теплових втрат в області нормального остова вихору роботі, яку здійснюють за його переміщенню.

Вивчення переходу плівок рідкого гелію в надплинний стан в залежному від часу поле показали, що стрибок густини надплинності і пік поглинання енергії механічного осцилятора поблизу T_c викликані порушенням в плівках 2D вихорів. Теорія динаміки вихорових пар в осцилюючому полі була розвинена в [52], согласно якої процес термічної дисоціації пар має місце, якщо довжина дифузії $r_\omega = (14D / \omega)^{1/2}$, де D - коефіцієнт дифузії вихорів, а ω - частота експерименту.

Динамічна теорія Костерлітца- Таулесса використовувалася і в разі надпровідних плівок, в яких досліджувався комплексний ас імпеданс [55]. Якщо слідувати прогнозам статичної теорії, то характеристичний час вимірювань повинен бути достатньо великим, щоб ансамбль вихорів встигав релаксувати до рівноважного стану. Для вимірювань проведених на частоті ω динамічна поляризація вихрових пар фіксується на ефективній довжині $l_\omega = 1/2 \times \ln(14 D / \omega \xi_c^2)$, где D - постійна дифузії вихору. Таким чином, динамічні поправки необхідні лише в разі коли частота вимірювання $\omega < 14D^{-2}$, де $w = \exp(-U(r)/kT)$ - ймовірність термічного розпарювання вихорів. У разі ж коли $l_\omega < l_m$ внесок пар пов'язаних вихорів в поглинання визначається ймовірністю порушення вихорів [64]. Припускаючи, що рівноважні умови виконуються, можна показати, що кінцева ймовірність існує для збудження вільних вихорів при температурах $T \leq T_c$, що призводить до існування малого залишкового опору. Для оцінки цього опору використовується вираз отриманий в теорії Бардіна-Стефена [66]: $R = 2\pi \xi_c^2 n_f R_N$, де n_f - двовимірна густина вільних вихорів, R_N - опір плівки в нормальному стані. Це рівняння можна використовувати для розрахунку опору при всіх температурах включаючи $T > T_c$. Співвідношення між густиною 2D вихорів і ймовірністю їх термічного збудження у дається виразом: $n_f = y(l_m) / w^2$, з якого випливає просте співвідношення для плазми вільних вихорів: $n_f = C_1 \xi_c^{-2}$, где $C_1 \cong 1$. При температурах близьких до T_c вираз для R можна звести до рівняння, яке

використовується для аналізу експериментальних результатів [64] :

$$R = 10,8 \text{ в } R_N \exp (- 2 | \text{ в } \tau_c / \tau |^{1/2}), \quad \text{де } \tau = T / T_{2D} - 1, \tau_c = T_c / T_{2D} - 1.$$

Розв'язання вихорових пар в НП плівках можна викликати не тільки нагріванням до температур вище T_{2D} , а й додатком транспортного струму [55, 56]. При наявності в плівці струму, енергія вихорової пари $U(r) = 2 E_0 + q^2 [\ln (r / \xi_{GL}) - 2 m r j / \hbar n_s e]$, де j - щільність прикладеного струму. Потенційна енергія в седлової точці $r_0 = \hbar n_s e / 2 m j$ має вигляд $U(r_0) = 2 E_0 - q^2 [\ln (j / j_{c0})]$, где j_{c0} - критичний струм в теорії Гінзбурга-Ландау. При ненульовий температурі відбувається розпарювання вихорів за допомогою термічно активованого процесу зі швидкістю генерації вільних вихорів $\Gamma \sim \exp [- U(r_0) / kT]$. За відсутності пінінга густина вільних вихорів n_f визначається рівнянням: $dn_f/dt = \Gamma - \alpha n_f^2$, де αn_f^2 відповідає швидкості анігіляції 2D вихорів. Так як омичний опір плівок пропорційний густині вільних вихорів, вольт-амперна характеристика має ступеневий вид. Згідно [64] індуковане струмом розпарювання вихорів відбувається коли сила Лоренца, пропорційна вимірювальному струму, врівноважує силу взаємного тяжіння вихорів в паре. Розпарювання виражається в термінах характеристичної відстані r_c , при якій пари, що розділені відстанню $r > r_c$, можна розглядати як вільні вихори. Для $r_c = w$ опір плівки зростає з ростом вимірювального струму, що пояснюється індукованим струмом руйнуванням пов'язаних пар. Гальперін та Нельсон отримали формулу для опору НП плівки, індукованого вимірювальним струмом поблизу T_c [55]: $R = R_N (2\pi K - 4) (I / I_0)^{\pi K}$, где $I_0 = w k T_c e / \hbar \xi$.

2.2.2. Перехід типу Костерліца-Таулесса в високотемпературних шаруватих надпровідниках

Відкриття високотемпературної надпровідності в оксидних надпровідниках, що володіють чітко вираженою шаруватою структурою, змушує багатьох дослідників шукати причину високих температур НП переходу в анізотропії параметра порядку, викликаній квазідвовимірністю цих сполук.

Одним із доказів квазідвовимірності оксидних надпровідників являються характерні ознаки фазового переходу Костерлітца-Таулесса, виявлені в ряді експериментальних робіт [67-73, 80-82]. Можливість існування КТ переходу з високою температурою $T_{КТ}$, що відповідає температурі дисоціації 2D вихорових пар в надпровідних шарах, була передбачена теоретично в [74-79]. Відомо, що високотемпературні надпровідники мають шарувату структуру що складається з здвоєних CuO_2 площин з джозефсонівською взаємодією між шарами. Якщо CuO_2 площині ефективно розв'язані, то при температурах нижче T_{c0} в них повинні спонтанно виникати 2D вихорові флуктуації, аналогічні флуктуаціям фази параметра порядку в тонких надпровідних плівках. Питання про те, за яких умов в надпровідних CuO_2 шарах можуть існувати квазідвовимірні вихорові флуктуації, є однією з центральних проблем теорії високотемпературних надпровідників.

Згідно [75] високотемпературний надпровідник можна розглядати як стопку надпровідних CuO_2 шарів, пов'язаних разом джозефсонівським тунелюванням. В околиці $T_{КТ}$ енергія внутрішнього зв'язку 2D вихорів порядку $k_B T_{КТ}$, в той час як енергія вихорів, розташованих в різних CuO_2 шарах, в λ_L/d раз менше і нею можна знехтувати. Кожен шар характеризується густиною надпровідних (надплинних) частинок $\rho_s^{2D}(T)$, для якої носії заряду мають ефективну масу m_{\parallel}^* і ефективний заряд e^* . Енергія пари вихор-антивихор спонтанно виникає в надпровідній площині визначається виразом: $E = 4\pi J_0[\ln(2r) + (r\eta)^2(-\ln(r\eta) + g)]$ для $\eta r \rightarrow 0$ и $E = 4\pi^2 J_0 r\eta$ для $\eta r \rightarrow \infty$, где $J_0 = \hbar^2 \rho^{2D} / 2 m_{\parallel}^*$, $2r$ - відстань між вихорами в парі, $\eta^2 = 2 / \alpha^2 d^2$, α -параметр, що визначає джозефсонівський зв'язок між площинами. Відстань виміряна в одиницях GL довжини когерентності куперовської пари в площині ξ_{\parallel} , яка є фундаментальною одиницею довжини в феноменологічній моделі Гінзбурга - Ландау. Енергія взаємодії в парі логарифмічно зростає з відстанню аж до величини $r_{max} \approx 2\xi_{\parallel}$. Для великих величин r енергія пари швидко переходить до лінійного росту зі збільшенням відстані між вихорами, тобто для великих

розділень вихорова пара перетворюється в 1D струну. Цей результат суперечить думці багатьох авторів, що 2D вихорова пара перетворюється в 3D вихорову петлю, коли поділ між вихорами в площині стає досить великим. Порівняння енергій 2D вихорових пар і 3D вихорових кілець в шаруватому надпровіднику показало, що для всіх розділень енергія 3D кілець значно перевершує енергію 2D вихорових пар. Щоб оцінити максимальну довжину поділу вихорів в парі вихор-антивихор $r_{max} / \xi_{||}$, необхідно знати величину міжплощинного зв'язку. Якщо виходити з оцінки міжплощинного зв'язку, виробленої відповідно до моделі Лоуренса - Доніаха, то в шаруватих надпровідниках BSCCO ($m_{\perp}/m_{||} = 3 \cdot 10^3$) і ТВССО ($m_{\perp}/m_{||} = 5 \cdot 10^3$) із сильною анізотропією структури і електронних властивостей очікуються значення $r_{max}/\xi_{||} = 4,5$ і $r_{max}/\xi_{||} = 4,1$ відповідно. У той же час для з'єднання YBCO ($m_{\perp}/m_{||} = 25$) з анізотропією електронних властивостей на два порядки меншою виходить нереальна величина $r_{max} / \xi_{||} = 0,1$ і $T_{KT} = 2\text{К}$. На думку авторів [75], існує механізм ослаблення міжплощинного зв'язку при температурах поблизу T_c , який не враховується моделлю Лоуренса - Доніаха. Запропонована альтернативна модель виникнення 2D вихорових флуктуацій в шаруватих надпровідниках, згідно з якою кінетична енергія носіїв в системі N площин скорочується до гамільтоніану, що описує флуктуації одиночній ефективній площині $H = J \int d^2r (\nabla S)^2$, где $J = \hbar^2 \rho_s^{2D} / 2 m_{||}^*$, $\rho_s^{2D} = d \rho_s^{3D} (1 + 2 m_{||}^* \xi_{||}^2(T) / 3 m_{\perp}^* d^2)$ - двовимірна густина надплинності ренормалізована ефектами зв'язку з сусідніми площинами. У разі шаруватих надпровідників з високою анізотропією електронних властивостей добавку в виразі для ρ_s^{2D} можна відкинути і при цьому $\rho_s^{2D}(T) = d \rho_s^{3D}(T)$. Однак в разі YBCO домінує добавка, тому $\rho_s^{2D} = 2 m_{||}^* \xi_{||}^2(T) \rho_s^{3D}(T) / 3 m_{\perp}^* d$. Згідно з новою оцінкою критичної температури КТ переходу в YBCO, було отримано значення $T_{KT} = 44\text{ К}$, яке не сильно відрізняється від експериментальних даних.

Прийнято вважати, що квазідвовимірність високотемпературних надпровідників типу Bi-Sr-Ca-Cu-O і Tl-Ba-Ca-Cu-O з дуже високою

анізотропією електронних властивостей викликана наявністю в них слабо пов'язаних CuO_2 шарів, а також дуже короткою довжиною когерентності куперовської пари порівнянної з відстанню між шарами. Якщо система CuO_2 площин не пов'язана сильною взаємодією, то ці площини повинні проявляти поведінку аналогічну тонким плівкам звичайних надпровідників. Згідно [74, 75] сильна анізотропія провідності сполук Bi-Sr-Ca-Cu-O дозволяє вважати, що надпровідні CuO_2 шари ефективно розв'язані і до них може бути застосована звичайна теорія Костерлітца-Таулесса яка добре зарекомендувала себе в тонких надпровідних плівках. При цьому передбачається, що в кожному надпровідному шарі поблизу критичної температури T_{KT} одночасно і незалежно від інших шарів відбувається дисоціація 2D вихорових пар. Експериментально встановлено існування КТ переходу в Bi-Sr-Ca-Cu-O при температурах близьких до температури Гінзбурга-Ландау [80-82]. У ряді робіт було показано, що флуктуаційна провідність в BSCCO і TBCCO при температурах трохи вище T_{c0} двовимерна. Лінійна залежність $(\sigma')^{-1}$ від температури, передбачена Асламазовим - Ларкіним, спостерігалася в BSCCO (2212) монокристалах в температурному інтервалі $2 \text{ K} < T - T_{c0} < 20 \text{ K}$ і навіть більш широкому інтервалі температур в TBCCO (2212) орієнтованих плівках. Було також виявлено, що існує ненульова резистивність в шаруватих ВТНП при температурах 2-3 К нижче T_{c0} , яку можна описати співвідношенням $R = A R_N \exp [-C / \sqrt{T-T_c}]$, где C и A - постійні порядку одиниці, R_N - опір в нормальному стані. Іншим цікавим наслідком двовимірної поведінки надпровідних оксидів є ступенева залежність $V \propto I^{n(T)+1}$, отримана для ВАХ при $T < T_{KT}$. При температурах нижче T_{KT} показник ступеня $n(T) \propto T_{c0} - T$. При $T = T_{KT}$, залежність $n(T)$ відчуває універсальний стрибок: $n(T) = 2$ для $T \rightarrow T_{KT}^-$ и $n(T) = 0$ для $T \rightarrow T_{KT}^+$. Чітке свідчення стрибка $n(T)$ було отримано в експериментах з тонкими ($d \sim 1 \mu\text{m}$) BSCCO монокристалами і TBCCO орієнтованими плівками. Стрибок був завширшки близько 0,5 К. Лінійність $n(T)$ при $T < T_{KT}$ означає, що

$\lambda^{-2}(T)$ залежність в BSCCO поблизу T_{KT} описується теорією БКШ. У цьому випадку температура Гінзбурга - Ландау фазового переходу T_{c0} може бути знайдена лінійної екстраполяцією $n(T)$ до нуля.

У даній роботі досліджувалася Y-Ba-Cu-O кераміка, тому має сенс більш детально зупинитися на експериментальних свідченнях КТ переходу в цьому з'єднанні. За оцінками зробленим в [74, 75], анізотропія dc провідності в Y-Ba-Cu-O на три порядки менше, ніж у Bi-Sr-Ca-Cu-O, тому можна очікувати існування більш значного джозефсонівського зв'язку між CuO_2 шарами, який повинен перешкодити розв'язанню пар вихор-антивихор [74]. Однак згідно розрахунку енергії пар 2D вихорів, що лежать в одній площині [75], індуковане нагріванням розв'язання вихорових пар поблизу температури НП переходу цілком можливо, особливо у випадках ослаблення міжслойної взаємодії флуктуаціями. Характерні ознаки КТ переходу були виявлені в транспортних і магнітних властивостях монокристалів, кераміки і гранулярних плівок Y-Ba-Cu-O [68-73]. Одним з основних доказів такого переходу прийнято вважати різні прояви універсального стрибка Нельсона-Костерлітца двовимірної густини надплинної компоненти ρ_s^{2D} до нуля при підвищенні температури до критичної позначки T_{KT} . Цей стрибок надплинності є наслідком розв'язання вихорових пар і супроводжується виникненням резистивності за рахунок генерації плазми вільних 2D вихорів. Для тонких плівок звичайних надпровідників це призводить до залишкового опору у вигляді хвоста резистивності при температурах нижче T_{c0} і стрибка показника ступеня $n(T)$ нелінійних ВАХ. Нелінійні ВАХ при температурах нижче T_{KT} були виявлені в монокристалах YBCO [67] і в кераміці. [68]. У монокристалі YBCO стрибок показника ступеня відбувався при температурі $T_{KT} \approx 80$ К, тоді як перехід в надпровідний стан здійснювався в інтервалі температур 81.6 - 83.3 К трохи вище T_{KT} . Аналогічний результат був отриманий в роботі, в якій стрибок показника ступеня нелінійної ВАХ для монокристалів YBCO відбувався при температурі $T_{KT} = 92$ К, яка практично збігається з середньою температурою переходу зразків в надпровідний стан. При аналізі температурних залежностей ВАХ в гранулярних

плівках YBCO [69], була виявлена флуктуаційна резистивність в дуже вузькому інтервалі температур між $T_{KT} = 86,3$ К і $T_{c0} = 86,8$ К, що відповідає параметру $\tau_{KT} = (T_{c0} - T_{KT}) / T_{KT} \approx 6 \cdot 10^{-3}$. У той же час, згідно з результатами дослідження ВАХ в текстурованих плівках YBCO товщиною 0,3 - 0,7 мкм з різною якістю кристалічної структури [70], параметр τ_{KT} може змінюватися в дуже широкому інтервалі значень від 0.02 до 1.5, що вступає в протиріччя з загальноприйнятою думкою про малість області з критичними флуктуаціями в надпровідниках з невеликою анізотропією. Щоб усунути цю суперечність автори висловили припущення, що в досліджених плівках структурний безлад у вигляді випадкових разорієнтацій кристалів руйнує перенесення струму між надпровідними островами, що призводить до зростання ефективної анізотропії всієї системи. Дефектність структури плівок призводить також до розмазування і зникнення стрибка показника ступеня нелінійних ВАХ. Флуктуаційна паравовідність при температурах вище T_{c0} спостерігалася як в орієнтованих тонких плівках, так і в монокристалах YBCO.

Вимірювання dc опору $R(H, T)$, проведені в монокристалах Y-Ba-Cu-O з температурою початку НП переходу $T_{c0} \cong 82$ К [67] свідчать про сильну анізотропію опору в нормальному стані і наявності квазідвовимірності надпровідності з кореляційної довжиною куперовської пари $\xi_c = 4,8$ Å меншою, ніж відстань між CuO_2 шарами при температурах трохи нижче T_{c0} . Ретельний вимір поведінки dc опору $R_{ab}(T)$ в ab площинах дозволило встановити, що перехід монокристалів Y-Ba-Cu-O в надпровідний стан має всі основні ознаки переходу Костерлітца-Таулесса: експоненціально-кореневу залежність $R_{ab}(T) \sim R_N \exp(-\pi \beta \tau^{-1/2})$ і стрибок Нельсона-Костерлітца показника ступеня $n(T)$ для нелінійних ВАХ при критичній температурі $T_{KT} \cong T_{c0} = 82$ К. На думку авторів, міжплощинна магнітна взаємодія між звичайними 2D вихорами повинна призводити до утворення стійких 3D ліній магнітної індукції. Тому було висловлено припущення, що за КТ перехід відповідальні квазідвовимірні солітони які виникають в CuO_2 шарах у вигляді елементарних збуджень антиферромагнітної надплинної рідини.

Дослідження гранулярних плівок і кераміки Y-Ba-Cu-O дозволило виявити ознаки КТ переходу з критичною температурою розв'язання вихорових пар значно менших ніж температура Гінзбурга-Ландау. При аналізі температурних залежностей ВАХ в гранулярних плівках Y-Ba-Cu-O [69], була виявлена флуктуаційна резистивність в дуже вузькому інтервалі температур $86,3 < T < T_{c0} = 86,8$ К, що відповідає безрозмірному параметру $\tau_c = (T_{c0} - T_{KT}) / T_{KT} \cong 6 \times 10^{-3}$. У той же час, згідно з результатами дослідження ВАХ в текстурованих плівках Y-Ba-Cu-O з різною якістю мезоскопічної структури [70], параметр τ_c змінювався в дуже широкому інтервалі значень від 0,02 до 1,5, що вступає в протиріччя з загальноприйнятою думкою про малість області з критичними флуктуаціями в надпровідниках з невеликою анізотропією. Щоб усунути цю суперечність, автори висловили припущення, що в досліджених плівках структурний безлад у вигляді випадкових разорієнтацій кристалітів руйнує перенесення струму між надпровідними островами, що призводить до зростання ефективної анізотропії всієї системи. Згідно [70] дефектність структури плівок призводить до сильного розмазування по температурі стрибка $n(T)$ показника ступеня dc нелінійних ВАХ, що може привести до його зникнення.

Динамічні властивості квазідвовимірних флуктуацій в Y-Ba-Cu-O досліджені значно менше. Вперше прояв КТ переходу в слабкому змінному магнітному полі було виявлено на частоті 1,3 кГц при вивченні комплексного імпедансу Y-Ba-Cu-O плівок [71]. При вивченні ас комплексного імпедансу $Z(T)$ в епітаксильних плівках YBCO товщиною 500 Å індукційним методом, КТ перехід був виявлений у вигляді сингулярності $\lambda^{-2}(T)$. Однак цей перехід скоріше пов'язаний зі звичайними двовимірними флуктуаціями тонкої надпровідної плівки і не відображає шарувату структуру YBCO. У більш пізній роботі також спостерігався стрибок уявної частини комплексного імпедансу $\text{Im } Z$ і вузький пік поглинання поблизу температури $T_{KT} = 76$ К в гранулярних плівках YBCO з $T_{c0} \approx 90$ К, товщиною $d \approx 4$ мкм на частоті 1,3 кГц. Ці особливості були інтерпретовані як КТ перехід в 2D періодичної сітці

джозефсонівських контактів, сформованої гранулами в плівках. Пізніше, стрибок $\lambda^{-2}(T)$ в орієнтованих плівках YBCO товщиною 200 Å поблизу 79 К було пояснено критичною поведінкою, викликаною перкалаційною природою переходу в надпровідний стан в гранулярних плівках. Однак спостереження аналогічного стрибка $\lambda^{-2}(T)$ і піка поглинання поблизу $T_{KT} = 85$ К в діапазоні частот 2 - 20 МГц [72] в монокристалічній плівці YBCO товщиною $d = 5 \cdot 10^3$ Å і температурою $T_{c0} = 89.1$ К чітко свідчить про наявність КТ переходу.

Було встановлено, що поведінка кінетичної індуктивності плівок $L_k(T)$ і поглинання енергії ас поля дивно схожі на поведінку аналогічних динамічних параметрів штучних плоских сіток джозефсонівських контактів поблизу КТ переходу: в товстій гранулярній плівці з $T_{c0} = 92$ К виявлений стрибок величини $L_k^{-1}(T)$ до нуля у вузькому інтервалі температур поблизу $T_{KT} = 76$ К і вузький слабкий пік поглинання енергії ас поля. Відносно велику величину параметра $\tau_c \cong 0,2$ можна віднести до значної разорієнтації гранул в НП плівці. У зв'язку з цим, викликає подив мала ширина інтервалу температур в якому відбувається фазовий перехід, що характерно для систем з високою однорідністю надпровідних властивостей. Більш задовільні значення $\tau_c \cong 5 \times 10^{-2}$ було отримано при дослідженні температурних залежностей комплексного імпедансу плівок Y-Ba-Cu-O в інтервалі частот 2 - 20 МГц [72]. Були виявлені аномалії імпедансу у вигляді стрибка реактивної компоненти імпедансу в вузькому інтервалі температур поблизу $T_{KT} = 86$ К і вузького піку поглинання енергії rf поля. Більш того, при температурах $T > T_{c0} = 90$ К спостерігалися ознаки флуктуаційної параводності характерної для двовимірних надпровідників. Виявлений в слабких полях $h \leq 0,01E$ вузький пік додаткового поглинання не залежав від напруженості і частоти вимірювального поля. Слід особливо відзначити, що аномалії $Z(T)$ виявлені в [71, 72] поблизу T_{KT} в плівках різної якості зосереджені у вузькому інтервалі температур, що дозволяє припустити, що дефектність структури менше проявляється при вимірах динамічних магнітних властивостей, ніж при вивченні транспортних властивостей.

З наведеного короткого огляду раніше отриманих експериментальних результатів видно, що в даний час є досить багато експериментів, які свідчать про наявність фазового переходу типу Костерлітца-Таулесса в тонких плівках і об'ємних зразках Y-Ba-Cu-O. Однак для повного розуміння цього цікавого і тонкого явища потрібно ще багато зусиль як експериментаторів, так і теоретиків. Дослідження комплексного імпедансу $Z(T)$ надпровідних зразків в rf поле представляється дуже перспективним для вирішення цього завдання, так як воно менш чутливе до дефектності структури в порівнянні з традиційним дослідженням ВАХ. Так наприклад, вивчення температурних залежностей $Z(T)$ дозволило встановити близькість в динаміці вихорових структур в гранульованих зразках Y-Ba-Cu-O з більш простою поведінкою вихорів в штучних 2D сітках джозефсонівських контактів.

2.2.3. Топологічний фазовий перехід розв'язання 2D вихорів в надпровідної YBa₂Cu₃O_{6,9} кераміці

Для дослідження використовувалися таблетки YBa₂Cu₃O_{6,9} кераміки діаметром 6 мм і товщиною $d = 1,4$ мм, отримані за методикою описаної в розділі 1. Зразки представляли собою однофазну по рентгенівським даним надпровідну кераміку з розміром зерен $d \approx 10$ мкм, густиною $5,77$ г / см³, $T_c = 90$ К шириною переходу $\Delta T_c = 0.5 - 1$ К, критичним струмом при 77 К порядку 10^3 А / см². У даній роботі був використаний резонансний метод вимірювання НВЧ імпедансу $Z(T)$, при котром реєструються відносно малі зміни добротності і частоти резонатора з зразком, пропорційні змінам поверхневого імпедансу зразка при його переході в надпровідний стан:

$$\Delta Q^{-1} - 2i \Delta \omega / \omega_0 = \gamma \Delta Z = \gamma (\Delta R + i \Delta X), \quad (2.12)$$

де γ - геометричний фактор, пов'язаний з розмірами резонатора і зразка. На частоті 9 ГГц проводився запис залежностей комплексного імпедансу від температури поблизу НП переходу 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 безперервному охолодженні надпровідних дисків, виготовлених з крупнозернистої $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки, в НВЧ поле $h \geq 0.3$ Е був виявлений стрибок мікрохвильового реактансу і вузький пік додаткового НВЧ поглинання поблизу (88 - 89) К, які були відсутні в температурних залежностях поверхневого імпедансу при нагріванні зразків [73]. З ростом напруженості dc зовнішнього магнітного поля H і ослабленням НВЧ вимірювального поля h ефект зникав (рис. 2.3). Аналогічні особливості в температурних залежностях імпедансу гранулярних плівок $\text{Y} - \text{Ba} - \text{Cu} - \text{O}$ спостерігалися на радіочастотах поблизу 80 К [71] і 85 К [72].

При вивченні динаміки вихорів поблизу T_{KT} в НП плівках зазвичай досліджують комплексний імпеданс $Z(\omega, T)$ зразка, поміщеного в слабе ас магнітне поле [62]. Використовуючи аналогію між плазмою 2D вихорів і двовимірним кулонівським газом, можна ввести залежну від частоти комплексну діелектричну проникність $\varepsilon(\omega)$, яка включає в себе внесок від пов'язаних вихорів $\varepsilon_{\nu b}(\omega)$ і вільних $\varepsilon_{\nu}(\omega)$. Тоді комплексний імпеданс тонкої НП плівки з вихорами запишеться у вигляді $Z(\omega) = i\omega L_k [\varepsilon_{\nu b} + 2\pi\sigma_{\nu}(\omega) / i\omega]$, де L_k - кінетична індуктивність плівки, $\sigma_{\nu}(\omega)$ - внесок вільних вихорів в провідність. Для тонкої пленки з d -товщиною $L_k \equiv L_S = m^*c^2 / 2\pi n_S e^{*2}$, де n_S двовимірна густина куперовських пар, $L_S = 2 \lambda_L^2 / d$ - довжина магнітного екранування в парі вихор - антивихор. При температурах вище T_{KT} довжина магнітного екранування звертається в нескінченність через стрибок Нельсона - Костерлітца двовимірної густини куперовських пар $\rho_S^{2D}(T)$. Це проявляється в експерименті у вигляді стрибка реактивної компоненти НВЧ імпедансу $X(T)$ поблизу критичної температури $T_{KT} \approx 89$ К, який зазвичай сильно розширений

і має хвіст при температурах вище T_{KT} завдяки динамічних властивостей КТ переходу. Поява подібних особливостей НВЧ імпедансу поблизу T_{KT} було виявлено і нами. Як видно з рис. 2.4., аналогічний стрибок і хвіст $X(T)$ при температурах вище 88 К виникає в нашому експерименті при повільному охолодженні керамічних дисків. Динамічна теорія КТ переходу пророкує також існування поблизу T_{KT} піку поглинання енергії зовнішнього електромагнітного поля, виявленого в даній роботі поблизу критичної температури 88 - 89 К.

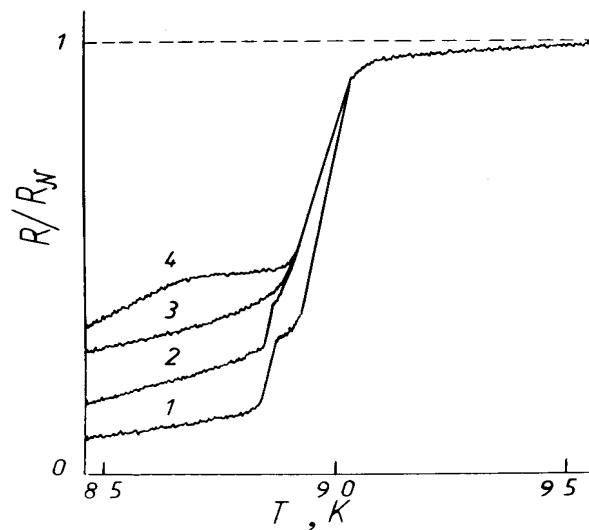


Рис. 2.3. Температурні залежності активної компоненти НВЧ імпедансу $R(T)$ при охолодженні зразка в магнітному полі H , кЕ: 1-0, 2-1, 3-2, 4-3.5.

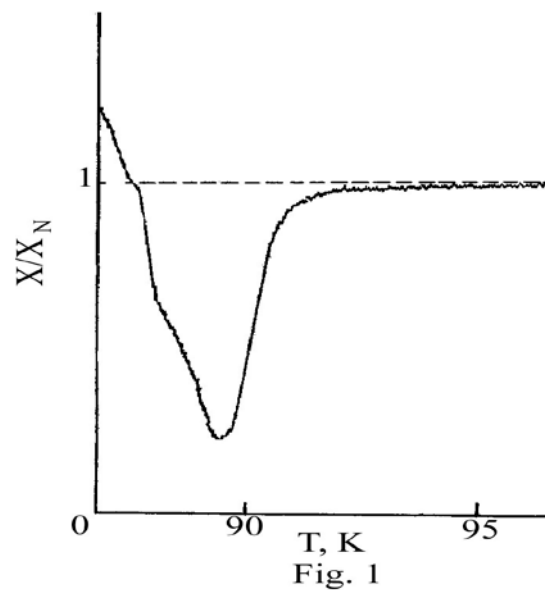


Fig. 1

Рис.2.4. Стрибок температурної залежності реактивної компоненти НВЧ імпедансу $X(T)$ поблизу критичної температури $T_{KT} \approx 89$ К.

Відомо, що поглинання енергії ас електромагнітного поля в надпровіднику з вихорами пропорційне уявної частини комплексної діелектричної проникності $\epsilon^*(\omega, T)$, що містить внесок вільних вихорів $\sigma_v = n_f q_0^2 D / kT$ [52]. При температурах менших T_{KT} внесок в поглинання вносять пари вихор-антивихор, в яких рух вихорів максимально протифазно змушуваною силі. Число таких пар плавно зростає з ростом температури аж до T_{KT} , поки не відбувається обрізання числа пар пов'язаних вихорів. Така поведінка уявної частини діелектричної проникності $\epsilon_v b(\omega)$ обумовлена внеском в імпеданс від пов'язаних пар вихор-антивихор і дозволяє якісно пояснити низькотемпературну сторону піку поглинання. При температурах вище T_{KT} уявна частина діелектричної проникності визначається в основному внеском вільних вихорів в провідність σ_v . Так як число вільних вихорів, пропорційне $(\xi_+)^{-2}$, зростає зі збільшенням температури, цей внесок домінує при $T > T_{KT}$. Виявилось, що втрати енергії зовнішнього поля, викликані рухом вільних вихорів, пропорційні $(\xi_+)^2$. Збільшення кореляційної довжини вихорові пари з пониженням температури призводить до збільшення поглинання. Це пояснює високотемпературний край піку поглинання поблизу T_{KT} .

Важливим параметром динамічної теорії 2D кулонівського газу є коефіцієнт дифузії $D(T)$, який можна грубо оцінити для дослідженої кераміки $YBa_2Cu_3O_{6.9}$, виходячи з факту спостереження КТ переходу в дуже вузькому інтервалі температур поблизу T_{KT} . Це означає, що в даному експерименті виконує основну умову необхідне для спостереження неспотвореного динамікою фазового переходу на частоті вимірювань $\omega < D / r_0$, де D - коефіцієнт дифузії вихору, r_0 - діаметр кора вихору. Якщо використовувати для оцінки D значення $r_0 \approx 2.5 \cdot 10^{-7}$ см [69], то на частоті вимірювання $\omega = 5.6 \cdot 10^{10}$

Гц коефіцієнт дифузії $D(T_{KT}) \geq 3 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$, що на два порядки менше коефіцієнта дифузії $2D$ вихорів $D(T_{KT}) = 6 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2/\text{сек}$, отриманому для тонких надпровідних плівок. Спостереження температурного гістерезиса поблизу T_{KT} може означати відповідно до [83], що при високих частотах вимірювання поверхневого імпедансу порушується ідея ренормалізації пар малої густини, закладена в основу КТ теорії. Як показано в [84], для високої густини частинок перехід розв'язання діпольних пар вихор - антивихор являється фазовим переходом першого роду. Таким чином, спостереження температурного гістерезиса, виявленого в даній роботі в температурних залежностях реактивної компоненти НВЧ імпедансу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки (рис. 2.1 і рис. 2.2) чітко вказує на високу густину діпольних пар вихор-антивихор в досліджених зразках.

2.2.4. Можливі причини квазідвовимірності об'ємних зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки

Одним з основних питань, що виникають при інтерпретації виявлених в цій роботі аномалій мікрохвильового імпедансу в рамках сучасних моделей КТ топологічного фазового переходу є питання про природу квазідвовимірності об'ємних зразків Y-Ba-Cu-O кераміки. Цікавим є розглянути це питання більш детально. Прийнято вважати, що квазідвовимірність металоксидних надпровідників пояснюється наявністю в них слабо пов'язаних надпровідних CuO_2 шарів, а також дуже короткою довжиною когерентності куперовської пари, яку можна порівняти з відстанню між шарами. Якщо система CuO_2 площин не пов'язана сильною взаємодією, то ці площини повинні проявляти поведінку аналогічну тепловим флуктуаціям фази параметра порядку в тонких плівках звичайних надпровідників. Згідно [74, 75], оксидний надпровідник можна розглядати як набір надпровідних шарів, пов'язаних разом джозефсонівським тунелюванням. Було показано, що якщо зовнішнє поле $H < H_{c1}$, то електронні властивості ВТНП задовольняють умові КТ переходу [76] і в

них можуть існувати квазідвовимірні вихорові флуктуації. Перехід повинен відбуватися при температурі меншій, ніж усереднена за об'ємом зразка температура надпровідного переходу T_c .

Висока температура переходу і мала довжина когерентності ВТНП призводить до сильних флуктуаційних ефектів поблизу T_c , що не описуються гауссовими флуктуаціями звичайної теорії Гінзбурга-Ландау [77-79]. Зазвичай критичний район оцінюється величиною числа Гінзбурга G_i . Виявилось, що для $YBa_2Cu_3O_7$ величина G_i вельми близька до 0,001, тоді як для Bi і Tl з'єднань вона на порядок більше (0,02 - 0,05). Для флуктуаційних явищ в шаруватих надпровідниках з джозефсонівською взаємодією між шарами характерне явище розмірного кросовера: далеко від температури переходу флуктуації носять двовимірний характер, а поблизу тривимірний. У ряді робіт, опублікованих останнім часом, було встановлено, що розвинута критична поведінка з нетривіальними значеннями критичних індексів спостерігається в бездвійникових монокристалах $YBa_2Cu_3O_7$ в інтервалі температур з $\tau_f \approx 0,01$ [78]. Даний результат говорить про те, що сильні гаусові флуктуації в однорідних монокристалах $YBa_2Cu_3O_7$ носять в основному тривимірний характер, так як тривимірний $3D \rightarrow 2D$ кросовер в цьому оксиді не відбувається аж до значень $\tau_{cr} \cong (0,2 - 0,3)$ відповідно до теорії та експериментальних даних.

Звичайний метод опису шаруватого середовища з великою анізотропією є модель Лоуренса - Доніаха, згідно з якою система представлена набором НП шарів пов'язаних слабкими джозефсонівськими зв'язками. Джозефсонівський зв'язок між шарами індукує додаткове ефективну взаємодію між 2D вихорами протилежної полярності, що знаходяться в одному шарі. Енергія джозефсонівського зв'язку пари вихор-антивихор була оцінена в ряді робіт. Пара 2D вихорів розділених великою внутріплощинною відстанню формує петлю яка складається з двох абрикосівських 2D вихорів пов'язаних двома джозефсонівськоподібними вихорами, що лежать між НП площинами. Енергія цієї струноподібної формації пропорційна її довжині r : $W_J \cong \sqrt{JE_j} \times r$ при

$r = l = \sqrt{J / E_j}$. Хоча джозефсонівський зв'язок слабкий, на великих відстанях він перешкоджає генерації вільних вихорів і таким чином появи 2D резистивної поведінки в цілому [71]. Ряд авторів вважає, що необхідною умовою існування 2D вихорових флуктуацій є сильна анізотропія системи CuO_2 площин. При цьому передбачається, що CuO_2 шари пов'язані відносно слабкою джозефсонівською взаємодією, величина якої в різних надпровідниках може відрізнятись на кілька порядків. Енергія взаємодії пари вихор-антивихор в j - площині має вигляд [74]:

$$U(r_{jj}) = 2 \pi k K_{\parallel} T \ln(r_{jj} / \xi_{\parallel}) \quad (2.13)$$

де r_{jj} - відстань між 2D вихорами всередині площині, K_{\parallel} - параметр поздовжнього зв'язку між ними. Зв'язок між площинами описується параметром поперечного зв'язку K_{\perp} . Було отримано, що 2D вихорові флуктуації можуть існувати в системі площин лише при $r_{jj} < r_{max} = \xi_{\parallel} (K_{\parallel} / K_{\perp})^{1/2}$, де ξ_{\parallel} довжина когерентної куперовської пари в площині. Величина відношення $K_{\parallel} / K_{\perp} \sim m_{\parallel}^* / m_{\perp}^*$ характеризує анізотропію здвоєних CuO_2 площин і може бути визначена з вимірів dc провідності в ab - площині і вздовж c - осі. Було встановлено, що в ВТНП з'єднаннях Bi-Sr-Ca-Cu-O і Tl-Ba-Ca-Cu-O існує висока анізотропія електронних властивостей з відношенням $K_{\parallel} / K_{\perp}$ близько 10^5 , тоді як анізотропія з'єднань RE-Ba-Ca-Cu-O виявилася на три порядки менше. Згідно [74] при значеннях $r_{jj} > r_{max}$ енергетично більш вигідні багат шарові вихорові петлі. Для шаруватих надпровідників з високою анізотропією електронних властивостей знайдені значення $r_{max} / \xi_{\parallel} \cong (4.1 - 4.5)$, що свідчить про можливість існування в них при температурах нижче T_{c0} казидвовимірних вихорових флуктуацій малого розміру. Для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ була отримана нереально мала величина $r_{max} / \xi_{\parallel} \cong 0,1$, що свідчить про неможливість обґрунтування наявності двовимірних флуктуацій в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в рамках розглянутої моделі. Більш оптимістичні результати були отримані в [75]. Автори вважають, що для існування двовимірних флуктуацій в разі 3D системи необхідно, щоб

тривимірна система CuO_2 площин скоротилася до системи з розв'язаними площинами. Причиною ослаблення ефективного міжплощинного зв'язку можуть бути додаткові флуктуації які мають іншу природу і геометрію ніж 2D вихори. Однею з можливих причин порушення таких флуктуацій може бути 2D - 3D кросовер електронних і магнітних властивостей характерний для шаруватих надпровідників. Основна особливість всіх ВТНП сполук - мала величина когерентності вздовж c - осі. В Y-Ba-Cu-O довжина когерентності $\xi_{\perp}(0) \cong 3 \text{ \AA}$, що значно менше ніж відстань $d \cong 11,7 \text{ \AA}$ між здвоєними CuO_2 площинами. З підвищенням температури $\xi_{\perp}(T) = \xi_{\perp}(0)(1 - T/T_{c0})^{-1/2}$ монотонно зростає і спрямовується до нескінченності поблизу T_{c0} . Неминучим наслідком цього є 2D - 3D кросовер електронних і магнітних властивостей, який повинен відбутися при проміжній температурі. Причиною ослаблення міжплощинного зв'язку можуть бути також вихорові петлі що лежать між площинами, які зазвичай не враховують при можливості порушення 2D вихорів. Кожна CuO_2 площина характеризується квазідвовимірною густиною надплинності $\rho_s^{2D}(T) \propto T_{c0} - T$ безпосередньо нижче T_{c0} . Було отримано, що енергія пари вихор-антивихор які лежать в площині на відстані $2a$ визначається співвідношеннями:

$$\begin{aligned}
 E &= 4\pi J_0 [\ln(2a) + (a\eta)^2 (- \ln a\eta + q)], & \eta a \rightarrow 0 \\
 E &= 4 \pi^2 J_0 a \eta, & \eta a \rightarrow \infty
 \end{aligned}
 \tag{2.14}$$

де $J_0 = \hbar^2 \rho_s^{2D} / 2 m_{\parallel}^*$, $\eta = \sqrt{2} / \alpha d$, α - параметр визначає величину джозефсонівського зв'язку між площинами. Енергія взаємодії пари вихор-антивихор логарифмічно зростає з відстанню аж до $a_{max} \cong 2\xi_{\parallel}$. Для $a > a_{max}$ відбувається перехід залежності $E(a)$ до лінійного закону. Було також показано, що енергія багат шарових вихорових петель завжди значно вище ніж енергія плоских вихорів. Цей розрахунок був заснований на припущенні, що гамільтоніан, який описує кінетичну енергію носіїв в системі площин, можна звести до гамільтоніану, що описує двовимірні флуктуації однією ефективною площиною. При цьому ефект міжплощинного зв'язку полягає в перенормуванні

двовимірної густини надплинності. Отримано вираз для ефективної величини $\rho_s^{2D}(T)$:

$$\rho_s^{2D}(T) = d \rho_s^{3D} [1 + 2 m_{\parallel}^* \xi_{\parallel}^2(T) / 3 m_{\perp}^* d^2] \quad (2.15)$$

В ВТНП сполуках з сильною анізотропією dc провідності і відносно великій відстані d між здвоєними CuO_2 площинами другим додатком можна пренебрати і двовимірну густину надплинності свизається очевидним співвідношенням $\rho_s^{2D} \cong d \rho_s^{3D}$. Автори скористалися цим співвідношенням для оцінки величини T_{KT} в з'єднаннях Bi-Sr-Ca-Cu-O і Tl-Ba-Ca-Cu-O і отримали задовільну згоду з експериментом. Для Y-Ba-Cu-O в рівнянні (2.15) домінує другий додаток, тому можна записати:

$$\rho_s^{2D}(T) = 2 m_{\parallel}^* \xi_{\parallel}^2(T) \rho_s^{3D} / 3 m_{\perp}^* d \quad (2.16)$$

Використовуючи це співвідношення було знайдено значення $T_{KT} = 44$ К, яке одного порядку з експериментальним значенням $T_{KT} = 93$ К. Таким чином, альтернативна модель запропонована в [75] дозволяє описати квазідвовимірні вихорові флуктуації в системі CuO_2 площин з великою і малою анізотропією електронних властивостей. В основі цієї моделі лежить припущення, що в шаруватих надпровідниках типу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ з відносно невеликою анізотропією електронних властивостей міжплощинний джозефсонівський зв'язок призводить до перенормування $\rho_s^{2D}(T)$, в результаті якої двовимірну густину надплинної компоненти стає досить великою для існування квазідвовимірних флуктуацій поблизу T_{c0} . Наявність квазідвовимірних флуктуацій фази параметра порядку у вигляді плазми 2D вихорів в CuO_2 надпровідних площинах може бути однією з основних причин спостереження хвоста резистивності в монокристалах Y-Ba-Cu-O [69].

Однією з можливих причин ослаблення міжплощинного зв'язку в Y – Ba – Cu - O кераміці можуть бути флуктуації параметра порядку, викликані розподілом кожної з надпровідних площин CuO_2 межами гранул і доменів двійникування на надпровідні острова, пов'язані джозефсонівською взаємодією.

Якщо виходити з модельних уявлень роботи [75], властивості стопки надпровідних площин CuO_2 аналогічні властивостям ізольованої надпровідної CuO_2 площині при досить слабкому зв'язку між площинами. Наявність поділу такої ефективної площини на слабкозв'язані надпровідні острова призводить нас до припущення про те, що аномальні властивості Y-Ba-Cu-O кераміки в інтервалі температур $T_{KT} \leq T \leq T_{c0}$ можуть бути описані в рамках моделі 2D сітки джозефсонівських зв'язків. У сітках з джозефсонівськими контактами перехід острівців в надпровідний стан не означає наявності фазового переходу. Потрібно ще більш низька температура для виникнення фазової когерентності всієї системи. У класичних 2D побудовах цей перехід є перехід типу Костерлітца-Таулесса [85-87]. Температура переходу T_{KT} порядку енергії зв'язку E_J джозефсонівського контакту. Коли розміри островів малі і величини відповідних їм ємностей C_0 також малі, то енергія зарядів на цих островах $E_{c0} \equiv e^2 / 2 C_0$ виявляється великою і роль квантових флуктуацій заряду різко зростає. Ці флуктуації пригнічують температуру розв'язання пар вихор-антивихор і при малій величині $E_J / E_{c0} \leq 1$ навіть при $T = 0$ в зразку відсутній фазова когерентність всієї системи. Властивості класичних 2D побудов з $E_J = E_{c0}$ описуються вихорами, які є топологічні збудження в конфігурації фаз і спіновими хвилями, які є осциляції фаз малої амплітуди. В ансамблі вихорів при температурі T_{KT} відбувається фазовий перехід при якому пари вихор-антивихор диссоціюють. Перехід відокремлює надпровідну низькотемпературну фазу від резистивної високотемпературної фази. Перезарядка островів, викликана тунелюванням нормальних носіїв, знижує температуру розв'язання вихорів. У розглянутій межі заряди сильно флуктують і можуть відчувати безперервні зміни. При цьому вони можуть індукувати член кінетичної енергії для вихорів, який нелокален, але залишається короткодіючим. Згідно [85], в межі де заряди сильно флуктують, стають можливими вихори з незвичайною геометрією. Автори [86] розробили модель дискретної решітки для опису розв'язання вихорів в 2D сітках слабких зв'язків, яка добре описує також властивості

гранулярних систем. Квадратна сітка з надпровідних островів, пов'язаних джозефсонівською взаємодією, описується гамільтонианом:

$$H = \sum_{ij} E_j (T) [1 - \cos(\Phi_i - \Phi_j)] \quad (2.17)$$

де E_j - енергія джозефсонівського зв'язку, $\Phi_i - \Phi_j$ - різниця фаз параметра порядку на двох сусідніх островах. Модель 2D дискретної решітки ізоморфна XY моделі з залежною від температури енергією зв'язку. Якщо в разі однорідної плівки енергія зв'язку пари вихор-антивихор $U = \pi \hbar / m^* \times n_S(T) \ln(r_2 / r_1)$, то енергія зв'язку 2D вихорів в островах виражається як $U = \pi E_j \ln(r_2 / r_1)$.

Макроскопічним параметром 2D сітки слабких зв'язків, який можна виміряти експериментально, є кінетична індуктивність одиниці площі $L_{k\Box}(T)$, пов'язана з ефективною густиною надплинності $n_S^*(T)$ співвідношенням: $L_{k\Box}(T) = \hbar / n_S^*(T) e^{*2}$. При досить низьких температурах можна записати:

$$L_{k\Box}(T) = \hbar / e^* i_c(T) \equiv L_j(T) \quad (2.18)$$

де $L_j(T)$ - індуктивність одиночного джозефсонівського контакту. Слід зазначити, що вихорові утворення в системах, що складаються з безлічі джозефсонівських контактів, можуть докорінно відрізнятися від вихорів порушуваних в однорідних надпровідниках. Це повинно відбитися в особливостях переходу Костерлітца-Таулесса. Так наприклад, температура при якій відбувається розв'язання 2D вихорових пар визначається виразом $T_{KT} = \pi \hbar i_{c0} / 4e$, де i_{c0} - критичний струм існуючий в кожному контакті при $T = 0$.

2.2.5. Універсальний стрибок Нельсона-Костерлітца квазідвовимірної густини носіїв в надпровідних CuO_2 шарах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$

Розглянемо більш докладно механізм формування піка додаткового НВЧ поглинання і стрибка реактивної компоненти мікрохвильового імпедансу при

температурах нижче T_c , що свідчать про існування в досліджених зразках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки поблизу критичної температури $T_{KT} = 88$ К топологічного фазового переходу типу Костерлітца-Таулесса. Передбачається, що обидва явища викликані універсальним стрибком Нельсона-Костерлітца густини $\rho_s^{2D}(T)$ квазідвовимірної надплинної компоненти, обумовленим появою в надпровідних CuO_2 шарах при температурах вище 88 К плазми двовимірних вихорів.

Відомо, що в надпровідниках типу Y-Ba-Cu-O з відносно невеликою анізотропією електронних властивостей міжплощинний джозефсонівський зв'язок призводить до перенормування $\rho_s^{2D}(T)$ в результаті якої густина надплинної компоненти в CuO_2 шарах стає досить великою для існування квазідвовимірних флуктуацій фази параметра порядку поблизу T_{c0} . Якщо виходити з модельних уявлень роботи [75] властивості стопки надпровідних площин CuO_2 аналогічні властивостям ізольованої надпровідної CuO_2 площині при досить слабкою зв'язку между площинами. Це дозволяє припустити, що деякі особливості $Z(T)$ виявлені в даній роботі можна пояснити в рамках традиційних уявлень про динаміку вихорів поблизу фазового переходу Костерлітца-Таулесса в двовимірних надпровідниках, проводячи аналогію між властивостями тонких надпровідних плівок і аналогічними властивостями ізольованого надпровідного CuO_2 шару. У разі тонких надпровідних плівок плазма плоских вихорів з'являється при критичній температурі $T_{2D} \equiv T_{KT}$, відповідної термічної дисоціації 2D пар вихор-антивихор. Процес розв'язання пар вихор-антивихор в зовнішньому змінному полі описується динамічною теорією Костерлітца-Таулесса [52, 55].

При вивченні динаміки вихорів при температурах поблизу T_{KT} зазвичай досліджують комплексний імпеданс $Z(\omega, T)$ зразка поміщеного в слабе ас магнітне поле. Використовуючи аналогію між плазмою 2D вихорів і двовимірним кулонівським газом, можна ввести залежну від частоти комплексну діелектричну проникність $\varepsilon(\omega)$, яка включає в себе внесок від

пов'язаних вихорів $\varepsilon_{vb}(\omega)$ і вільних $\varepsilon_v(\omega)$. Тоді, комплексний імпеданс тонкої НП плівки і ізолюваного CuO_2 шару з вихорами запишеться у вигляді:

$$Z(\omega) = i\omega L_k [\varepsilon_{vb} + 2\pi\sigma_v(\omega) / i\omega] \quad (2.19)$$

де L_k - кінетична індуктивність, $\sigma_v(\omega)$ - внесок вільних вихорів в провідність [72]. Для тонкої НП плівки з d - товщиною індуктивність L_k має вигляд:

$$L_k \equiv L_S = m^* c^2 / 2\pi n_s e^{*2}, \quad (2.20)$$

де n_s - двовимірна густина куперовських пар, $L_S = 2\lambda_L^2 / d$ - довжина магнітного екранування в парі вихор-антивихор. При температурах вище T_{KT} довжина магнітного екранування звертається в нескінченність через стрибок Нельсона-Костерлітца двовимірної густини куперовських пар. Це проявляється в експерименті у вигляді стрибка реактивної компоненти імпедансу, який зазвичай сильно розширений і має хвіст при температурах вище T_{KT} завдяки динамічних властивостей КТ переходу.

Як видно з рис. 2.4, аналогічний стрибок і хвіст $X(T)$ при температурах вище 88 К виникає в нашому експерименті при повільному охолодженні керамічних дисків. Однак стрибок реактивної компоненти поблизу T_{KT} в досліджених зразках інвертирован по відношенню до добре відомого стрибка реактанса в тонких плівках. Це можна пояснити лише тим, що температурна залежність кінетичної індуктивності $L_k(T)$ в антимейснеровській фазі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки в основному визначається не ефектами діамагнітного екранування, а парамагнітним внеском в НВЧ намагніченість зразка, який пропорційний величині критичного струму ($0-\pi$) - джозефсонівського контакту і відповідно густині $\rho_S^{2D}(T)$ квазидвовимірної надплинної компоненти в CuO_2 шарах, що росте зі зниженням температури.

Динамічна теорія КТ переходу пророкує також існування поблизу T_{KT} піку поглинання енергії зовнішнього змінного поля. Поглинання енергії електромагнітного поля в надпровіднику з 2D вихорами пропорційна уявної

частини комплексної діелектричної проникності ε_{vb} і вкладу вільних вихорів $\sigma_v = n_f \pi \hbar^2 \rho_s^{2D} D / m^2 k T$, де n_f - густина вільних вихорів, ρ_s^{2D} - густина надплинності, D - постійна дифузії вихорів [52]. При температурах менших T_{KT} внесок в поглинання в основному вносять пари вихор-антивихор, в яких рух пов'язаних вихорів максимально протифазний змушуючої сили. Число таких пар плавно зростає з ростом температури аж до T_{KT} поки не відбувається обрізання пар пов'язаних вихорів. Така поведінка уявної частини діелектричної проникності $\varepsilon_{vb}(\omega)$ обумовлена внеском в імпеданс від пов'язаних пар вихор-антивихор і дозволяє якісно пояснити низькотемпературний бік піку поглинання. При температурах вище T_{KT} уявна частина діелектричної проникності визначається в основному внеском вільних вихорів в провідність σ_v . Так як число вільних вихорів n_f пропорційне $(\xi_+)^{-2}$ зростає зі збільшенням температури, цей внесок домінує при $T > T_{KT}$. Виявилось, що втрати енергії зовнішнього поля, викликані рухом вільних вихорів пропорційні $(\xi_+)^2$. Відповідно до цієї моделі збільшення кореляційної довжини вихорової пари з пониженням температури повинно приводити до збільшення поглинання. Цим пояснюється високотемпературний край вузького піку поглинання поблизу T_{KT} , виявленого в роботах [71, 72]. Однак в цій роботі цей ефект розмазаний швидким зменшенням НВЧ поглинання поблизу НП переходу, що призводить до менш вираженого піку поблизу T_{KT} (рис. 2.3).

2.2.6. Порогова нестійкість 2D вихорових пар до НВЧ транспортному струму

У даній роботі було виявлено, що характерні ознаки КТ переходу поблизу $T_{KT} = 89$ К з'являються лише при значеннях напруженості магнітної компоненти НВЧ поля на поверхні надпровідного зразка $h \geq 0,3$ Е, що згідно [88] відповідає густині індукованого полем поверхневого НВЧ струму $j_s \geq 200$ мА / см. Так як НВЧ поле при цій температурі проникає в зразок на глибину $\lambda \sim 0,1$

мкм, то можна вважати, що при $h \geq 0,3 \text{ Е}$ в надпровідному поверхньовому шарі тече відносно сильний НВЧ струм з густиною $j_s \cong 2 \times 10^4 \text{ А / см}^2$. Це дозволяє припустити, що додаткова дисипація енергії НВЧ поля при температурі вище $T_{KT} = 89 \text{ К}$ викликана появою плазми вільних 2D вихорів з високою густиною $n_f(T)$, індукованої НВЧ полем. Раніше було показано, що розв'язання флуктуаційних вихорових пар в НП плівках в нульовому зовнішньому магнітному полі можна викликати не тільки нагріванням до критичної температури T_{2D} , але і пропусканням через зразок транспортного струму, при якому возікаєт сила Лоренца, що руйнує пару 2D вихорів, пов'язаних логарифмічною взаємодією. Початок розпарювання в НП плівці дається умовою $r_c \approx w$, яке відповідає пороговому значенню струму $I_{th} = 2e K kT$ [64]. Аналогічне явище має місце і в шаруватих надпровідниках, в яких при пороговій величині густини вимірювального струму $j_{th} = j_{GL} \xi_{ab} (E_j / J)^{1/2}$ (де j_{GL} - густина критичного струму Гінзбурга-Ландау, E_j - джозефсонівська енергія міжшарового зв'язку, а J - енергія плоского вихору) виникає резистивний стан викликаний 3D - 2D кросовером [70]. При цьому для густини вимірювального струму $j < j_{th}$ існує 3D стан, тоді як для струмів з $j > j_{th}$ спостерігається квазідвовимірна поведінка. Було встановлено, що в товстих плівках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ величина j_{th} прагне до нуля при температурах $T = T_{KT}$.

Розглянемо більш детально різні можливості індукування НВЧ струмом генерації 2D вільних вихорів. Згідно [81] в квазідвовимірних надпровідниках окремі шари можна розглядати як 2D надпровідники, пов'язані джозефсонівською взаємодією. Для джозефсонівської взаємодії двох вихорів в сусідніх шарах в разі брудного надпровідника з стрибкової провідністю між шарами можна записати:

$$W_J = - \frac{\Phi_0^2}{4\pi^2} \frac{1}{\Lambda} \frac{\sigma_c}{\sigma_{ab}} \frac{r^2}{2d^2} \ln \frac{r}{\lambda_c} \quad (2.21)$$

де σ_{ab} , σ_c - провідність на постійному струмі, виміряна в ab площині і вздовж c - осі, d - відстань між надпровідними шарами, $\Lambda = \lambda_L^2 / d_0$, d_0 - товщина

надпровідного шару. Джозефсонівський зв'язок вносить вклад і в притягіння вихорів в одному шарі з енергією рівною $2W_J$. Якщо знехтувати джозефсонівською взаємодією, то взаємодія пари вихор-антивихор в шарі визначається кінетичною енергією надпровідних струмів $W_k = \Phi_0^2 \ln(r / \lambda_c) / (4\pi)^2 \Lambda \epsilon_0$, де $\Lambda = \lambda_L^2 / d_0$, d_0 - товщина надпровідного шару, $\epsilon_0 \sim 1$ яка враховує ослаблення взаємодії в парі за рахунок ефектів екранування. При протіканні через зразок транспортного струму до кінетичної енергії W_k додається лінійний член, що описує дію струму на вихор і антивихор в протилежні сторони, що призводить до ослаблення зв'язку між вихорами. Енергія зв'язку в парі максимальна при відстанях між вихорами $r_0 \approx c \Phi_0 / 4 (2\pi)^3 \Lambda j$, де j - сила струму в шарі, що припадає на одиницю ширини зразка. Таким чином, в зразку з струмом j при температурах поблизу T_c в нульовому зовнішньому магнітному полі відбувається термічне народження пар вихорів на відстані r_0 один від одного, а концентрація таких вихорів, які зуміли подолати енергетичний бар'єр, $n_f \propto j^{a(T)-1}$, де $a(T) = \Phi_0^2 / (4\pi)^2 \lambda \epsilon_0 T + 1$. При $T < T_c$ джозефсонівська взаємодія не перешкоджає народженню вихорів струмом, якщо струму відповідає настільки малі $r_0 \sim \xi$ (ξ - довжина кореляції вихорів в парі), що $W_J(r_0) < W_K(r_0)$. Це означає, що зв'язок між шарами повинен приводити до існування критичного струму $j_c \approx c \Phi_0 \sqrt{\sigma_c} / 4(2\pi)^3 \Lambda d \epsilon_0 \sqrt{\sigma_{ab}}$. При щільності вимірювального струму $j = j_c$ повинні спостерігатися нелінійні ВАХ з показником ступеня $a(T)$ який скачком збільшується від 1 до 3 при $T = T_c$ з пониженням температури. У Bi-Sr-Ca-Cu-O порогове значення струму j_c дуже мало і автори [81] його не зміряти, але в Y-Ba-Cu-O критичний струм очікується значним, так як анізотропія провідності в цьому з'єднанні на 2 - 3 порядки менше, ніж у Bi-Sr-Ca-Cu-O.

Топологічний фазовий перехід, індукований транспортним струмом спостерігався навіть в тривимірному композитному надпровіднику NbTi-Cu при пропущенні вимірювального струму перпендикулярно надпровідним ниткам [89]. Основні риси переходу тривимірної надпровідної системи в резистивний

стан були описані, виходячи з моделі КТ фазового переходу з урахуванням ренорміруючого ефекту струмових збуджень, які індукують при $I = I_{KT}(T)$ топологічний перехід, який переводить 3D властивості масивного зразка в 2D режим з $a(T) = 3$. Була виявлена сильна залежність показника ступеня $a(T, I)$ нелінійних ВАХ від струму з екстраполяцією $a(T) \rightarrow \infty$ при $I \rightarrow 0$ на відміну від експериментів з тонкими ВП плівками, де $a(T) \geq 3$ при $I \rightarrow 0$, $T \leq T_{2D}$. Таким чином, навіть у свідомо тривимірній системі слабкозв'язаних надпровідних островів можна очікувати при певних умовах нетрадиційних проявів КТ переходу, індукованих транспортним струмом.

2.2.7. Нестійкість 2D вихорів пар до дії зовнішнього постійного магнітного поля

В даний час існує декілька різних пояснень впливу зовнішнього dc магнітного поля на КТ перехід в оксидних надпровідниках. Згідно [82], дія магнітного поля пояснюється народженням в кожному надпровідному шарі при температурах вище T_{KT} вільних плоских вихорів тільки однієї орієнтації так само, як і в тонких плівках звичайних надпровідників. Якщо це так, то показник ступеню $b = d(\ln R) / d(\ln H)$ магнітоопору $R(H) \propto H^{b(T, I)}$ повинен бути вдвічі менше, ніж показник ступеню $a(T, H)$ вольт-амперних характеристик $R(I) \propto I^{a(T, H)}$. Однак як показали вимірювання ВАХ в монокристалах Bi-Sr-Ca-Cu-O в слабких полях $H \leq 50$ Е і при токах $I \leq 50$ mA, залежність $b(T, I) = a(T, H)$ і містить універсальний стрибок при $T = T_{KT}$. Так як поле $H \leq 50$ Е не повинно проникати в товщу зразка у вигляді 3D магнітних вихорів, то стан системи буде визначатися мейснеровськими струмами. Передбачається, що екрануючі струми подібно транспортному току можуть викликати розрив пов'язаних пар вихорів при $T > T_{KT}$, збільшуючи концентрацію вільних 2D вихорів і антивихорів.

Великий інтерес для даної роботи представляє механізм розпарювання 2D вихорів в зовнішньому магнітному полі запропонований в [90]. Було показано,

що для шаруватого надпровідника існує критичне значення індукції зовнішнього поля $B_{cr} \approx 10$ Е. Якщо індукція прикладеного поля $B < B_{cr}$, то при температурі T_{KT} здійснюється звичайний безперервний КТ перехід другого роду. Фазовий перехід стає I- роду, якщо індукція $B > B_{cr}$. Дисоціація пар вихор-антивихор проявляє гістерезисну поведінку в деякому інтервалі температур поблизу T_{KT} , величина якого залежить від напруженості dc зовнішнього поля. В експерименті це проявляється в температурному гістерезисі і в змінах резистивних властивостей зразка при температурах менших ніж T_{KT} . Згідно [90] температура переходу в резистивний стан T_c збігається з T_{KT} , якщо зовнішнє поле менше ніж B_{cr} . Однак для полів $B > B_{cr}$ очікується повільне зниження T_{KT} в міру зростання B . Запропонований механізм зниження T_{KT} досить простий. Магнітне поле ізольованої 3D вихорової лінії локалізовано в вузькій трубці магнітного потоку з радіусом λ . 2D- діпольна пара вихор-антивихор з довжиною когерентності ξ поляризується магнітним полем 3D вихорової лінії проникаючої в зразок. При цьому позитивний 2D вихор що має такий же напрямок потоку як і 3D вихорова лінія буде відштовхуватися від неї, тоді як 2D антивихор буде притягатися до неї. Це додаткове відштовхування 2D вихорів призводить до дисипації 2D вихорових пар, викликаній тепловими флуктуаціями при температурах T^* менших ніж T_{KT} . Слід зазначити, що ці диссоційовані вихори не є по справжньому вільними так як існують в найближчому оточенні 3D вихорової лінії. У разі досить сильної індукції, яка приблизно дорівнює величині критичного поля H_{c1} , магнітні поля 3D вихорів вступають в безпосередній контакт і 2D вихори починають рухатися від однієї вихорової лінії до іншої. Цей рух проявляється в перетворенні ансамблю 2D вихорів в реальний газ збуджень, що призводить до поглинання енергії і появи резистивності при температурі T^* значно меншою ніж T_{KT} . При досить високій густині 2D вихорів в CuO_2 шарах вони можуть набути властивостей нестисливої рідини вихорів. Більш строгий опис цього цікавого явища дається в [90] в рамках теорії фазового переходу I- роду.

Таким чином, в нульовому зовнішньому магнітному полі в зразках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки виявлені характерні ознаки фазового переходу Костерлітца-Таулесса поблизу критичної температури $T_{KT} = 88\text{-}89$ К у вигляді вузького піку НВЧ поглинання і стрибка реактивної компоненти імпедансу. Цей результат свідчить про те, що в досліджених зразках надпровідні CuO_2 шари ефективно розв'язані. Виявлено температурний гістерезис поблизу T_{KT} , що характерно для фазових переходів першого роду. Цей результат пов'язаний з високою густиною досліджуваних на НВЧ діпольних пар вихор-антивихор, при якій звичайна КТ теорія незастосовна. З ростом напруженості зовнішнього поля відбувається "розмазування" і зникнення сингулярностей імпедансу поблизу T_{KT} , що пов'язано з індукованим зовнішнім полем розв'язуванням діпольних пар вихор-антивихор.

2.3. Сингулярності мікрохвильового поглинання поблизу T_c в зразках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки, поміщених в сильне магнітне поле

2.3.1. Топологічні фазові переходи плавлення і випаровування тривимірної решітки вихорів в шаруватих надпровідниках

Фазова $H - T$ діаграма звичайного ізотропного надпровідника II - роду, в якому флуктуаційними ефектами можна знехтувати, містить дві впорядковані фази: в слабких полях $0 < H < H_{c1}$ це мейснерівська фаза, в сильних полях $H_{c1} < H < H_{c2}$ це фаза має властивості змішаного стану у вигляді решітки абрикосівських вихорів. Мейснерівська фаза стійка до дії теплових флуктуацій і структурного безладу, тому зазвичай більший інтерес дослідників викликає випадок $H > H_{c1}$, при якому в ізотропному надпровіднику виникає решітка абрикосівських вихорів. При відсутності пінінга вихорів ця фаза має нульовий омичний опір, завдяки течії потоку вихорів індукованих зовнішнім полем. Вплив теплового безладу на стабільність вихоровий решітки (ВР) ретельно досліджувалася протягом декількох років [91-100]. Було показано, що ВР може плавитися в магнітних полях $H = H_{c2}$. Плавлення двовимірної вихоровий

решітки зі слабким безладом, відоме як перехід плавлення Березинського-Костерлітца-Таулесса, управляється розв'язуванням термічно збуджених дислокаційних пар. У тривимірній вихоровій решітці теплові флуктуації призводять до зміщення ліній потоку, що супроводжується переходом плавлення. Для ізотропних НП плавлення 3D решітки відбувається поблизу H_{c2} . Анізотропія ВР знижує лінію 3D плавлення. У шаруватих анізотропних матеріалах передбачається комплексне плавлення: поряд з лінією плавлення очікується також лінія розв'язання сегментів вихорів і випаровування 3D ниток потоку. При наявності пінінга вихорів за рахунок структурного безладу течія вихорів подавлена. Наявність сильного безладу призводить до руйнування решітки абрикосівських вихорів, в результаті чого зникає дальній порядок і виникає фаза вихорового скла, в якій вихори заморожені в випадкових позиціях і опір відсутній. Для тривимірних надпровідників очікується, що фаза вихорового скла стійка для $H > H_{c1}$ у всьому інтервалі температур $0 < T < T_c$, тоді як в двовимірних надпровідниках, за аналогією з двовимірним спіновим склом, можна очікувати нестійкості вихоровий структури до теплових флуктуацій і відповідно до переходу в резистивний стан при температурах значно нижче T_c .

Добре відомо, що в ВТНП шаруватих надпровідниках 3D лінії магнітного потоку, індуковані в зразку зовнішнім магнітним полем мають ряд незвичайних властивостей: сплутані вихорові стани, плавлення решітки, випаровування ліній індукції і т.д. [91-93,101,102]. Існує тісний зв'язок між лініями індукції в шаруватому ВТНП надпровіднике і 2D вихорами, так як 3D нитка потоку що перпендикулярна до надпровідним CuO_2 шарам може бути представлена як суперпозиція 2D вихорів, збудованих перпендикулярно до ab -площинам. В роботі [101] розглянута одиночна абрикосівська нитка магнітного потоку, що перетинає надпровідні шари, тобто звичайний абрикосівський 3D вихор. Для шаруватих структур це лінійний ланцюжок складається з пов'язаних 2D вихорів і виникає питання про стабільність такого лінійного ланцюжка до теплових флуктуацій і зовнішніх впливів, тобто наскільки енергетично вигідна ця

структура з 2D вихорів в порівнянні з розупорядкованою структурою типу газу "точкових" 2D вихорів. Було показано, що в надпровідній системі, що складається з стопки слабо пов'язаних надпровідних площин, вище критичної температури $T^* = T_{KT}$ відбувається випаровування 3D абрикосівської нитки індукції, тобто має місце фазовий перехід, при якому нитка індукції перетворюється в газ вільних 2D вихорів.

Фазові переходи в змішаному стані оксидних надпровідників з високою анізотропією електронних властивостей викликають великий інтерес в останні десять років. Пріпускається, що $H - T$ діаграма шаруватих оксидних надпровідників не описується в рамках теорії середнього поля і необхідно враховувати при її побудові теплові флуктуації. Відносно прості для розуміння моделі плавлення решітки абрикосівських вихорів [91,92] були доповнені більш витонченими ідеями про фазові переходи в ансамблі вихорів, які можуть виникати при наявності в зразках випадкового пінінга вихорів [93]. В даний час є хороші експериментальні свідчення того, що в оксидних надпровідниках в змішаному стані існує режим рідини вихорів з кінцевим опором, який відділений від низькотемпературної впорядкованої фази лінією фазових переходів. У межі сильного безладу це безперервний перехід вихорового скла [94, 95], тоді як в межі слабкої безладу це перехід 1 роду решітки абрикосівських вихорів [97-100].

У фазі вихоровий рідини спарююче поле флуктує з кінцевої, хоча і великий, кореляційної довжиною. В цьому режимі система може бути описана в термінах лабільних вихорових флуктуацій, як це робиться при звичайному аналізі надплинних і надпровідних плівок які знаходяться при температурах вище фазового переходу Костерлітца-Таулесса. Дослідження динаміки вихорів в Y-Ba-Cu-O різними методами [94-100] свідчить про те, що перехід плавлення I-роду має місце в кристалах без двійників або в кристалах з двійниками, коли зовнішнє магнітне поле не спрямоване уздовж площин двійникування. У зразках з високою густиною випадкових дефектів можливий сильний пінінг, що призводить до заморожування рідини вихорів в стан вихорового скла за рахунок

фазового переходу другого роду. Якщо дефекти, відповідальні за безлад скорреліровані (наприклад межі двійникування), то в низькотемпературній фазі вихори заморожені у вигляді бозе скла [96].

В орієнтації магнітного поля перпендикулярного НП шарам ($\mathbf{H} \parallel c$) можливі фазові переходи плавлення як першого, так і другого роду в залежності від ступеня і виду безладу. Перехід I- роду від стану рідини вихорів до ґрат абрикосівських вихорів спостерігався в бездвійникових монокристалах Y-Ba-Cu-O при $\mathbf{H} \parallel c$ [97] і в монокристалах з двійниками [99, 100]. У тонких плівках Y-Ba-Cu-O з високою густиною дефектів виявлено заморожування рідини вихорів в стан вихорового скла внаслідок фазового переходу II- роду [93]. Якщо дефекти були скорреліровані у вигляді двійникових меж, то з пониженням температури здійснювався перехід в стан бозе скла [96]. При орієнтації зовнішнього магнітного поля паралельної CuO_2 шарам, анізотропія глибини проникнення магнітного поля, характерна для шаруватих надпровідників, спотворює гексагональну ВР структуру і призводить до деякої переважної орієнтації спотвореної структури між CuO_2 шарамі. За рахунок цього при всіх температурах нижче T_c в шаруватих надпровідниках існує орієнтаційне впорядкування зв'язку між вихорами. Прі цьому відбувається періодичний пінінг вихорів між CuO площинами, що може привести до виникнення хвиль густини вихорів уздовж c - осі в результаті фазового переходу другого роду. При точній орієнтації зовнішнього магнітного поля паралельно CuO площинам модуляція параметра порядку вздовж c - осі призводить до слабкого періодичного потенціалу пінінга вихорів типу "пральна дошка". В [99] вперше наведено експериментальне підтвердження подавлення переходу плавлення I - роду в бездвійникових монокристалах Y-Ba-Cu-O при точній орієнтації $\mathbf{H} \parallel ab$ за рахунок міжшарового пінінга.

Рішення рівняння, яке описує багат шарову лінію потоку, може бути отримано підсумовуванням рішень відповідних 2D вихорам з кором всередині кожної площині системи з N надпровідних площин. Зсув одного з 2D вихорів, що створює 3D лінію потоку, можна розглядати як генерацію вихор-антивихор

пари на тлі цілої лінії потоку. Цей фон змінює струм і розподіл магнітного поля навколо пари і відповідно змінює енергію притягання 2D пари всередині надпровідного шару. Було встановлено, що енергія притягання в парі вихорів, індукованої деформацією абрикосівської нитки, на великих відстанях логарифмічна. Отже, при наявності транспортного струму в стосі N надпровідних площин багат шарова 3D вихорова нитка потоку може розпадатися на вільні 2D вихори внаслідок КТ переходу, викликаного струмовими деформаціями 3D вихорової лінії.

В роботі [101] був досліджений випадок випаровування 3D вихорової абрикосівської нитки поблизу T_c , індукований транспортним струмом. Розглянуто систему з N надпровідних площин, розташованих на відстані d перпендикулярно z - осі. Джозефсонівський бар'єр між ними характеризується густиною критичного струму j . Оскільки струм для 2D вихорів зменшується як $1/r$, енергія взаємодії між двома вихорами всередині шару має логарифмічну залежність $W = \Phi_0^2 / 16 \pi^2 \Lambda \cdot \log(r/\xi)$. Так як взаємодія між вихорами в різних шарах в d/λ разів менше ніж W , то в системі можна очікувати КТ перехід. Плазма 2D вихорів виникає в надпровідних площинах при температурах вище T_{KT} за рахунок термічної дисоціації пар, або для $T < T_{KT}$ для досить великих транспортних струмів $j = j_{cr} \approx j_{GL} \xi / l$, де j_{GL} - критичний струм Гінзбурга-Ландау, $l = d(\lambda_c/\lambda) = d$. Якщо транспортний струм наближається до j_{GL} , то пари руйнуються на відстанях порядку ξ між вихором і антивихором. Має місце співвідношення $j_{cr} \approx e\Phi_0 / 32\pi^3 \Lambda d^2 \times (\sigma_c / \sigma_{ab})^{1/2}$. При малих відстанях між вихорами ($r = l$) енергія джозефсонівського зв'язку мала і нею можна знехтувати. У той же час для $r \gg l$ енергія джозефсонівського зв'язку значна і пара 2D вихорів з антипаралельними осями створює кільце з енергією взаємодії $W \sim (\Phi_0/c) j_{cr} r$. Таким чином, транспортний струм з густиною $j = j_{cr}$ генерує вихори на відстанях менших ніж l , що призводить до нелінійних ВАХ. Рішення рівняння, яке описує 3D лінію потоку, може бути отримано підсумовуванням рішень відповідних 2D вихорів з кором всередині кожної площині системи з N надпровідних площин.

В роботі [102] розглянута одиночна абрикосівська нитка магнітного потоку, що перетинає надпровідні шари, тобто звичайний абрикосівський 3D вихор. Для шаруватих структур це лінійний ланцюжок, що складається з пов'язаних джозефсонівською взаємодією 2D вихорів. Виникає питання про стабільність такого ланцюжка до теплових флуктуацій і зовнішніх впливів, тобто наскільки енергетично вигідна ця структура з 2D вихорів в порівнянні з розупорядкованою структурою типу газу "точкових" 2D вихорів. Було показано, що для стопки слабо пов'язаних надпровідних площин існує критична температура T_{KT} , поблизу якої відбувається спонтанне випаровування 3D абрикосівської нитки, що перетинає стопку з N надпровідних шарів розділених відстанню d . Взаємодія пари вихор-антивихор в кожному шарі визначається кінетичною енергією надпровідних струмів $W_k = \Phi_0^2 \ln(r/\lambda_c) / 16\pi^2 \Lambda$, де $\Lambda = \lambda_L^2 / d_0$, d_0 - товщина надпровідного шару. Так як взаємодія між вихорами в різних шарах в d/λ разів менше ніж W , то в системі можна очікувати КТ перехід. Плазма 2D вихорів виникає в надпровідних площинах при температурах вище T_{KT} за рахунок термічної дисоціації або для $T < T_{KT}$ для досить великих транспортних струмів $j = j_{cr} \approx j_{GL} \xi / l$. При малих відстанях між вихорами ($r = 1$) енергія джозефсонівського зв'язку в парі вихор-антивихор мала і нею можна знехтувати. Таким чином, транспортний струм з густиною $j = j_{cr}$ генерує 2D вихори в окремих шарах на відстанях менших ніж l , що призводить до нелінійних ВАХ у вигляді $V \propto j^{a+1}$, где $a = \Phi_0^2 / 16\pi^2 k_B T$. Генерація 2D вихорів транспортним струмом поблизу T_{KT} спостерігалася раніше в монокристалах Bi-Sr-Ca-Cu-O, в монокристалах Y-Ba-Cu-O і в гранулярних плівках Y-Ba-Cu-O при вимірах нелінійних вольтамперних характеристик.

Зсув одного з 2D вихорів що створюють 3D лінію потоку можна розглядати як генерацію вихор-антивихор пари на тлі цілої лінії потоку. Цей фон змінює струм і розподіл магнітного поля навколо пари і відповідно змінює енергію тяжіння 2D пари всередині НП шару. У разі слабких зовнішніх полів $H = \Phi_0 / \lambda^2$ відстань між нитками потоку значно більше ніж λ і взаємодія між нитками слабка. Було встановлено, що енергія тяжіння в парі вихорів

індукованої деформацією абрикосівський нитки на великих відстанях логарифмічна. Отже, при температурах $T > T_{KT}$ 3D нитка потоку може розпадатися на вільні 2D вихори внаслідок КТ переходу подібно термічної дисоціації пов'язаних 2D вихорових пар. При достатній сильних магнітних полях концепція незалежних вихорових ниток стає неправомірною. В цьому випадку індуковані флуктуаціями ліній потоку 2D вихори можуть вільно переміщатися уздовж НП шарів, що призводить до омічним ВАХ в ВТНП зразках в присутності зовнішнього магнітного поля. Транспортний струм, деформуючий 3D нитка потоку, змінює також форму потенціалу взаємодії між 2D вихорами. Однак якщо струм не дуже великий, то ця зміна мала і на відстанях $r = \lambda$ потенціал зберігає логарифмічну форму, тобто генерація вільних 2D вихорів при температурах вище T_{KT} управляється логарифмічним потенціалом.

Двовимірна густина 2D вихорів, що виникають при руйнуванні ниток потоку транспортним струмом j_{tr} , дається виразом $n_A \propto n_L (j_{tr} / j_{\perp})^a$, где $j_{\perp} = \Phi_0 c / 16\pi^2 \lambda^3$, n_L - густина ниток потоку. Густина 2D вихорів, що генеруються в НП шарах дисоціацією 2D вихорових пар, також пропорційна відношенню j_{tr} / j_{\perp} . Легко бачити, що обидва механізми генерації вільних вихорів дають опір $\rho \propto j_{tr}^a$, проте їх відносний внесок різний. При низьких температурах $T < T_{KT}$ може домінувати внесок від руйнування ниток потоку. У оксидних надпровідниках початок розпарювання 2D вихорових пар відповідає пороговому значенню густини струму $j_{th} = j_{GL} \xi_{ab} (E_J / J)^{1/2}$, де j_{GL} - густина критичного струму Гінзбурга-Ландау, ξ_{ab} - довжина когерентності в шарі, E_J - джозефсонівська енергія міжплощинного зв'язку, J - енергія плоского вихору. Для транспортних струмів $j > j_{th}$ в температурних залежностях опору $R(T)$ з'являються сходи або хвости залишкової резистивності. Проведений розгляд теоретичних моделей свідчить про те, що в оксидних надпровідниках при температурах трохи нижче T_{KT} існує нестійкість тривимірної решітки вихорів до теплових флуктуацій і порогова нестійкість багат шарових 3D вихорів до дії

транспортного струму, яка призводить до їх руйнування на плазму 2D вихорів в CuO_2 шарах.

2.3.2. Квантові флуктуації заряду в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміці

Протягом ряду років велика увага приділялася вивченню властивостей систем з надпровідних гранул критих шаром ізолятора і 2D надпровідних побудов з джозефсонівськими контактами. Властивості цих систем при певних умовах можуть визначатися квантовими флуктуаціями заряду на межах гранул або доменів двійникування. У даній роботі було встановлено, що в деяких зразках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки квантові флуктуації заряду на межах гранул або доменів двійникування можуть привести до руйнування "глобальної" когерентності параметра порядку в об'ємному зразку. Це супроводжується появою "діелектричної" псевдощільни в спектрі носіїв і зміною характеру переходу в надпровідний стан. В експерименті флуктуації заряду проявляються в появі "гігантського" температурного гістерезиса джозефсонівського мікрохвильового поглинання в окремих зразках, в температурному гістерезисі і "діелектричній" поведінці мікрохвильового поглинання при температурах трохи вище T_{c0} в зразках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки після циклічної зміни їх температури в інтервалі 80 - 300 К .

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 на межах гранул $E_C = (2e)^2 / C$ (де C – ємність межі) порівнянна з характерною енергією джозефсонівської взаємодії між гранулами E_J або перевищує її [103,104]. 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

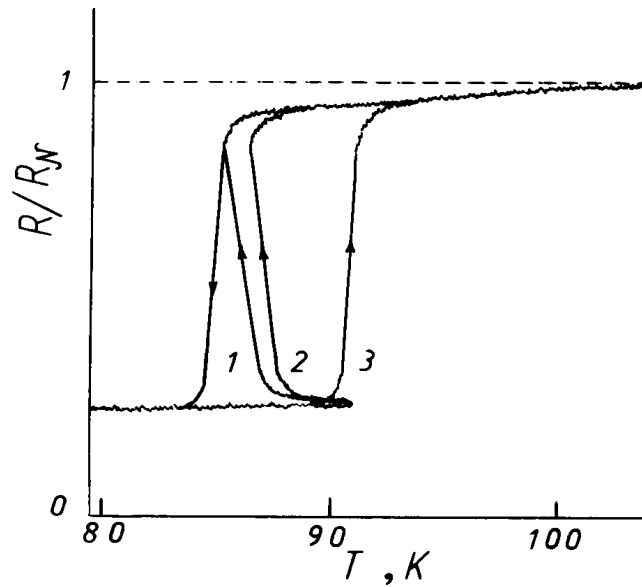


Рис. 2.5. Температурний гістерезис активної компоненти НВЧ імпедансу R (T) зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки поблизу критичної температури переходу T_c , поміщених в магнітне поле H , кЕ: 1-3, 2-1, 3-0.

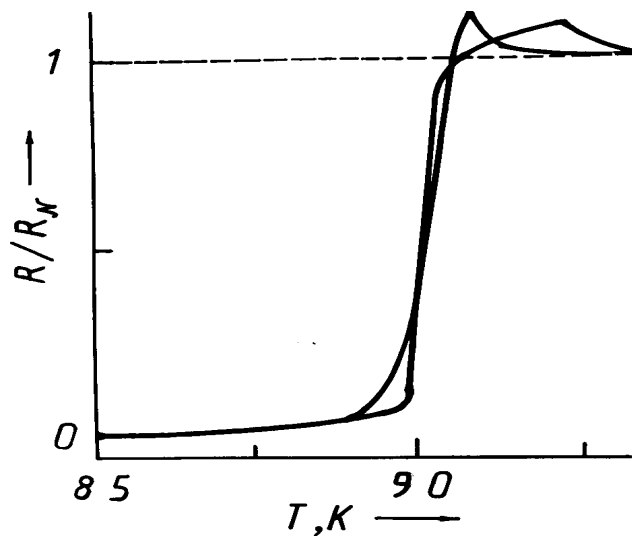


Рис. 2.6. Температурний гістерезис активної компоненти НВЧ імпедансу R (T) зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ кераміки поблизу критичної температури T_c після термоциклювання в інтервалі температур 80 - 300 К.

фазового переходу надпровідник-діелектрик. Найбільш яскраво ефект проявляється в плоских (2D) побудовах джозефсонівських мікроконтактів

складених з надпровідних острівців [105, 106]. 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 характерний фазовий перехід Костерлітца-Таулесса-Березинського розв'язання заряду. У межі $E_J = E_C$ в низькотемпературної діелектричної фазі заряди на джозефсонівському контакті 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 діелектричний і надпровідний стан в залежності від зовнішніх полів. Згідно рис. 2.5 в окремих зразках $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки реалізується метастабільний стан сітки джозефсонівських контактів з енергією зв'язку $E_J \leq E_C$. Фазовий перехід в НП стан перестає бути безперервним, знижується по температурі, має сильний гістерезис з шириною $\Delta T = 6-7$ К, залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля [112, 113]. Таким чином, фазовий перехід в НП стан в цих зразках має характерні ознаки зворотнього фазового переходу. Великий інтерес представляє незвичайна S -подібна залежність активної компоненти поверхневого імпедансу $R(T)$ при нагріванні зразка в поле $H > 10^3$ Е, яка містить ділянку "самоохолодження" поверхні зразка яка контактує з резонатором в межах інтервалу температурного гістерезиса.

Передбачається, що при циклюванні температури зразків $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки в інтервалі 77 - 300 К можливі оборотні зміни ab структури доменів двійникування, які супроводжуються підвищенням критичної температури T_c , зміною характеру переходу в НП стан, появою псевдощільни в спектрі носіїв. В експерименті це проявилось у вигляді підвищення T_c і релаксаційних змін форми температурних залежностей $R(T)$ поблизу T_c (рис.2.6). Прояв такої перебудови ab доменної структури було виявлено раніше в аномаліях різного роду фізичних властивостей при циклюванні температури поблизу 240 К і пояснювалося упорядкуванням кисневих вакансій. За допомогою електронного

мікроскопа з високою роздільною здатністю встановлено, що двійники значно зменшуються в розмірах з нагріванням від 77 К до 220 К і знову відновлюються до вихідних розмірів при нагріванні зразків вище 220 К. Передбачається, що кисневі вакансії тяжіють до меж двійників; зростання цих меж при зменшенні розмірів двійників може привести до заселення іонами кисню об'ємних позицій О (5) структури і до виникнення додаткових дірок. Можливо, що сукупність окисно-відновних реакцій при низькотемпературних структурних перетвореннях зі зміною розміру двійників може бути причиною впливу циклювання на T_c і змінює величину E_J / E_C для періодичної a - b доменної структури.

2.3.3. Мікрохвильовий резонанс джозефсонівської плазми, індукований сильним магнітним полем в $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміці

Раніше резонансне мікрохвильове поглинання, пов'язане з порушенням джозефсонівських плазмових коливань (ДПК) між надпровідними CuO_2 шарами було відкрито в монокристалах BSCCO [107-109]. Якщо в низькотемпературному джозефсонівському контакті коливання плазми заключені в діелектричному прошарку між двома об'ємними надпровідниками, то в BSCCO шари CuO_2 занадто тонкі, щоб повністю заекранувати 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 - щільність критичного струму уздовж c - осі, d - довжина елементарної ячейки уздовж c - осі. Так як в зовнішньому полі $\omega_J \propto (1 / HT)^{1/2}$, 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 були здійснені в даній роботі в декількох зразках $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки. Як видно з рис.2.3, 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 85 К в зовнішньому магнітному полі $H = 3,5$ кЕ. Передбачається, що широкий пік резонансного НВЧ поглинання поблизу 85 К відповідає генерації сильно загасаючої моди ДПК в періодичній структурі CuO_2 шарів [114-118].

Резонанс джозефсонівської плазми (JPR) у вигляді піку поверхневого опору вперше був досліджений в змішаному стані BSCCO-2212 монокристалів на фіксованих частотах вимірювального НВЧ поля $f \div 35-50$ ГГц ($E_{ac} \parallel c$) при розгортці dc магнітного поля H в інтервалі 0-70 кЕ [62-64]. Передбачалося, що здвоєні CuO_2 шари діють як дуже тонкі ($d = 3 \text{ \AA}$) надпровідні електроди пов'язані джозефсонівською взаємодією через ізолюючі шари товщиною 12 \AA . У зв'язку з цим BSCCO-2212 монокристал прийнято розглядати як стопку великого числа тонких SIS джозефсонівських контактів, в якій можна порушити зовнішнім електромагнітним полем слабкозатухаючі колективні коливання куперовських пар тунюючих через ізолюючі шари. Вимушені коливання джозефсонівської плазми (JP) в стосі SIS контактів відповідають високочастотним осциляціям заряду на надпровідних електродах, які сдвинуті по фазі на $\pi/2$ щодо коливань енергії міжплощинного джозефсонівського зв'язку з частотою $\omega_J = [(2\pi/\Phi_0) I_0 / C]^{1/2}$, де I_0 - критичний струм, Φ_0 - квант потоку, C - ємність одиночного джозефсонівського контакту. Для шаруватого надпровідника в нульовому полі густина криттока I_0 пов'язана з параметром анізотропії кристала γ співвідношенням $I_0 = (\Phi_0/2\pi)/\mu_0 s\gamma^2\lambda_{ab}^2$, де λ_{ab} -глибина проникнення струмів уздовж ab -площині, s - міжшарова відстань. Було встановлено [109], що в BSCCO-2212 при 5 К параметр анізотропії $\gamma = 400-420$, а частота високочастотних коливань JP в нульовому полі $\omega_J(0) = 5.3 \text{ см}^{-1}$. У змішаному стані присутність в зразку джозефсонівських вихорів сильно пригнічує енергію міжплощинної взаємодії і відповідно критичний струм

вздовж c -осі, що дозволяє збуджувати більше низькочастотні коливання J_P в НВЧ діапазоні електромагнітних хвиль близько 10 ГГц. При відмінних від нуля кутах нахилу H по відношенню до надпровідним шарам в них індукуються 2D вихори, які суттєво змінюють резонансне поле і ширину JPR . Отримані в [107-109] експериментальні результати якісно узгоджуються з теорією колективних збуджень J_P в багатошаровій системі з джозефсонівською взаємодією в нульовому і сильному dc магнітному полі [110, 111]. Як показано в [107-109] і в більш пізніх роботах [114-118], резонансне поле і ширина JPR сильно залежать також від ступеня впорядкування і рухливості решітки джозефсонівських вихорів в кристалі, тому JPR може стати потужним методом дослідження не тільки електронних, але і магнітних колективних збуджень в змішаному стані високотемпературних шаруватих надпровідників. У зв'язку з цим, дослідження JPR в різних ВТНП сполуках і умовах експерименту представляє великий інтерес.

Таким чином, в даній роботі в об'ємних зразках $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки з температурою Гінзбурга-Ландау переходу в надпровідний стан $T_{c0} = 91$ К методом комплексного поверхневого імпедансу на частоті 9,2 ГГц були досліджені характерні ознаки фазового переходу Костерлітца-Таулесса у вузькому інтервалі температур поблизу критичного значення $T_{KT} = 88-89$ К: вузький пік мікрохвильового поглинання $R(T)$ і стрибок реактивної компоненти імпедансу $X(T)$ в нульовому магнітному полі. Виявлено прояв фазового переходу першого роду поблизу T_{KT} , в зв'язку з чим КТ перехід був пояснений як фазовий перехід рідина - газ в ансамблі 2D вихорів з високою густиною пар генерованих в CuO_2 шарах мікрохвильовим поверхневим струмом. Ансамбль 2D вихор-антивихор діполів поляризований зовнішнім магнітним полем $H > H_{cr} \approx 10^3$ Е перетворився в газ вільних вихорів при температурах нижче T_{KT} . Отримані результати свідчать про слабкий джозефсонівський зв'язок між CuO_2 шарами в досліджених нами зразках $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки при температурах поблизу $T_c = 90$ К, що робить можливим збудження низькочастотних коливань J_P в цій області температур. У зовнішніх полях $H > H_{cr}$ вузький пік $R(T)$ поблизу

T_{KT} розмазується і зникає, що супроводжується появою температурного гістерезиса поглинання поблизу T_c . При цьому виникає широкий хвіст залишкового опору для температур нижче T_c , викликаний, на нашу думку, руйнуванням 3D вихорових ліній магнітного потоку. Зі збільшенням напруженості поля ширина і інтенсивність хвоста додаткового поглинання ростуть. У сильних полях нижче T_c виникає широка сходинка НВЧ поглинання, яка трансформується в інтенсивний пік $R(T)$ поблизу 85 К при резонансному полі $H_0 = 3,5$ кЕ. Наскільки нам відомо, таке явище спостерігалось вперше. Передбачається, що в області температур трохи нижче T_c нами виявлено на дуже низькій частоті НВЧ збудження JPR індукований зовнішнім магнітним полем $H > H_{cr} \approx 10^3$ Е, яке проникає в надпровідні гранули уздовж CuO_2 площин. Виявлений в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ кераміці температурний гістерезис $R(T)$ поблизу T_c в полях $H > H_{cr}$ викликаний, мабуть, пінінгом 2D вихорів на дефектах кристалічної структури. Цікавим є, що JPR виявлений поблизу межі скло-рідина вихорового стану в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ кераміці.

2.4. Висновки до розділу 2

1. Виявлена аномалія температурної залежності НВЧ магнітної проникності $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ кераміки якісно узгоджується з поведінкою dc магнітної сприйнятливості в BSCCO кераміці з парамагнітним ефектом Мейснера. Згідно існуючим моделям класичного і парамагнітного ефектів Мейснера, проникнення мікрохвильового магнітного потоку в надпровідний зразок здійснюється у вигляді гіпервихорів, пінінгованих при температурах нижче T_c на джозефсонівських π - контактах.

2. У нульовому зовнішньому магнітному полі в зразках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ кераміки виявлені характерні ознаки фазового переходу Костерлітца-Таулесса поблизу критичної температури $T_{KT} = 88 - 89$ К у вигляді вузького піку НВЧ поглинання і стрибка реактивної компоненти імпедансу. Цей результат свідчить про те, що в досліджених зразках надпровідні CuO_2 шари ефективно розв'язані.

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 може бути застосовна. З ростом напруженості зовнішнього поля відбувається розмазування і зникнення сингулярностей імпедансу поблизу T_{KT} , що пов'язано з індукованим зовнішнім dc полем H розв'язуванням діпольних пар вихор-антивихор.

3. Поява широких хвостів НВЧ поглинання в зразках $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки, поміщених в сильне постійне магнітне поле, при температурах трохи нижче критичної температури фазового переходу типу Костерлітца - Таулесса $T_{KT} \approx 89$ К пов'язано з руйнуванням 3D вихорових ниток магнітного потоку, індукованим НВЧ транспортним струмом. Виявлено прояв фазового переходу першого роду для $T > T_{KT}$, в зв'язку з чим КТ перехід був пояснений як фазовий перехід рідина-газ в ансамблі 2D вихорів з високою густиною пар, генерованих в CuO_2 шарах за рахунок термічної дисоціації 2D вихорових пар. У цьому випадку очікується, що руйнування 3D вихорових ліній потоку на газ вільних 2D вихорів повинно призводити до появи хвоста додаткового поглинання при температурах нижче T_{KT} .

4. Встановлено, що в $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміці квантові флуктуації заряду на межах гранул і доменів двійникування призводять до руйнування "глобальної" когерентності параметра порядку в об'ємному зразку. В експерименті квантові флуктуації заряду проявилися в окремих зразках $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки у вигляді температурного гістерезиса кривих $R(T)$ поблизу переходу в НП стан, який сильно залежить від напруженості H зовнішнього магнітного dc поля, і "діелектричної" поведінки мікрохвильового поглинання при температурах вище T_{c0} після термоциклювання зразків.

5. В області температур поблизу 85 К вперше був виявлений резонанс джозефсонівської плазми на частоті НВЧ збудження $f \cong 9,2$ ГГц у вигляді широкого піку мікрохвильового поглинання в зразках $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ кераміки з температурою $T_{c0} = 91$ К, поміщених в постійне магнітне поле $H = 3.5$ кЕ.

РОЗДІЛ 3.

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ДОПОВАНИХ МАНГАНІТАХ $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$)

3.1. Суперобмінний механізм упорядкування спінів і орбіталей в ян-теллерівських магнітних діелектриках з решіткою типу перовскіту

Відомо, що існує великий клас магнітних речовин, в яких ефект Яна-Теллера (ЯТ) грає дуже істотну роль, багато в чому визначаючи не тільки структуру, але і магнітні властивості. У свою чергу обмінна взаємодія, настільки важлива для магнетизму, що може в цих з'єднаннях істотно вплинути на решітку, індукуючи структурні переходи. Сполуки, що містять іони з орбітальним виродженням (ян-теллерівські іони), мають ряд властивостей які відрізняються від властивостей речовин з "звичайними" іонами: кристалічна структура виявляється спотвореною, в них часто спостерігаються структурні фазові переходи, більш складної виявляється і магнітна структура, в багатьох випадках вони мають аномально сильну магнітну анізотропію і магнітострикцію. Для речовин з ЯТ іонами характерна більш низька симетрія і наявність структурних переходів. Кристалічні та магнітні властивості концентрованих ЯТ систем пояснюються зазвичай на основі кооперативного ефекту Яна-Теллера (КЕЯТ) [119]. У такому підході, зниження симетрії решітки і одночасне кооперативне впорядкування орбіталей пов'язують з пружною взаємодією локальних деформацій поблизу різних центрів. Так як значення відповідних констант взаємодії зазвичай невідомі, то передбачити конкретний вид впорядкування в рамках цієї моделі досить важко.

У роботах [120-122] вперше був запропонований альтернативний механізм кооперативного упорядкування d -орбіталей ЯТ іонів, заснований на суперобмінній взаємодії, який дозволив передбачити як магнітну структуру, так і ряд особливостей упорядкування вироджених орбіталей в магнітних

діелектриках з ян-теллерівськими d -іонами. Відповідно до цієї моделі зниження енергії, стимулюючої орбітальне упорядкування, залежить від характеру заповнення орбіталей сусідніх центрів і викликано віртуальними переходами електрона з центру на центр. Автори вважають, що впорядкування орбіталей і спінів ян-теллерівських іонів в магнітних діелектриках з решіткою типу перовскіту визначається спільною дією і конкуренцією двох основних механізмів - кооперативного ефекту Яна-Теллера і суперобміну. Основним механізмом обмінної взаємодії в магнітних діелектриках, де пряме перекриття d -орбіталей сусідніх іонів мало, є непрямий обмін Крамерса-Андерсона, названий суперобміном або зверхобменом. Він зводиться до того, що перекриваються не атомні d -функції, а їх суперпозиції з s - і p - функціями лігандів. При цьому найбільш суттєвими виявляються два фактори: вигреш енергії за рахунок віртуальних переходів електронів з центру на центр, який визначається ефективним інтегралом переходу t , і кулонівське відштовхування електронів на одному центрі U . Звичайне співвідношення параметрів в магнітних діелектриках $t = U$. Якщо для сусідніх іонів перекриваються одноразово зайняті орбіталі, обмін виявляється антиферомагнітним. Якщо ж перекриття зайнятих орбіталей дорівнює нулю, а перекриваються зайнята орбіталь з порожньою, то необхідно враховувати внутрішньоатомну обмінну взаємодію $J_H S_1 S_2$, яка призводить до слабшого феромагнітного суперобміну з обмінним інтегралом $J \sim (t^2 / U) J_H / U$ ($J_H \sim 0,5 - 1,0$ еВ $< U$). Згідно емпіричним правилам Гуденафа-Канаморі-Андерсона (ГКА) якщо на сусідніх центрах перекриваються наполовину заповнені орбіталі, то обмін виявляється антиферомагнітним і порівняно сильним; якщо перекриваються зайнята і порожня орбіталь, обмін є феромагнітним і більш слабким (щодо J_H / U , т. е. майже на порядок). Правила ГКА строго справедливі тільки в разі невироджених d - орбіталей, однак і при наявності орбітального виродження суперобмінний механізм знімає виродження, що призводить одночасно до впорядкування і спінів і орбіталей. Порівняння енергій чотирьох можливих конфігурацій показує, що з урахуванням внутріатомного обміну найбільш

вигідним виявляється впорядкування феромагнітне по спіну і антиферомагнітне щодо заповнення орбіталей. Для випадку дворазового виродження орбітальний стан можна характеризувати псевдоспіном $\tau = 1/2$. У разі орбіталей e_g , орбіталі $(z^2 - r^2)$ відповідне значення $\tau^z = 1/2$, а хвильової функції $(x^2 - y^2)$ відповідає $\tau^x = 1/2$.

При реально існуючому співвідношенні між інтегралами переходу в перовскітах, ефективний гамільтоніан H_{eff} виявляється сильно анізотропним за значеннями операторів псевдоспіна τ^{xi} , τ^{yi} , τ^{zi} , які відповідають різній орієнтації d - орбіталей різного типу на i -му вузлі решітки. Основному стану простий кубічної решітки іонів, що мають один електрон або дірку на дворазово виродженому e_g -рівні, відповідає структура, що складається з феромагнітних по спіну площин (001), причому в сусідніх площинах напрямки спінів протилежні. При малих величинах J / U в ab площині чергуються зайняті орбіталі $(x^2 - z^2)$ і $(y^2 - z^2)$. У напрямку осі з можливі дві еквівалентні структури з однаковою енергією: 1) над орбітальною $(x^2 - z^2)$ знаходиться така ж орбіталь, тобто реалізуються феромагнітні по псевдоспіну τ -ланцюжки; 2) над орбітальною $(x^2 - z^2)$ знаходиться $(y^2 - z^2)$ орбіталь, тобто по орбітальному стані реалізується двопідрешітчастий скошений антиферромагнетик. Зазначене заповнення орбіталей призводить до сильної АФ взаємодії по осі z і відносно слабкої феромагнітної взаємодії в площині (x, y) . Величина і навіть знак обмінного інтеграла J_{ij} в магнетиках з ЯТ іонами визначаються значенням кореляційної функції $\langle \tau_i \tau_j \rangle$. У цих же речовинах можливі і ефекти сильного впливу електрон-фононої (ЯТ) взаємодії на обмін, зокрема температурна залежність J_{ij} . При обліку електрон-фононої взаємодії в виродженій моделі Хаббарда виникає два ефекту: 1) до ефективної псевдоспінової взаємодії типу $\tau_i \tau_j$, що виникає за рахунок суперобміну, додається звичайна ЯТ взаємодія, 2) фононна взаємодія призводить до перенормування обмінних інтегралів. По суті, зазначені ефекти в ЯТ системах є близьким аналогом поляронних ефектів.

3.2. Спінове, орбітальне і зарядове впорядкування в допованих манганітах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Відомо, що властивості основного стану допованих манганітів $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$; $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) багато в чому визначаються конкуренцією між магнітним, орбітальним і зарядовим впорядкуванням. При нульовій і малій концентрації x домішки, e_g - орбіталі іонів Mn^{3+} гібридизуються з p -орбітальними кисню і беруть участь в кооперативному ян-теллерівському (ЯТ) спотворенні MnO_6 октаедрів. Це призводить до появи при досить низьких температурах кооперативного упорядкування e_g - орбіталей в базисній ab - площині. Зростання концентрації домішки супроводжується збільшенням концентрації p носіїв заряду (дірок), зміною зарядового стану марганцю, руйнуванням антиферромагнітного (АФ) стану і появою ферромагнітного (ФМ) упорядкування спінів при температурах нижче критичної температури Кюрі T_c . Різні експерименти вказують на існування в манганітах дуже багаті $T - x$ магнітної фазової діаграми з АФ, ФМ, металевими або діелектричними областями [123-130]. У більшості випадків ці фази мікроскопічно неоднорідні, особливо в областях з колосальним магнетоопором.

Для значень $0,2 < x < 0,5$ манганіти проявляють дальнодіюче ферромагнітне впорядкування в низькотемпературній фазі, яке супроводжується різким зменшенням опору ρ і "металевою" поведінкою залежності $\rho(T)$ при температурах нижче T_c . Прийнято описувати таку незвичайну поведінку зразків в рамках моделі подвійного обміну [131-133], згідно з якою кубічне кристалічне поле і зв'язок Хунда в манганітах настільки великі, що три електрона розташовуються на внутрішніх вироджених t_{2g} - орбітальних іонів Mn^{3+} з ефективним спіном $S_c = 3/2$, тоді як поведінка четвертого валентного електрона на зовнішніх e_g - орбітальних визначається багато в чому зв'язком Хунда з внутрішніми електронами на t_{2g} оболонці. Велика величина енергії зв'язку призводить до того, що ймовірність стрибків дірок в e_g - оболонці між двома сусідніми позиціями Mn сильно залежить від взаємної орієнтації ефективних

спінів на внутрішніх орбіталах: вона максимальна, якщо спіні t_{2g} електронів сусідніх іонів Mn паралельні один одному і мінімальна, якщо вони антипаралельні. У той же час стрибки дірок між сусідніми іонами Mn^{3+} і Mn^{4+} підвищують ймовірність паралельної орієнтації ефективних спінів S_c , що сприяє появі ФМ впорядкування і різкого падіння опору при температурах нижче T_c . Однак в такому спрощеному вигляді модель не описує багато експериментальних результатів, тому в ряді робіт було запропоновано враховувати також взаємодію носіїв заряду з коливаннями кристалічної решітки в рамках теорії поляронів [134,135], згідно з якою ізольована дірка в e_g -оболонці займає $3d(x^2 - y^2)$ або $3d(z^2 - r^2)$ орбіталь, розташовану всередині кисневого октаедра з ЯТ спотворенням, тобто є ян-теллерівським поляроном. У високотемпературній межі ансамбль поляронів можна розглядати як поляронну рідину, яка може трансформуватися з пониженням температури в впорядковану структуру ЯТ поляронів. Полярони в межі сильної (слабкої) електрон-фононної взаємодії названі поляронами малого (великого) радіусу. Полярони великого радіусу можуть порівняно легко переміщатися за зразком завдяки малій ефективній масі ($m^* \sim 2 - 4$), при цьому спотворення решітки охоплює велику область кристала. З іншого боку, полярони малого радіусу можуть рухатися по кристалу тільки тунелюванням, або за рахунок активованих теплом стрибків між локально спотвореними позиціями $Mn^{3+}O_6^{2-}$. При цьому спотворення решітки охоплює область від однієї до кількох постійних решітки. Для випадку проміжного електрон-решіткового зв'язку, який реалізується в допованих манганітах, очікується кросовер від режиму великих поляронів до малих [136]. У цьому режимі в зразку можуть співіснувати складні фази з присутністю в них проміжних поляронів з $m^* = 5 - 10$ і радіусом $\sim 5 \text{ \AA}$, а також сегрегація дірок в області з мандрівними поляронами великого радіусу і локалізованими малими поляронами. Є експериментальні докази упорядкування ЯТ поляронів в манганітах в страйпи і феромагнітні металеві області розміром близько 15 \AA .

3.3. Експериментальні результати та їх обговорення

Серія зразків $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ з концентрацією домішки $0 \leq x \leq 1.0$ і кроком $\Delta x = 0,1$ була отримана з високочистих окислів La_2O_3 , CaCO_3 і металевого електролітичного марганцю, взятих в стехіометричних співвідношеннях. Суміш розчиняли в розведеної (1 : 1) азотній кислоті. Отриманий розчин випарювали до сухого продукту, а потім прожарювали на повітрі при $500\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$, перетирали в ступці і повторно прокалювали при $900\text{ }^\circ\text{C}$ з метою остаточного видалення продуктів розпаду солей. За рентгенівськими даними ці операції ще не призводять до формування кристалічної структури манганітів, але вони дозволяють домогтися гомогенного розподілу компонентів. Тому отримані порошки пресували в брикети діаметром 15 мм і піддавали додатковій термообробці в три етапи при температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1100\text{ }^\circ\text{C}$ і $1150\text{ }^\circ\text{C}$ тривалістю 10 год. Синтезований порошок пресували під тиском 10 кбар в диски діаметром 6 мм, товщиною 1,5 мм і спікали на повітрі при температурі $1150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 год. з наступним зниженням температури зі швидкістю 60 град./год. Отримані таблетки являли собою однофазну по рентгенівським даним кераміку. Метод дифракції рентгенівських променів використовувався в даній роботі для контролю гомогенності зразків, а також для встановлення особливостей в змінах параметрів решітки, викликаних змінами стехіометрії зразків. Рентгенографічні дослідження проводилися при 300 К на дифрактометрі ДРОН-1,5 у випромінюванні $\text{NiK}_{\alpha_1+\alpha_2}$. Визначення параметрів a , b і c кристалічної решітки вироблялося по становищу та характеру розщеплення рефлекса (321) псевдокубічної решітки перовскита ($a_p \approx 3,9\text{ \AA}$). Вимірювання магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ проводилися резонансним методом в відносних одиницях на частоті $f \cong 1\text{ МГц}$ щодо змін частоти навантаженого зразком коливального контуру автодинного генератора в інтервалі температур 77 - 300 К в магнітному полі $h \approx 0,1\text{ Е}$. Критичні температури феромагнітного (T_c) і

антиферромагнітного (T_N) магнітних фазових переходів визначалися по точці перегину і максимуму кривих $\chi(T)$ відповідно.

У даній роботі було встановлено, що кристалічна структура $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ з'єднань змінюється з ростом концентрації x домішки Ca від псевдотетрагональної фази T ($0 \leq x \leq 0,1$) з параметрами решітки $a = b > c / \sqrt{2}$ до псевдокубичних фаз K' ($0,1 \leq x \leq 0,3$) і K ($0,3 \leq x \leq 1,0$) із середньою постійною решітки $a(x)$ елементарної ячейки типу перовскіту. Ці три структурні фази відповідають двом орторомбічним J ($0 \leq x \leq 0,1$), O ($0,1 \leq x \leq 0,3$) і однієї ромбоєдричної R ($x \geq 0,3$) фазам, виявленим раніше в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [136], кожна з яких характеризується різним типом малих спотворень базисної структури перовскіту. Локальні спотворення скомпоновані з трічі вироджених обертальних мод (Φ_x, Φ_y, Φ_z) і двічі вироджених ЯТ-активних мод (Q_2, Q_3).

Відповідно до результатів даної роботи (рис. 3.1), початкове з'єднання $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ має відносно мале тетрагональне ян-теллерівське спотворення $(c/\sqrt{2}:a - 1) < 0$ елементарної ячейки з параметрами кристалічної решітки $a = b \cong 5,55 \text{ \AA}$ і $c / \sqrt{2} \cong 5,50 \text{ \AA}$, яке відповідає слабкому стиску елементарної комірки уздовж c -осі. Абсолютна величина кооперативного ян-теллерівського спотворення $|(c/\sqrt{2} : a - 1)| \cong 0,01$ значно менше ніж спостерігається зазвичай в LaMnO_3 . Тетрагональне спотворення решітки зникає поблизу малої концентрації домішки Ca $x \cong 0,1$ що не характерно для бездефектної системи $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Ці результати свідчать про те, що зразки, дослідженої в даній роботі системи $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ з малим рівнем допущення, нестехіометричні через наявність вакансій лантану і марганцю. Для $x > 0,1$, постійна псевдокубичної решітки $a(x)$ лінійно зменшується з ростом x , але має різний нахил прямих ліній в фазах K' і K з різким зломом поблизу $x \cong 0,3$.

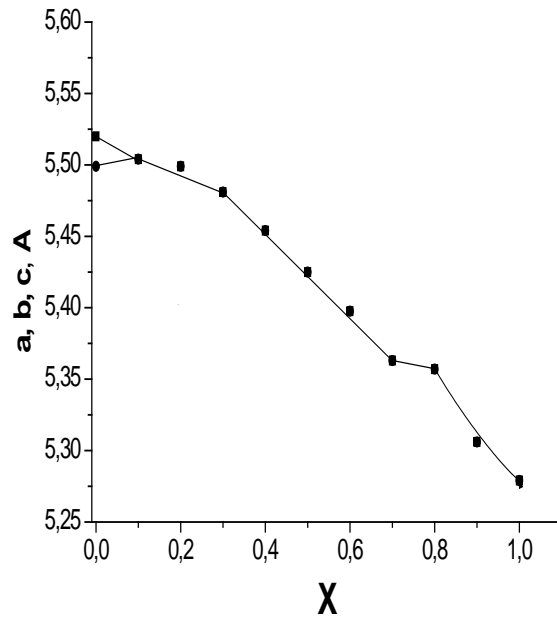


Рис.3.1. Залежність параметрів кристалічної решітки a , b і $c / \sqrt{2}$ в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ від концентрації x домішки Ca при 300 К.

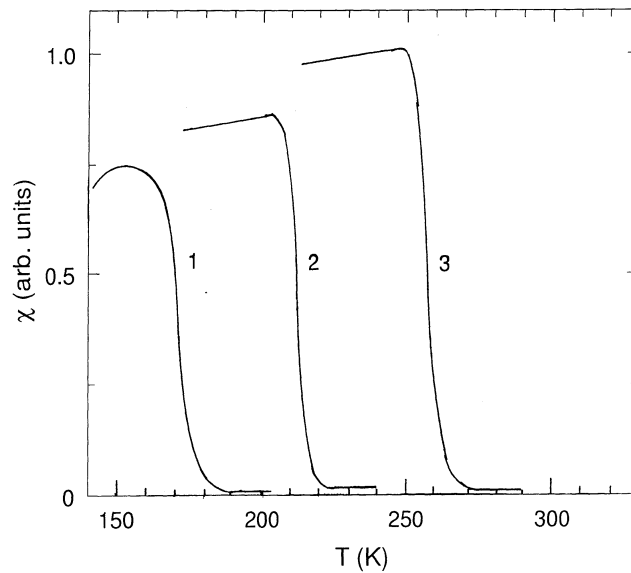


Рис. 3. 2. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi'_{ac}(T, x)$ в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в високочастотному полі $h \approx 0, 1$ Е: 1 $x = 0$; 2 $x = 0,2$; 3 $x = 0,3$.

Передбачається, що при 300 К в фазі K' домінують розвпорядковані локальні ян-теллерівські 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 псевдокубічній фазі K виявлена аномалія концентраційної залежності параметра решітки a (x) у вигляді вузького плато поблизу критичної позначки $x = 3/4$, відповідного згідно з літературними даними утворенню суперструктури зарядів в $La_{1-x}Ca_x MnO_3$ з'єднаннях.

Згідно з результатами дослідження температурних залежностей χ_{ac} магнітної сприйнятливості (рис. 3.2), фазовий перехід з високотемпературної парамагнітної фази в низькотемпературну феромагнітну фазу істотно відрізняється в зразках $La_{1-x}Ca_x MnO_3$, синтезованих в режимах оптимального і слабкого допування. При оптимальному допуванні температурна залежність $\chi_{ac}(T)$ поблизу критичної температури Кюрі - Вейсса $T_c(x)$ відповідає звичайному фазовому переходу в феромагнітний стан в слабкому магнітному полі для відносно вузького інтервалу домішки Ca $0,2 \leq x \leq 0,4$ в зразках з металевою провідністю в низькотемпературній фазі, який прийнято описувати в рамках моделі подвійної обмінної взаємодії зарахунок стрибків дірок між локалізованими спінами іонів Mn^{3+} і Mn^{4+} . Фазовий перехід парамагнетик - феромагнетик в режимі оптимального допування супроводжується звичайним різким збільшенням сприйнятливості поблизу критичної температури T_c 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 нами не було виявлено. У режимі слабкого допування з'єднання $La_{1-x}Ca_x MnO_3$ ($0 \leq x \leq 0,1$) зберігають властивості ізолятора при всіх температурах, тоді як магнітна структура в

низькотемпературній фазі може бути феромагнітною, антиферомагнітною або змішаною в залежності від ступеня нестехіометрії зразків. У наших зразках в режимі слабкого допування реалізовувался феромагнітний стан з критичною температурою $T_c \div (170-180 \text{ K})$ слабо залежної від концентрації домішки Ca, поблизу якої магнітна сприйнятливості різко зростала від нуля до максимальної величини (рис. 3.2). Це підтверджує нестехіометрію зразків з $x < 0.1$. Однак при температурах трохи нижче T_c поведінка дійсної компоненти магнітної сприйнятливості в слабкому магнітному полі 0,1 Е сильно відрізняється від залежності характерної для звичайного феромагнетика: замість лінійного зменшення $\chi_{ac}(T)$ з пониженням температури ми спостерігали формування широкого максимуму сприйнятливості, характерного для переходу в стан спінового скла з температурою "замерзання" спінів $T_f \cong 154 \text{ K}$. 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 зразках з малою кількістю дірок, що руйнують антиферомагнітне впорядкування спінів, видається цілком можливим. Згідно [137], $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$) має діелектричний ФМ основний стан. Перехід в металічний ФМ стан відбувається при критичній концентрації $x_c \sim 0.22$. У цьому ж інтервалі концентрацій Ca має місце електронний фазовий перехід від стану з орбітальним порядком (O') до орбітально-неупорядкованого стану (O^*). Автор вважає, що причиною існування незвичайного діелектричного ФМ стану при $x < x_c$ є баланс локалізації дірок завдяки ЯТ- ефекту і подвійного ФМ обміну між іонами Mn^{3+} і Mn^{4+} .

Отримана концентраційна залежність критичної температури $T_c(x)$ фазового переходу парамагнетик-феромагнетик в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ окислах марганцю добре узгоджується з літературними даними [126]. У слабо легуваних зразках ($x \leq x_{dm} \approx 0.12$) температура переходу ($T_c \div 170 - 180 \text{ K}$) мало залежить від концентрації допованих дірок, при цьому зразки в низькотемпературній фазі

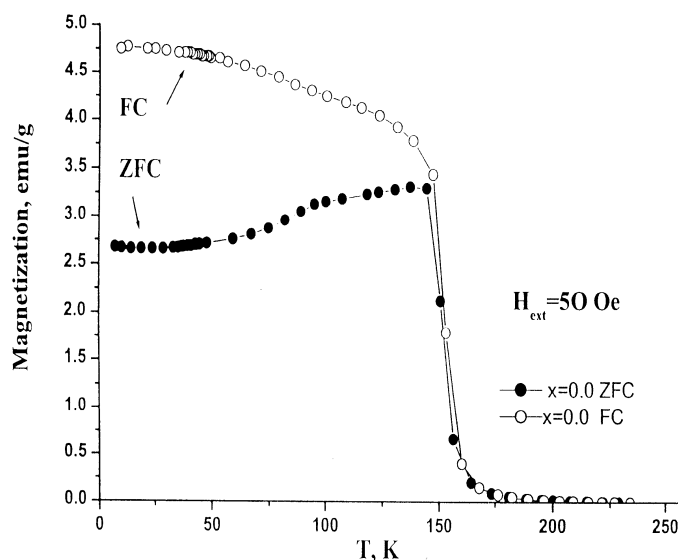


Рис. 3.3. Температурні залежності ZFC- і FC- намагніченості $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ в δc вимірювальному магнітному полі $H_{\text{ext}} = 50 \text{ E}$.

Рис. 3.4. Польова залежність δc намагніченості $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ при температурі 4,2 К, отримана при змінах нпяржённості поля H в інтервалі $\pm 12 \text{ кЕ}$.

зберігають властивості ізолятора. У той же час, в металевих зразках, отриманих в режимі близькому до оптимального ($x \geq x_{dm} \approx 0.12$) 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 $T_c(x)$ поблизу $x \approx 0,4$ можна пояснити в рамках теорії подвійної обмінної взаємодії між локалізованими спінами марганцю з урахуванням сильної електрон-фононної взаємодії носіїв заряду з решіткою.

Великий інтерес представляють результати проведеного в даній роботі дослідження температурної залежності високочастотної сприйнятливості $\chi'(T)$ в сполучі $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$, в якому в низькотемпературній фазі виникає стан з колективним зарядовим впорядкуванням [138-141]. У вузькому інтервалі концентрацій домішки поблизу $x = 0,5$ 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+} шикуються регулярно в базисній ab - площині, тоді як іони Mn^{3+} вишиковуються 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. Згідно з моделями страйпів в манганітах, при $x = 1/2$, $2/3$ і $3/4$ виникає просторова модуляція заряду з періодами кратними параметру решітки a . Вважається, що стабільні тільки періодичні надструктури з цілочисельними періодами модуляції.

При концентрації домішки поблизу $x = 0,5$ в манганітах існує метастабільна АФМ 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 (ХЗГ). У цій нестійкій фазі існує сильна конкуренція між непровідним антиферромагнетик-ізолятор страйп-подібним основним станом і ферромагнетик-метал станом, якою можна керувати зовнішніми впливами. Фазові переходи з зарядовим і орбітальним упорядкуванням спостерігалися в монокристалах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ багатьма дослідниками для концентрацій домішки поблизу $x = 0,5$ [138-141].

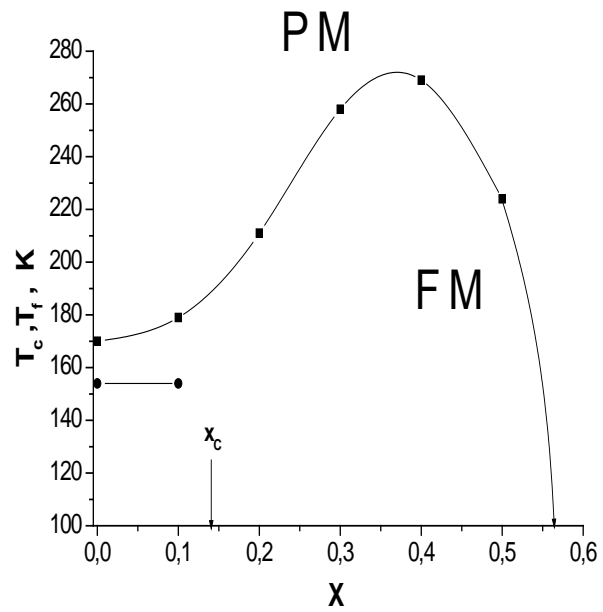


Рис.3.5. Залежності температур фазових переходів в феромагнітний стан $T_c(x)$ і спін-скляний стан $T_f(x)$ від концентрації кальцію.

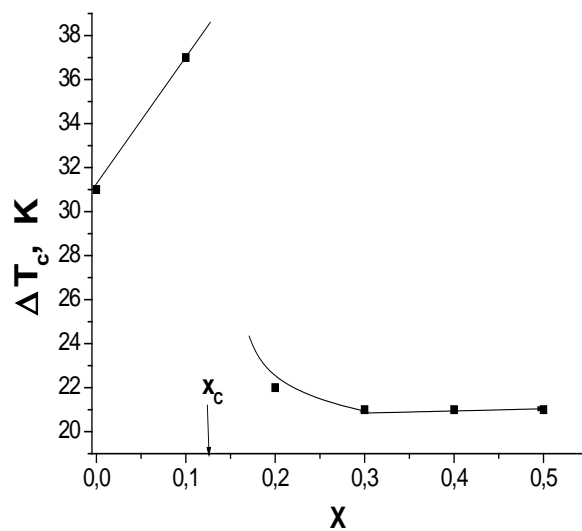


Рис. 3.6. Стрибок залежності ширини переходу в металевий феромагнітний стан від концентрації Са поблизу $x_c = x_{dm} \approx 0.12$.

Рис. 3.7. Залежність максимальної величини високочастотної магнітної сприйнятливості $\chi'_{ac}(T, x)$ в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ від концентрації x домішки Ca.

Рис. 3.8. Температурний гістерезис високочастотної магнітної сприйнятливості $\chi'_{ac}(T, x)$ в $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ в поле $h \approx 0.1$ Е.

Зарядове впорядкування спостерігалось в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ і при більш високому рівні допування для певних концентрацій домішки $x = 1/2, 2/3, 3/4$.

У наших експериментах перехід в стан з зарядовим впорядкуванням в зразку $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ проявлявся в аномальній поведінці магнітної сприйнятливості $\chi'(T)$ в низькотемпературній фазі (рис. 3.8.). При охолодженні ми спостерігали спочатку "розмазаний" перехід в феромагнітний стан з $T_c \cong 224$ К, який при більш низьких температурах змінюється на перехід в АФМ стан у вигляді піку $\chi'(T)$ поблизу $T_N \cong 155$ К, з подальшим різким падінням магнітної сприйнятливості до величини близької до нуля. При нагріванні пік $\chi'(T)$ спостерігався при більш високій критичній температурі $T_N \cong 218$ К. Таким чином, перехід в АФМ стан з зарядовим впорядкуванням в зразках $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ з $x = 0,5$ є фазовим переходом першого роду.

Відомо, що початкове з'єднання LaMnO_3 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. Як видно з рис. 3.2, змішаний стан існує в зразках які містять при 300 К T -фазу з кооперативним ян-теллерівським спотворенням кристалічної решітки ($x \leq 0,1$), яке стабілізує АФМ впорядкування спінів. Согласно [142] при наявності колективного ЯТ спотворення поляризація орбіталей чисто $(3x^2 - r^2) / (3y^2 - r^2)$, при цьому в зразку стабілізується A - тип антиферомагнітної взаємодії. Така структура орбіталей і спінів характерна для Mn^{3+} оксиду LaMnO_3 типу перовскіту, який має властивості ізолятора і проявляє властивості A - типу антиферомагнетика. У ab - площині e_g - орбіталі поляризовані в $(3x^2 - r^2) / (3y^2 - r^2)$ орбіталі що чергуються, це супроводжується наявністю кооперативного ЯТ спотворення. Найбільший інтерес викликає виявлена нами аномалія в концентраційних залежностях $T_c(x)$, $\chi_{max}(x)$ і $\Delta T_c(x)$ поблизу критичної концентрації домішки Ca $x = x_c \equiv x_{dm} \approx 0.12$, відповідної концентраційному фазовому переходу від упорядкованого розподілу ян-теллерівських спотворень решітки до

розупорядкованого стану і відповідно до фазового переходу діелектрик-метал. Цей перехід супроводжується різкими змінами 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. Ми встановили появу ряду нових особливостей магнітних властивостей досліджених зразків для концентрацій домішки $x \geq x_c \equiv x_{dm} \approx 0.12$: зникнення ознак антиферомагнітного впорядкування спінів в низькотемпературній фазі, різке збільшення похідної $\partial T_c / \partial x$ (рис. 3.5), мінімум магнітної сприйнятливості $\chi'_{max}(x)$ (рис. 3.7) поблизу $x_c \equiv x_{dm} \approx 0.12$, різке зменшення (стрибок) ширини $\Delta T_c(x)$ (рис. 3.6) фазового переходу з парамагнітного в феромагнітний стан.

Без ЯТ спотворення як феромагнітний, так і *A*- типу антиферомагнітний стан супроводжуються $(3x^2 - r^2) / (3y^2 - r^2)$ поляризацією орбіталей зі значною домішкою $(3z^2 - r^2)$. У цьому випадку енергія ФМ стану виявляється менше ніж АФМ, так як феромагнітний зв'язок між спінами виявляється сильнішим не тільки всередині *ab*- площин, а й між площинами завдяки виниклій під час відсутності КЕЯТ поляризації орбіталей іонів Mn^{3+} . Якщо подавити ЯТ спотворення, то повинен бути перехід від *A*- типу антиферомагнетика до феромагнетика. Як показано в [143], фазовий перехід від *A*- типу антиферомагнетика до феромагнетика очікується для відносини $(pd\sigma)_s / (pd\sigma)_l \approx 1,4$, де $(pd\sigma)_s$ і $(pd\sigma)_l$ - інтеграли перенесення для короткого і довгого Mn - O зв'язків відповідно. Подавлення КЕЯТ в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ допованими дірками призводить до феромагнетизму зразків. Ширина енергетичної щілини для феромагнітного стану менше ніж для АФМ, вона зменшується з ростом допування і звертається в нуль при зникненні КЕЯТ. Це говорить про те, що металізація $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ викликана змінами спінової і орбітальної поляризації індукованої допінгом дірок.

Раніше в режимі слабкого допування поблизу $x_c = 0.125$ було виявлено існування в манганітах феромагнітного діелектричного стану, що суперечить моделі подвійного обміну. Електроопір монокристалів $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для $x \approx 0,12$

спочатку зменшується при температурах нижче T_c , але при подальшому зниженні температури різко зростає. Згідно з результатами дослідження розсіювання нейтронів, зростання опору в цих з'єднаннях при температурах нижче T_c викликано появою дальнодіючого поляронного впорядкування. Однак в роботі [142] методом дифракції нейтронів не було виявлено колективне зарядове впорядкування в монокристалах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для $x = 0.12$, тому було висловлено припущення, що низькотемпературна аномалія опору викликана орбітальним упорядкуванням. У той же час результати дослідження температурних залежностей теплоємності, опору і намагніченості монокристалів $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ для $x = 0,125$ вказує на те, що низькотемпературний упорядкований стан зарядів стабілізується прикладенням сильного зовнішнього магнітного поля [144], що пояснюється авторами взаємодією ефекту Яна-Теллера, магнетизму і зарядового впорядкування. Виявлені нами аномалії магнітних властивостей вбізі фазового переходу парамагнетик-феромагнетик в зразках з $x \approx 0,125$ свідчать про можливість появи локального динамічного орбітального (зарядового) упорядкування при температурах поблизу T_c в $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ з'єднаннях.

У слабодопованих з'єднаннях $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x < 0,2$) також існує низькотемпературний феромагнітний діелектричний стан аналогічний розглянутому вище. Дослідження дифузного розсіяння нейтронів в монокристалах з домішкою Ca $x = 0,15; 0,20; 0,25; 0,30$ дозволило встановити існування в них парних полярон-поляронних кореляцій, відповідних короткодіючому упорядкуванню зарядів, яке сильно впливає на транспортні властивості. Довжина когерентності кореляцій поляронів в монокристалах з діелектричними властивостями ($x = 0,15$ і $0,20$) рівна 12 \AA при 300 K практично не змінювалася з пониженням температури. У той же час довжина когерентності в зразках з металевими властивостями ($x = 0,25$ і $0,30$) істотно зростає зі зниженням температури від значення $\sim 13 \text{ \AA}$ при 300 K до 28 \AA при температурах трохи вище T_c . Таким чином, згідно [145] в зразках з малою домішкою Ca ($x = 0,15$ і $0,20$) відсутні ознаки розвитку дальнодіючого

поляронного або зарядового упорядкування зі зниженням температури. Діелектричні властивості зразків з малим рівнем допування, мабуть, викликані формуванням в низькотемпературній фазі разупорядкованого (скляного) стану поляронів, викликаного фрустрацією АФМ впорядкування спінів, характерного для LaMnO_3 з кооперативним ЯТ спотворенням MnO_6 октаедрів. Існує ряд експериментальних результатів, які свідчать про нестійкість орбітального стану e_g -електронів в низькотемпературних фазах слабодопованих манганітів, однак для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ з'єднань в даний час відсутня ясність у розумінні природи цієї нестійкості.

Таким чином, виявлене нами розшарування слабодопованих зразків $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ на феромагнітну, антиферомагнітну і спін-скляну мікрофази тісно пов'язане з існуванням в низькотемпературній фазі мікрообластей з різним ступенем фрустрації АФМ впорядкування спінів характерного для LaMnO_3 з кооперативним ЯТ спотворенням MnO_6 октаедрів. Поява в зразках ознак кластерів з магнітними властивостями подібними властивостям спінового скла, мабуть, викликано формуванням разупорядкованого (скляного) стану d -орбіталей іонів Mn^{3+} . У температурних залежностях $\chi'_{ac}(T)$ і $M(T)$ не було виявлено будь-яких ознак появи в низькотемпературній фазі $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ з'єднань феромагнітного упорядкування орбіталей [146].

Виявлені нами відмінності фазового переходу в феромагнітний стан в зразках, синтезованих в режимі слабого і оптимального допування можна пояснити вирівнюванням рельєфу локального адіабатичного потенціалу ЯТ іонів Mn^{3+} , індукованого зникненням кооперативного ефекту Яна-Теллера. При цьому в основний стан e_g -електронів домішується $(3z^2 - r^2)$ орбітальний стан, за рахунок чого відбувається перехід від квазідвовимірного феромагнетизму до тривимірного, що супроводжується різкою зміною характерних властивостей переходу в феромагнітний стан.

3.4. Висновки до розділу 3

В системі допованих кальцієм манганітів $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) методами рентгеноструктурного аналізу, ас магнітної сприйнятливості і dc намагніченості були досліджені структурні, електронні та магнітні фазові перетворення в широкому інтервалі температур.

1. Зразки системи $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ з низьким рівнем допування $x \leq 0.1$ нестехіометричні внаслідок наявності дефектів кристалічної структури у вигляді вакансій іонів лантану і марганцю. Відповідно до результатів даної роботи, початкове з'єднання $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ має відносно мале тетрагональне ян-теллерівське спотворення $(c/\sqrt{2} : a - 1) < 0$ елементарної комірки з параметрами кристалічної решітки $a = b \cong 5,55 \text{ \AA}$ і $c/\sqrt{2} \cong 5,50 \text{ \AA}$, яке відповідає слабкому стиску елементарної комірки уздовж c -осі. Абсолютна величина кооперативного ян-теллерівського спотворення $|(c/\sqrt{2} : a - 1)| \cong 0,01$ значно менше ніж спостерігається зазвичай в LaMnO_3 . Тетрагональне спотворення решітки зникає поблизу малої концентрації домішки Ca $x \cong 0,1$ що не характерно для бездефектної системи $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Ці результати свідчать про те, що зразки, дослідженої в даній роботі системи $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ з малим рівнем допування, нестехіометричні через наявність вакансій лантану і марганцю. Для $x > 0.1$, постійна псевдокубічної решітки $a(x)$ лінійно зменшується з ростом x , але має різний нахил прямих ліній в фазах K' і K з різким зломом поблизу $x \cong 0,3$.

2. Встановлено, що кооперативне ЯТ спотворення кристалічної решітки $|(c/\sqrt{2} / a - 1)| \cong 0,01$ для $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0$) лінійно зменшується з ростом x до нуля поблизу критичної концентрації $x_c \cong 0,12$; в інтервалі концентрацій домішки $0,1 \leq x \leq 0,3$ домінують локальні неупорядковані ЯТ спотворення кисневих октаедрів MnO_6 ; при $x \geq 0,3$ обсяг псевдокубічної елементарної комірки лінійно зменшується з ростом концентрації домішки Ca внаслідок

переходу частини іонів Mn^{3+} в іони чотирьохвалентного марганцю, що мають значно менший радіус.

3. Виявлене розшарування слабодопованих зразків $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ на феромагнітну, антиферомагнітну і спін-скляну мікрофази що тісно пов'язане з існуванням в низькотемпературній фазі областей з різним ступенем фрустрації АФМ впорядкування спінів, характерного для бездефектного $LaMnO_3$ з кооперативним ЯТ спотворенням MnO_6 октаедрів. У режимі слабого допування $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ при температурах трохи нижче T_c поведінка дійсної компоненти магнітної сприйнятливості в слабкому магнітному полі $0,1 E$ сильно відрізняється від залежності характерною для звичайного феромагнетика: замість лінійного зменшення $\chi'_{ac}(T)$ з пониженням температури спостерігалось формування широкого максимуму сприйнятливості, характерного для переходу в стан спінового скла з температурою "замерзання" спінів $T_f \cong 154 K$.

4. Температурна залежність $M(T)$ намагніченості початкового зразка с $x = 0$, отримана в ZFC-режимі вимірювань, істотно відрізняється від кривої намагніченості в FC-режимі, що пояснюється його неоднорідністю. З ростом x відбувається збільшення ширини фазового переходу з парамагнітного в діелектричний ФМ стан для значень $x < 0.1$. Фазовий перехід першого роду з діелектричного ФМ стану в металевий ФМ стан поблизу електронного фазового переходу діелектрик - метал для $x = x_c \equiv x_{dm} \approx 0.12$ супроводжується різким падінням (стрибком) ширини магнітного фазового переходу з ПМ в ФМ стан.

5. У слабо легованих зразках температура переходу $T_c \div 170 - 180 K$ слабо залежить від концентрації допованих дірок, при цьому зразки в низькотемпературній фазі зберігають властивості ізолятора. У той же час, в зразках отриманих в режимі близькому до оптимального спостерігається швидке збільшення $T_c(x)$ з ростом концентрації Са аж до максимального значення $270 K$ для $x \leq 0,4$. Подальше збільшення концентрації домішки призводить до різкого падіння $T_c(x)$, яке супроводжується зникненням ознак магнетизму в зразку з $x = 0,6$. Наявність максимуму $T_c(x)$ поблизу $x \approx 0.4$ можна пояснити в рамках теорії подвійної обмінної взаємодії між локалізованими

спінами марганцю з урахуванням сильної електрон-фононої взаємодії носіїв заряду з решіткою.

6. Виявлена аномалія в концентраційних залежностях $T_c(x)$, $\chi_{max}(x)$ і $\Delta T_c(x)$ поблизу критичної концентрації домішки Са $x = x_c \equiv x_{dm} \approx 0.12$, відповідної концентраційному фазовому переходу від упорядкованого розподілу ян - теллерівських спотворень решітки до розвпорядкованого стану і відповідно до фазового переходу діелектрик - метал. Ці відмінності фазового переходу в феромагнітний стан в зразках, синтезованих в режимі слабкого і оптимального допування можна пояснити вирівнюванням рельєфу локального адіабатичного потенціалу ЯТ іонів Mn^{3+} , індукованого зникненням кооперативного ефекту Яна-Теллера. При цьому в основний стан e_g - електронів домішується $(3z^2 - r^2)$ орбітальний стан за рахунок чого відбувається перехід від квазідвовимірного феромагнетизму до тривимірного, що супроводжується різкою зміною характерних властивостей переходу в феромагнітний стан.

7. Показано, що метастабільний стан з зарядовим впорядкуванням типу хвилі зарядової густини існує в низькотемпературній фазі $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ в дуже вузькому інтервалі концентрацій домішки Са поблизу $x = 0,5$. Фазовий перехід в цей стан є фазовим переходом першого роду і супроводжується гігантським температурним гістерезисом високочастотної магнітної сприйнятливості зразків. У цій нестійкій фазі існує сильна конкуренція між непровідним антиферромагнетик-ізолятор страйп-подібним основним станом і феромагнетик-метал станом, якою можна керувати зовнішніми впливами. У даній роботі перехід в стан з зарядовим впорядкуванням в зразку $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ проявлявся 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 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 $\chi'(T)$ спостерігався при більш високій критичній температурі $T_N \cong 218$ К.

РОЗДІЛ 4.

ФОРМУВАННЯ І РУЙНУВАННЯ ПЕРІОДИЧНИХ КВАЗІДВОВИМІРНИХ АНТИФЕРОМАГНІТНИХ СТРУКТУР В СИСТЕМАХ МАНГАНІТІВ $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; 0 \leq y \leq 1.0$)

4.1 Фазові перетворення в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) манганітах. Еволюція скошеного стану спінів марганцю

У ряді робіт [147-149] були досліджені структурні і магнітні фазові перетворення в системі самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\delta \approx 0.1$, $0 \leq y \leq 1$) в інтервалі температур 4.2 - 300 К методами дифракції рентгенівських променів і вимірювань температурних і польових залежностей dc намагніченості. Заміщення іонів La^{3+} ($r_{\text{La}} \approx 1.216 \text{ \AA}$) іонами меншого радіуса Pr^{3+} ($r_{\text{Pr}} \approx 1.179 \text{ \AA}$) призводить до виникнення кількох структурних, електронних і магнітних фазових перетворень, які пояснюються в роботах в рамках загальноприйнятих моделей фазових переходів в допованих манганітах. Було показано, що домінуючим фактором, що визначає структурні, електронні та магнітні перетворення в дослідженій системі, є конкуренція обертань кисневих MnO_6 октаедрів і їх деформацій ян-теллерівськими (ЯТ) спотвореннями. Наявність незвичайних сингулярностей у вигляді піків і вигинів концентраційних залежностей магнітних і структурних властивостей в псевдокубічній O^* -фазі чітко вказує на існування в низькотемпературній феромагнітної фази $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ 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.

Було встановлено, що при 300 К кристалічна структура системи $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ змінюється зі зростанням y від ромбоєдричної $R3c$ фази

R ($0 \leq y < 0,1$) з постійною решітки $a_R = 5,482 \text{ \AA}$ і кутом $\alpha = 60,54^\circ$ ($a_H = 5,531 \text{ \AA}$, $c_H / \sqrt{6} = 5,470 \text{ \AA}$) для $y = 0$ до $Pbnm$ орторомбічної (псевдокубічної) фази O^* для $0,1 \leq y \leq 0,7$ з параметрами решітки $c / \sqrt{2} \approx a \approx b \equiv a^*$, де a^* - усереднений параметр псевдокубічної фази (рис. 4.1). $R3c - Pbnm$ структурний фазовий перехід і його вплив на магнітні та електронні властивості $R_{1-x}A_xMnO_3$ манганітів був досліджений раніше в [150]. Було знайдено, що цей перехід здійснюється поблизу критичної позначки фактора толерантності $f_{tol} \approx 0.92$, якому відповідає критична величина середнього іонного радіуса А-катіона $\langle r_A \rangle_c \approx 1.21 \text{ \AA}$. Електронні та магнітні властивості зразків $R_{1-x}A_xMnO_3$ з $f_{tol} < 0.92$ виявилися дуже чутливі до змін структури, тоді як зразки з $f_{tol} > 0.92$ такою чутливістю не мали. Як видно з рис. 4.1, перехід з ромбоєдричної фази $R3c$ в орторомбічну $Pbnm$ фазу при 300 К в дослідженою в даній роботі системі $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$ відбувається поблизу критичної позначки $\langle r_A \rangle_{cl} \approx 1.216 \text{ \AA}$ ($y_{cl} \approx 0.1$), що добре узгоджується з результатами роботи [150]. Тому, можна очікувати в зразках з $y > 0.1$ сильний вплив спотворень кристалічної решітки на електронні та магнітні властивості системи $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$. Пояснення $R3c - Pbnm$ зміни симетрії кристалічної решітки полягає в тому, що висока симетрія MnO_6 кисневих октаєдрів в ромбоєдричній $R3c$ фазі з однаковою довжиною Mn - O зв'язків перешкоджає розвитку колективних ЯТ мод кристалічної решітки, що мають тетрагональну або орторомбічну симетрію, які характерні для решітки з $Pbnm$ симетрією. Ромбоєдрична симетрія не розщеплює e_g орбітальне виродження, тому в R фазі можуть існувати тільки локальні ЯТ спотворення кристалічної решітки (локальні ЯТ моди). Згідно рис. 4.1, структурний фазовий перехід $R3c - O^*$ поблизу $\langle r_A \rangle_{cl} \approx 1.216 \text{ \AA}$ не приводить до появи колективних статичних ЯТ спотворень в $La_{1-y}Pr_yMnO_{3+\delta}$, що свідчить про слабку взаємодію між існуючими в псевдокубічній фазі ЯТ локальними модами.

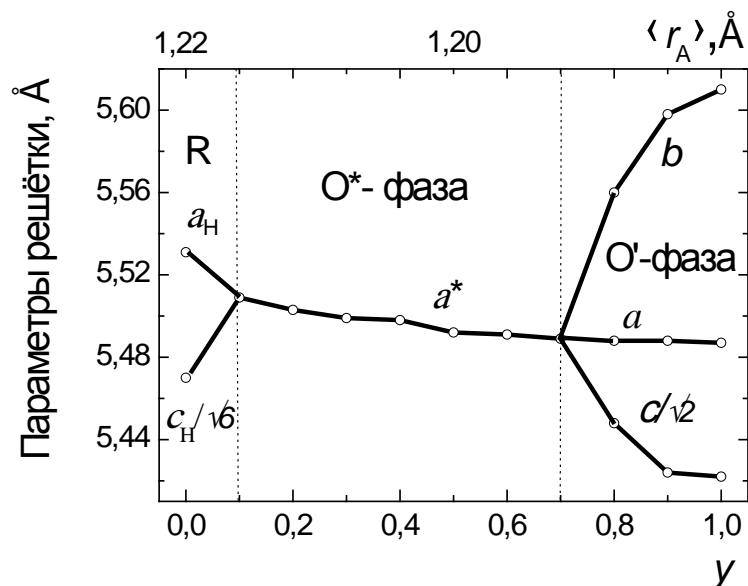


Рис.4.1. Концентраційна залежність параметрів кристалічної решітки системи $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) манганітів в ромбоєдричній R , псевдокубічній O^* і орторомбічній O' фазах при 300 К.

При подальшому зростанні y при критичній концентрації $\text{Pr } y_{c2} \approx 0.7$ ($\langle r_A \rangle_{c2} \approx 1.192 \text{ \AA}$) відбувається перехід в орторомбічну фазу O' ($c/\sqrt{2} < a < b$) со статичним (колективним) ян-теллерівським спотворенням кристалічної решітки. З ростом y в інтервалі концентрацій $0.7 \leq y \leq 1.0$ відбувається зростання статичного ЯТ спотворення решітки, яке супроводжується монотонним зростанням параметра b до значення 5.61 \AA при $y = 1$ і відповідно зменшенням параметра $c/\sqrt{2}$ до 5.422 \AA . У той же час параметр a згідно рис. 4.1 слабо змінюється з ростом y . Таким чином, в O' -фазі в міру зменшення $\langle r_A \rangle$ кристалічна решітка безперервно розтягується вздовж b -осі і відповідно стискається вздовж c -осі внаслідок статичного ян-теллерівського спотворення решітки. Цікавим є, що в стехіометричному з'єднанні LaMnO_3 статичне ЯТ спотворення решітки значно перевершує ЯТ спотворення решітки, дослідженого в даній роботі кінцевого зразка $\text{PrMnO}_{3+\delta}$. Відсутність в дослідженому в даній роботі зразку $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ сильного ромбічного спотворення елементарної комірки, характерного для стехіометричного LaMnO_3 при 300 К, і досить висока температура переходу в феромагнітний стан $T_c = 155 \text{ К}$ свідчать

про наявність відхилення цього початкового зразка і відповідно всієї дослідженої системи від стехіометрії, пов'язаного зі значним надлишком кисню $\delta \approx 0,1$ в зразках внаслідок утворення вакансій La і Mn. При 300 К початкова сполука $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ має ромбоєдричну кристалічну структуру $R3c$ і розташована поблизу межі між ромбоєдричною R і орторомбічною O^* фазами, що є наслідком самодопування дослідженої системи зразків з рівнем $\delta \approx 0.1$ [151]. Слід зазначити, що раніше в самодопованому з'єднанні $\text{LaMnO}_{3.1}$ з близьким рівнем порушення стехіометрії також була виявлена ромбоєдрична структура з подібними параметрами $a_R = 5,476 \text{ \AA}$ і кутом $\alpha = 60,58^\circ$ при кімнатній температурі, що трохи перевищує параметри фази R ($a_R = 5,434 \text{ \AA}$, $\alpha = 60,44^\circ$) в допованому з'єднанні $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ з яскраво вираженими металевими ФМ (ферромагнітними) властивостями в основному стані. У зразках з таким рівнем самодопування концентрація дірок $x \approx 0.2$, що відповідає металевому ферромагнітному основному стану зразка з $y = 0$ і свідчить про близькість дослідженою в даній роботі системи зразків $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ до концентраційного фазового переходу метал - діелектрик, добре вивченого раніше в допованих манганітах $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$.

Знайдена в роботах [148, 149] при 300 К еволюція кристалічної структури в системі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при зменшенні $\langle r_A \rangle$ викликана конкуренцією GdFeO_3 -типу обертань і ян-теллерівських спотворень MnO_6 кисневих октаедрів. Для псевдокубічної фази O^* характерно невпорядковане розташування локальних ян-теллерівських спотворень кисневих $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6^{2-}$ октаедрів, взаємодія між якими посилюється в міру стиснення решітки, індукованого GdFeO_3 обертанням MnO_6 октаедрів навколо $[010]$ -осі у міру зменшення $\langle r_A \rangle$. Для концентрацій Pr вище критичної величини $y_{c2} \approx 0,7$ спостерігається поява і зростання колективного впорядкування ян-теллерівських спотворень решітки, що відповідає структурному фазовому переходу типу безлад - порядок. Як показано на рис. 4.1, має місце безперервний концентраційний перехід другого роду від псевдокубічної фази O^* до орторомбічної $Pbnt$ фази O' с параметрами решітки

$c/\sqrt{2} < a < b$. Таким чином, зменшення середнього радіусу в позиції La в системі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ в інтервалі $1.18 < \langle r_A \rangle < 1.22 \text{ \AA}$ призводить при 300 К до двох структурних фазових переходів: 1) перехід $R - O^*$ поблизу $\langle r_A \rangle_{c1} \approx 1.216 \text{ \AA}$, при якому симетрія кристалічної решітки змінюється від ромбоєдричної $R\bar{3}m$ до орторомбічної $Pbnm$ без статичних ЯТ спотворень MnO_6 кисневих октаедрів; 2) перехід $O^* - O'$ поблизу $\langle r_A \rangle_{c2} = 1.192 \text{ \AA}$, при якому орторомбічна симетрія решітки $Pbnm$ зберігається, але з'являються і ростуть у міру зростання у сильні статичні ЯТ спотворення кристалічної решітки.

Добре відомо, що найбільш важливим параметром, що визначає температуру Кюрі фазового переходу в ФМ стан в допованих манганітах $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) при фіксованій концентрації x , є інтеграл стрибків носіїв заряду $t \equiv t_{ij} \equiv t_{ij}^{DE}$, який сильно падає при зменшенні середнього радіусу $\langle r_A \rangle$. Під час обговорення причини цієї залежності на мікроскопічному рівні зручно використовувати фактор толерантності $f_{\text{tol}} = (d_{\text{A-O}}) / \sqrt{2}(d_{\text{Mn-O}})$, який характеризує величину невідповідності радіусів іонів заміщення і La^{3+} . При повній відповідності іонних радіусів ($f_{\text{tol}} = 1$) кут ϑ між Mn-O-Mn зв'язками повинен дорівнювати 180° . При $f_{\text{tol}} < 1$ відбувається стиснення кристалічної решітки і GdFeO_3 -обертання кисневих октаедрів, що призводить до зменшення ϑ . Таким чином, зниження ймовірності стрибків електронів між іонами Mn^{3+} і Mn^{4+} тісно пов'язане зі змінами середнього іонного радіусу $\langle r_A \rangle$ і є наслідком зменшення кута ϑ між Mn-O-Mn зв'язками в тривимірній сітці MnO_6 кисневих октаедрів.

Особливістю температурних залежностей намагніченості $M(T)$ отриманих в слабкому dc магнітному полі в системі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ (рис. 4.2), є їх суттєва відмінність при вимірах в різних режимах, яка зростає для значень $y \geq y_{c2} = 0.7$. Для кривих $M(T)$ отриманих в FC- режимі характерно різке збільшення намагніченості поблизу T_c при зниженні температури, з наступним плавним зростанням і виходом на насичення поблизу 4.2 К. Температура Кюрі T_c швидко зменшується з ростом концентрації Pr, що викликано добре відомої

фрустрацією ФМ стану внаслідок ослаблення подвійного феромагнітного обміну (ДО) при зменшенні $\langle r_A \rangle$. При концентраціях Pr менших критичного значення $y_{c2} = 0.7$, відповідного середньому радіусу А- катіонної позиції $\langle r_A \rangle_{c2} \approx 1.192 \text{ \AA}$, ZFC-температурна залежність намагніченості зразків в слабкому вимірювальному магнітному полі 50 Е має сингулярність поблизу 100 К у вигляді зламу кривих $M(T)$ в сторону зменшення намагніченості в області низьких температур. У псевдокубічній фазі O^* температура сингулярності зростає в міру збільшення y , тоді як в орторомбічній фазі O' температура сингулярності різко падає від 100 до 67 К у міру зростання концентрації Pr, що призводить відповідно до рис. 4.2 до утворення вузького піку кривої $M(T)$. Отриманий результат свідчить про те, що для всіх досліджених зразків $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ є критична температура менша ніж T_c , нижче якої існування феромагнітної колінеарної орієнтації спінів Mn стає неможливим внаслідок нестійкості, викликаной змаганням феромагнітного подвійного обміну і антиферомагнітного непрямого обміну, яка призводить до скошування спінів марганцю. Подібне явище було добре досліджено раніше експериментально в системі допованих кальцієм манганітів $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ і отримало теоретичне пояснення в рамках добре відомих моделей подвійного феромагнітного обміну, використаних багатьма авторами для пояснення сингулярностей температурних залежностей намагніченості манганітів, допованих двовалентними лужними металами.

При подальшому зменшенні $\langle r_A \rangle$ відбувається формування піка температурної залежності ZFC- намагніченості, ширина якого зменшується з ростом y , що пов'язано з руйнуванням колінеарний орієнтації спінів Mn в низькотемпературної скошеної ФМ фазі. При концентраціях Pr близьких до $y = 1$ ($\langle r_A \rangle \cong 1,18 \text{ \AA}$) антиферомагнітна АФМ-компонента намагніченості стає домінуючою і виникає гострий пік $M(T)$ поблизу 67 К, характерний для фазового переходу зразка в антиферомагнітний стан зі зниженням температури. У той же час криві $M(T)$ зняті в FC-режимі в поле 50 Е свідчать про колінеарне феромагнітне впорядкування спінів Mn при температурах нижче T_c у всіх

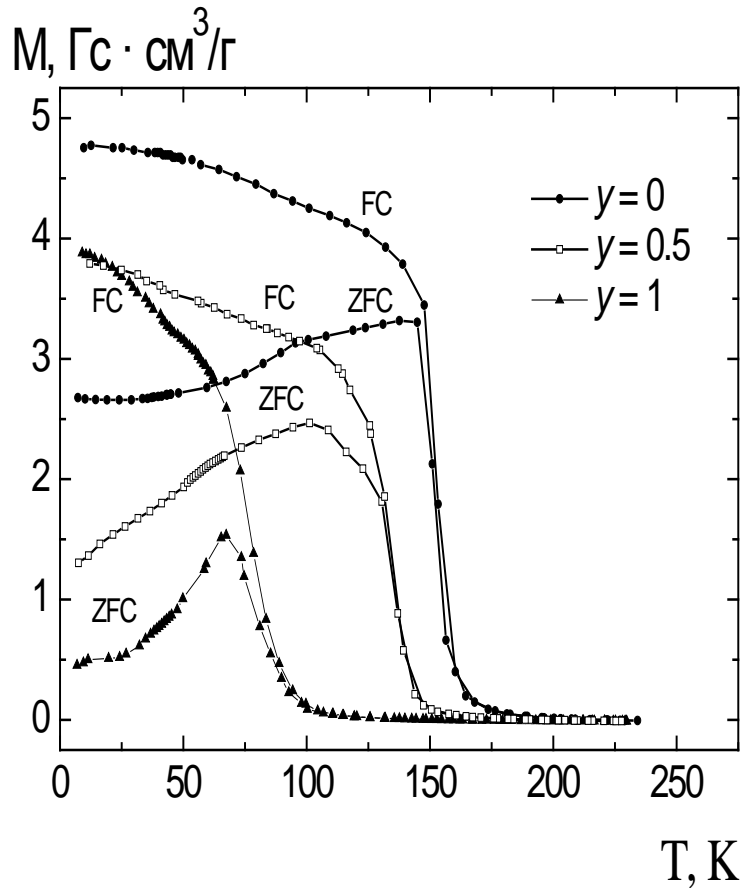


Рис. 4.2. Температурні залежності намагніченості $M(T)$ зразків системи $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) манганітів для концентрацій празеодіма $y = 0, 0.5$ і 1 , отримані в магнітному полі 50 E при нагріванні зразка після охолодження в нульовому полі (ZFC- режим вимірювань) і в зовнішньому полі (FC- режим вимірювань).

досліджених зразках, що, мабуть, свідчить про паралельну полю H поляризацію спінів Mn, індувану в процесі охолодження системи спінів у зовнішньому магнітному полі. Аналогічно поведуться криві FC- намагніченості, виміряні в сильному полі $H = 12 \text{ кЕ}$.

Поява сингулярності кривих $M(T)$ знятих в ZFC- режимі при $T < T_c$ може виникати в результаті декількох причин: скошування ФМ збудованих спінів, фазового переходу в стан спінового (спін-кластерного) скла або зміни пінінга магнітних доменів в результаті зміни конфігурації доменних стінок . Найбільш

ймовірним є перехід зразків при критичних температурах $T_{\text{CFM}} < T_c$ в фазу скошеного феромагнетика, нестійку до дії зовнішнього постійного магнітного поля, що підтверджується результатами дослідження дифракції нейтронів [173]. Таким чином, з аналізу температурних залежностей намагніченості $M(T)$ слід, що в псевдокубічній фазі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ існують два фазові переходи:

а) перехід в феромагнітний стан з критичною температурою T_c яка лінійно зменшується з ростом y внаслідок фрустрації колінеарного феромагнітного стану, викликаного ослабленням ДО феромагнітного обміну;

б) перехід в стан скошеного феромагнетика з критичною температурою $T_{\text{CFM}} < T_c$, немонотонно залежною від концентрації празеодіма в зразках. У орторомбічній фазі O' відбувається різке падіння температури переходу T_{CAF} в скошений АФМ стан і намагніченості зразків з ростом концентрації празеодіма.

Додаткова інформація про структуру спінів і обмінну взаємодію в метастабільній скошеній фазі була отримана [148, 149] з вимірювань польових залежностей $M(H)$ при 4,2 К (рис. 4.3). Для $y = 0$ відгук відповідає феромагнетику з повним магнітним моментом $3,46\mu_B / \text{Mn}$ в поле 12 кЕ, величина якого значно менше ніж $(4 - 0.2) \mu_B / \text{Mn} = 3.8 \mu_B / \text{Mn}$, очікувана при колінеарній орієнтації спінів Mn. Аналіз петель гістерезису в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, отриманих при 4,2 К в магнітних полях ± 12 кЕ дозволив встановити, що поле коерцитивності H_c дорівнює нулю в зразках з $y < 0,4$, що, мабуть, пов'язано з відсутністю анізотропії обмінної взаємодії і центрів пінінга доменних меж в досліджених зразках. У той же час в зразках з концентрацією празеодіма $y \geq 0,4$ спостерігається стрибок коерцитивності від нуля до 160 Е, з наступним швидким зростанням до величини $H_c = 0,9$ кЕ. Настільки високе поле коерцитивності не може бути пов'язано з пінінгом магнітних доменних стінок, так як зазвичай поле коерцитивності, викликане пінінгом доменних стінок, не перевищує 0,3 кЕ.

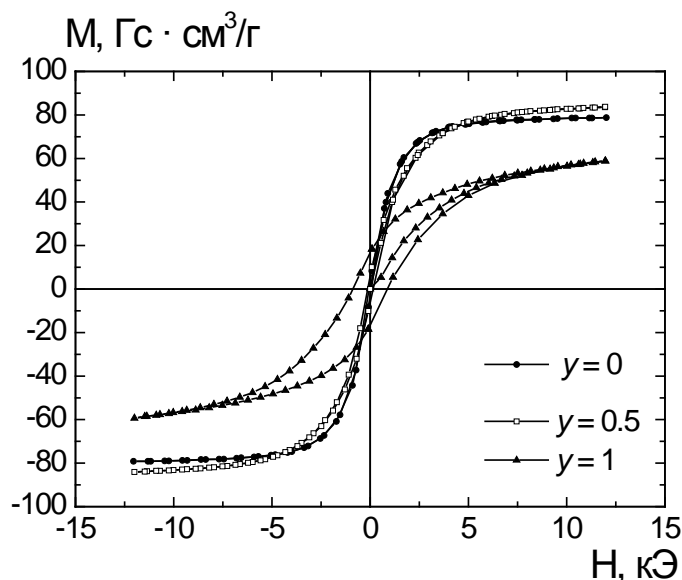


Рис. 4.3. Польові залежності намагніченості $M(H)$ зразків системи $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) манганітів при 4.2 К для концентрацій празеодіма $y = 0$, 0.5 і 1, отримані в інтервалі dc зовнішніх полів ± 12 кЕ після охолодження зразка в нульовому полі до 4.2 К.

Характерною особливістю ізотерм намагнічування при 4.2 К є відсутність насичення намагнічування зразків в сильних полях. Особливо чітко це проявляється в зразках з концентрацією Pr близькою до одиниці, в яких спостерігається практично лінійна залежність намагнічування від поля з найбільшим отриманим в даній роботі кутом нахилу до осі абсцис, характерним для скошеного антиферромагнетика. Аналіз концентраційної залежності петель гістерезису при 4.2 К підтверджує висновок, що основним магнітним станом самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ є скошений стан спінів марганцю, який поетапно змінюється з ростом концентрації празеодіма від скошеного ферромагнітного основного стану в O^* фазі до скошеного антиферромагнітного стану в O' фазі. Представляє також інтерес швидке зростання H_c в орторомбічній фазі O' з ростом y , який можна пояснити в рамках ДО зростанням антиферромагнітної компоненти намагніченості, що призводить до ослаблення електронного зв'язку між ab площинами, тобто переходу від ізотропного руху носіїв в псевдокубічній фазі до анізотропного квазідвовимірному руху носіїв в

ab площинах в фазі з сильними статичними ЯТ спотвореннями кристалічної решітки. На основі отриманих експериментальних результатів була побудована $T - y - \langle r_A \rangle$ магнітна фазова діаграма системи манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ (рис.4.4), а також концентраційні залежності намагніченості зразків в зовнішньому

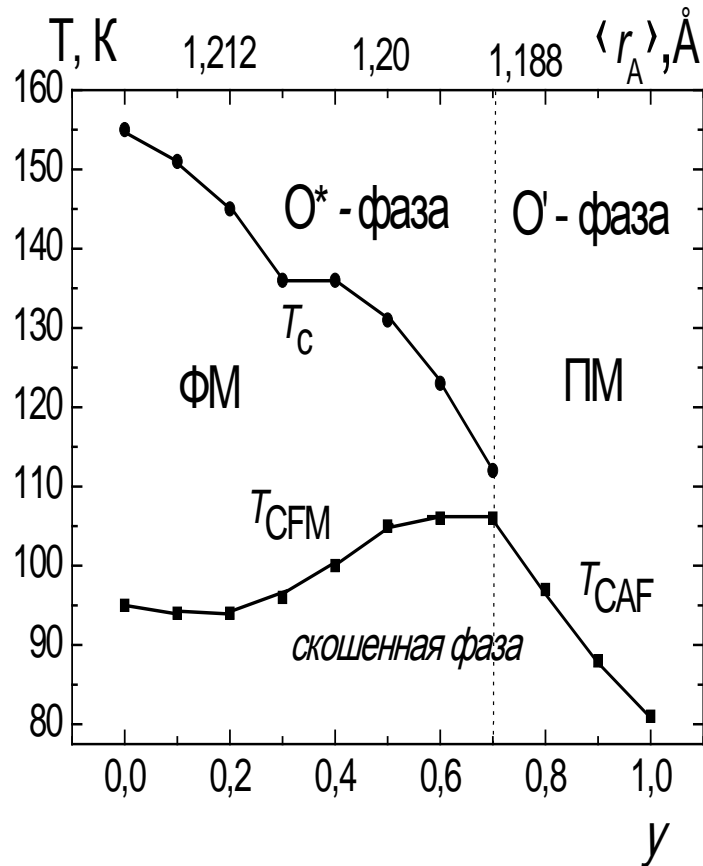


Рис. 4.4. Магнітна $T - y - \langle r_A \rangle$ фазова діаграма самодопованих манганітів системи $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. ($0 \leq y \leq 1$).

магнітному полі 12 кЕ і кута скошування Θ спінів при 4.2 К, які свідчать про тісний зв'язок між структурними і магнітними фазовими перетвореннями.

Таким чином, в роботах [147-149] виявлено тісний зв'язок між зростанням двох типів спотворень кристалічної решітки і ослабленням подвійного ФМ-обміну внаслідок зменшення інтеграла t_{ij} стрибків носіїв заряду між сусідніми позиціями іонів Mn, що призводить до фрустрації колінеарного ФМ стану в початковому зразку і формуванню скошеної АФМ структури в орторомбічній

O' фазі. Еволюцію скошеного стану спінів Mn, представлену на рис. 4.4, можна якісно пояснити в рамках моделі подвійного обміну. Передбачається, що конкуренція двох типів спотворень кристалічної решітки призводить до різної поведінки міжплощиного АФМ-обміну в псевдокубічній і орторомбічній фазах системи $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, внаслідок чого концентраційна залежність температури переходу в скошений стан спінів Mn має вигляд широкого піку з вершиною поблизу $O^* - O'$ структурного фазового переходу. Різке падіння намагніченості з ростом y в орторомбічній O' фазі для $y \geq y_{c2} = 0.7$ можна пояснити зменшенням імовірності міжплощинних стрибків носіїв заряду, пов'язаного з появою і зростанням кооперативних ЯТ-спотворень кристалічної решітки, що приводить до зняття виродження e_g - орбіталей і появи діелектричної щілини в спектрі носіїв. У даній роботі було показано, що зростання GdFeO_3 спотворень решітки в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з ростом y супроводжується зростанням локальних динамічних ЯТ спотворень з подальшою їх перколяцією і зниженням симетрії кристалічної решітки внаслідок появи статичних ЯТ спотворень. Цим пояснюються численні особливості поведінки структурних, електронних і відповідно магнітних властивостей в системі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$.

У той же час незвичайна поведінка намагніченості і кристалічної структури в псевдокубічній фазі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0.1 \leq y \leq 0.7$) носить аномальний характер і може бути пояснено тільки в рамках існуючих уявлень про вплив нестінга поверхні Фермі на перенорміровку електронних станів поблизу E_F м'якими оптичними фононами. Особливий інтерес представляють незвичайні сингулярності у вигляді піків і вигинів концентраційних залежностей магнітних і структурних властивостей в псевдокубічній фазі самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з концентрацією вільних носіїв $x \approx 0.2$ (рис. 4.5-4.7), що не досліджувалися раніше в допованих манганітах $R_{1-x}M_x\text{MnO}_3$.

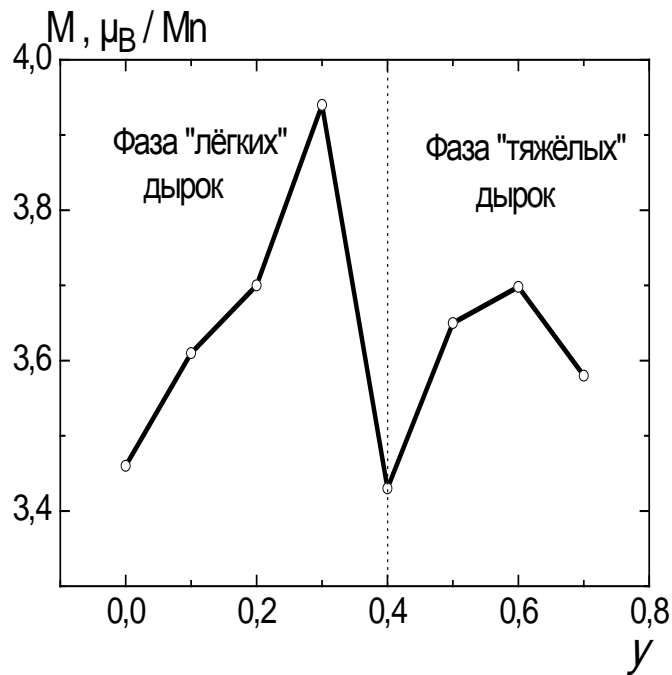


Рис. 4.5. Аномалія концентраційної залежності намагніченості зразків $M(y)$ в псевдокубічній фазі системи $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.7$) манганітів при 4,2 К.

Як видно з рис. 4.5, крива концентраційної залежності намагніченості в псевдокубічній фазі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ манганітів при 4,2 К являє собою суперпозицію вузького і широкого піків, розділених чітким кордоном поблизу $y^* \approx 0,4$ у вигляді різкого падіння намагніченості. Згідно з моделлю подвійного обміну, намагніченість скошеної двохпідрешіткової ФМ структури спінів А-типу в допованих манганітах пропорційна концентрації вільних дірок x , що здійснюють феромагнітний обмін, яка в дослідженій в даній роботі системі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ залишається постійною з ростом y . Тому природно припустити, що виявлена незвичайна s - подібна форма концентраційної залежності намагніченості в скошеної феромагнітної фазі при 4,2 К викликана еволюцією електронного спектра в системі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з ростом GdFeO_3 - спотворень кристалічної решітки і відповідає s -подібної сингулярності густини $\rho(E_F)$ електронних станів і дисперсії квазічастинок поблизу E_F , виявленої раніше при низьких температурах в ФМ фазі манганітів з різною структурою і рівнем

допування методом ARPES у вигляді вузького і широкого піків спектральної функції емітованих електронів $A(k, \omega)$ поблизу рівня Фермі [6- 14].

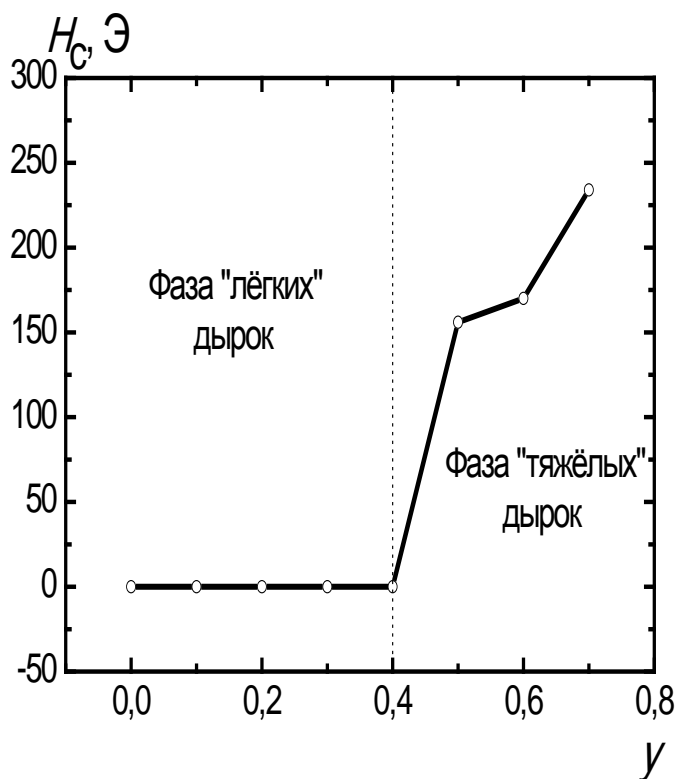
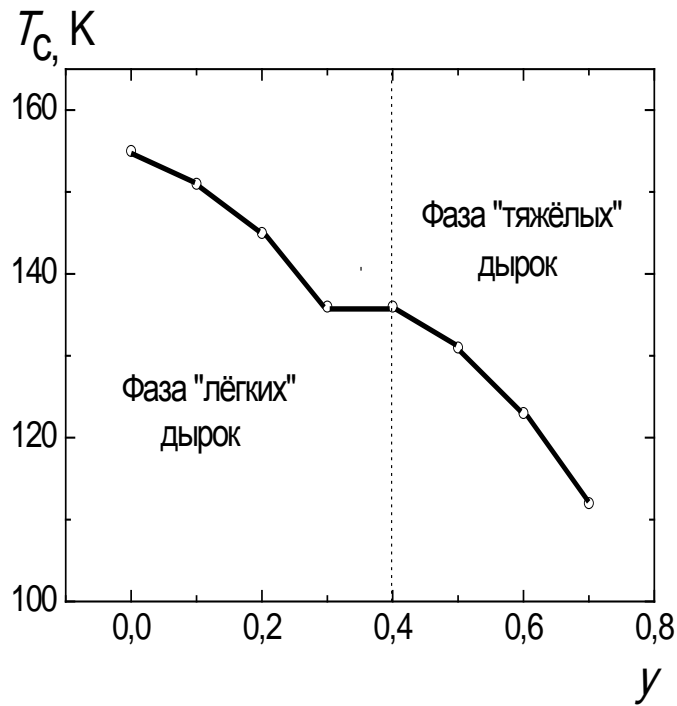


Рис. 4.6. Аномалія концентраційної залежності поля коерцитивності H_c (y) в псевдокубічній фазі системи $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.7$) манганітів при 4,2 К.

Наявність чіткої межі поблизу $y^* \approx 0,4$ в змінах магнітних властивостей при 4.2 К з ростом концентрації Pr було виявлено також в концентраційній залежності коерцитивного поля. Як показано на рис. 4.6, для концентрацій празеодіма $y \leq 0.4$ коерцитивне поле H_c , що характеризує ступінь анізотропії обмінної взаємодії в системі спінів марганцю в манганітах, дорівнює нулю, що свідчить про відсутність анізотропії подвійного обміну і отже про відсутність анізотропії в переміщеннях вільних дірок в цих зразках як всередині ab -площин, так і між площинами. Поблизу критичної концентрації $y^* = 0,4$ виявлений стрибок коерцитивного поля від нуля до 160 Е, викликаний, мабуть, стрибком анізотропії подвійного обміну внаслідок електронного фазового переходу першого роду вільних носіїв заряду з режиму "легких дірок" в режим

"важких дірок" , що супроводжується переходом від тривимірного до квазідвовимірного руху квазічастинок. Це припущення ґрунтується на результатах аналізу еволюції інтенсивності вузького піку спектральної густини квазічастинок поблизу E_F в залежності від розмірності електронних і магнітних властивостей допованих двошарових манганітів [8]. Було показано, що АФМ скошування спінів марганцю в шарах з ростом рівня допування зразків призводить до ослаблення зв'язку між шарами і відповідно подавлення вузького піку спектральної густини квазічастинок. Автори висловили припущення, що еволюція спектральної ваги поблизу E_F викликана кросовером розмірності в результаті допування зразків. За даними ARPES перехід вільних дірок, відповідальних за феромагнітний обмін в металевій фазі манганітів, з режиму частинок слабо взаємодіючих з фононами ("легкі дірки") в режим більш сильної взаємодії ("важкі дірки") може відбуватися стрибком і сильно залежить від напрямку їх хвильового вектора k [154 157, 158]. Так наприклад, в роботі [158] було встановлено, що постійна електрон-фононного зв'язку λ в $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ манганітах з $x \approx 0.59$ при $k \parallel (100)$ напрямкам ~ 1 , тоді як для $k \parallel (110)$ постійна зв'язку ~ 2 . Представляє також інтерес отриманий в [158] результат, що при зміні феромагнітного основного стану системи $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ для $x = 0.36, 0.38$ на антиферомагнітний стан A - типу для $x \approx 0.59$, аномальний вигин дисперсійної кривої $E(k)$ стає стрибкоподібним. При цьому також передбачається зниження розмірності квазічастинок. Таким чином, стрибок поля коерцитивності в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при 4,2 К може бути пов'язаний з різкою зміною тензора ефективної маси дірок $m^*(k)$ від сферичної форми до еліпсоїдальної, індукованою внутрішніми деформаціями кристалічної решітки, яке супроводжується виявленим в даній роботі подавленням вузького піку намагніченості.

Як видно з рис. 4.7, концентраційна залежність температури фазового переходу в феромагнітний стан $T_c(y)$ має незвичайний вигляд: вона складається з двох близьких за формою нелінійних ділянок, розділених вузькою поличкою з



Мал. 4.7. Аномалія концентраційної залежності температури Кюрі переходу в феромагнітний стан $T_c(y)$ в псевдокубічній фазі системи самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.7$).

температурою T_c поблизу 135 К. З ростом концентрації празеодіма відбувається добре відоме падіння температури Кюрі, викликане лінійним зменшенням ширини зони провідності при ізовалентному заміщенні La рідкоземельними іонами з меншим радіусом. Однак незвичайний вигин кривої $T_c(y)$, що супроводжується утворенням плато у вигляді вузької полицки поблизу $y^* = 0.4$, є аномальним і вимагає особливого розгляду. Будемо виходити з простого і загальноприйнятого співвідношення $T_c \propto W \cdot \rho(E_F)$ між температурою Кюрі фазового переходу в феромагнітний стан, шириною зони провідності W і густиною електронних станів $\rho(E_F)$ на рівні Фермі. Це спрощене співвідношення дозволяє нам на якісному рівні пояснити появу аномалії у вигляді вигину кривої $T_c(y)$. Близьке до лінійного монотонне зменшення T_c з ростом концентрації Pr добре відомо і пояснюється безперервним (лінійним) зменшенням ширини зони провідності W внаслідок зменшення кута між Mn – O – Mn зв'язками при обертанні кисневих октаєдрів, індукованому

заміщенням іонів La^{3+} на рідкоземельний іон з меншим радіусом. Таким чином, поява вигину $T_c(y)$ поблизу y^* може бути пов'язано тільки зі зміною густини станів вільних носіїв заряду $\rho(E_F)$ відповідальних за феромагнітний обмін, викликаним перебудовою електронного спектра поблизу E_F . Передбачається, що при високих температурах відбувається модифікація розглянутої вище s -подібної сигнулярності густини станів дірок в системі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ поблизу концентрації y^* при 4,2 К, яка призводить до сильної зміни її форми в області температур поблизу T_c . Сингулярність у вигляді гострого піку густини станів поблизу E_F носіїв слабо пов'язаних з решіткою повністю зникає, але зберігається особливість функції густини станів у вигляді розмазаного зростання температури вкладу носіїв сильно пов'язаних з решіткою. Аналогічні зміни густини електронних станів поблизу E_F з ростом температури спостерігалися раніше у вигляді змін спектральної густини станів квазічастинок поблизу E_F з ростом температури аж до критичної температури фазового переходу в парамагнітний стан в двошарових манганітах методом ARPES [156, 157]. Було знайдено, що спектральна вага піку когерентності квазічастинок в $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.36$) манганіті з $T_c \approx 130$ К зменшувалася безперервно з ростом температури без істотного розширення піку аж до T_c , при якій він зникав. У той же час широкий пік спектрів ARPES, відповідний носіям заряду, сильно пов'язаних з решіткою багатофононою взаємодією, зберігався при значно більш високих температурах.

Наявність широкого піку густини електронних станів носіїв поблизу E_F , сильно пов'язаних з решіткою багатофононою взаємодією, проявилася також і в аномалії концентраційної залежності параметрів кристалічної решітки в високотемпературній напівпровідниковій фазі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, виміряних при 300 К методом дифракції рентгенівських променів. Обсяг елементарної комірки в псевдокубічній фазі $V(y) \approx (a^*)^3$ має чітко виражену сингулярність у вигляді піку поблизу $y^* = 0.4$, що можливо пов'язано з формуванням піку інтенсивності оптичних фононів поблизу цієї концентрації празеодима, подібного виявленому в [154]. Відповідно до теоретичної моделі електрон-фононного зв'язку в

купратах [159], запропонованої для пояснення аномальної поведінки спектрів ARPES, енергія фононної моди, відповідальної за вигин дисперсії $E(k)$ при нестінгу ФП, повинна збігатися з енергією електронів з хвильовим вектором k_{nest} . Величини енергії і хвильових векторів квазічастинок, що відповідають за появу сингулярностей спектрів ARPES в [154], добре збігаються з вимірними частотами фононів, що розтягують Mn - O зв'язки в (100) і (110) напрямках. Ця близькість між енергією вигину дисперсії $E(k)$ і відповідних векторів нестінгу k_{nest} з одного боку і частотами фононів і їх хвильових векторів з іншого боку дає впевненість в тому, що саме фонони, які розтягують Mn - O зв'язки забезпечують сильний зв'язок з квазічастинками в манганітах. Це підтверджується також сингулярністю концентраційної залежності обсягу елементарної комірки в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, отриманої в даній роботі при 300 K, форма якої схожа на широкий пік густини станів некогерентних квазічастинок, пов'язаних з декількома високоенергетичними фононами, що спостерігався раніше в двошарових манганітах методом ARPES при температурах як нижче, так і вище T_c [155, 156].

Ізовалентне заміщення La на рідкоземельний іон меншого радіуса не приводить до безпосередньої зміни концентрації вільних дірок x в зразках, але їх кінетична енергія і хвильовий вектор k безперервно зменшуються при заміщенні La внаслідок зменшення кута ϑ між Mn - O - Mn зв'язками при GdFeO_3 викривлення кристалічної решітки, що призводить до зростання енергії зв'язку носіїв заряду з кристалічною решіткою і відповідно до фазового переходу метал-діелектрик [161, 162]. В умовах нестінгу ФП відповідно до даних ARPES, що були отримані раніше для феромагнітних манганітів з кубічної структурою, зменшення кінетичної енергії носіїв і зростання енергії зв'язку з решіткою повинні привести до сильних змін густини електронних станів $\rho(E_F)$ і дисперсії квазічастинок $E(k)$ поблизу E_F . і, відповідно, до появи сингулярностей в концентраційних залежностях транспортних і магнітних властивостей в системі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. Отримані в даній роботі експериментальні результати свідчать про нестійкість електронного спектра

системи самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ до внутрішніх деформацій, що виникають в зразках при ізовалентному заміщенні La рідкоземельними іонами з меншим радіусом. Причиною такої нестійкості є складна форма поверхні Фермі в допованих манганітах з кристалічною решіткою типу перовскіту плюс сильна взаємодія носіїв заряду з оптичними коливаннями кристалічної решітки. Цікавим є більш детально обговорити роль низькоенергетичних оптичних фононів в появі сингулярностей в електронному спектрі манганітів, ґрунтуючись на результатах попередніх досліджень.

Ознаки s - подібної особливості густини станів поблизу E_F були вперше виявлені методом ARPES в системі двошарових манганітів $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ при 4.2 К. Дисперсійна крива для зразка з $x = 0.4$ поблизу k_F мала аномальний вигин, який, на думку авторів, був викликаний флуктуючою хвилею зарядової густини відповідальною за появу псевдощілини. Отримана експериментально крива $E(k)$ показувала вигин навколо енергії зв'язку 50 меВ щодо E_F у вигляді піку додаткової енергії взаємодії $\text{Re } \Sigma(k, \omega)$. Піки в $\text{Re } \Sigma(k, \omega) \sim 50$ меВ представляють енергії фононних мод пов'язаних з електронами. Аномальна поведінка спектральної ваги у вигляді вузького піку фотоемісії електронів поблизу E_F спостерігалася також раніше при 80 К в манганітах $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ з кристалічною решіткою типу перовскіту. Подібна поведінка спектрів ARPES була виявлена також в зразках $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ поблизу 20 К при діагональних напрямках (110) хвильового вектора [155], що викликане ренормалізацією дисперсії дірок низькоенергетичними оптичними фононами. Була виявлена незвичайна "пік - провал - пагорб" структура фотоемісійного спектра, відповідна розпаду спектральної ваги на вузький пік когерентного збудження квазічастинок, який перетинає E_F і потім трансформується в широку особливість некогерентної емісії. Внаслідок сильної електрон-фононної взаємодії спектральна вага поблизу E_F розщеплюється на дві гілки:

а) добре виражений когерентний пік з вузькою дисперсією ≈ 50 меВ;

б) розмазаний "некогерентний пік накладається на параболічну дисперсію в інтервалі енергій ~ 300 меВ нижче E_F .

Такі особливості спектральної ваги часто пов'язують з ренормалізацією дисперсії e_g -зони електронів оптичними фононами, при якій електрони "зберігають пам'ять" про початковий необурений стан. Вони утворюють когерентну чи інакше кажучи слабо взаємодіючу з одним з м'яких оптичних фононів частину ансамблю електронів, відповідальну за утворення гострого піку фотоемісії поблизу E_F . Більш широкий пік фотоемісії відповідає частині електронного ансамблю з більш сильною взаємодією з ансамблем фононів з більшою енергією, яке призводить до "втрати пам'яті" про необурений стан. Аномальна поведінка дисперсії спостерігалася тільки для [110] напрямків хвильового вектора і вузький пік поблизу E_F , на думку авторів, відповідає квазічастинкам з ефективною масою $m^* \approx 5.6$. Однак в більш пізніх роботах [154, 156] s - подібна дисперсія в двошарових манганітах була виявлена в [100] напрямках хвильового вектора і ефективна маса квазічастинок за їхніми оцінками мала більш помірковану величину $m^* \approx 2$.

В роботі [154] були детально вивчені електронні властивості двошарових манганітів $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.36 \leq x \leq 0.4$) при 20 К методами ARPES і непружного розсіяння нейтронів. Великий інтерес представляє чітко виражений s - подібний вигин доручених дисперсійних кривих $E(k_x)$ навколо значень хвильового вектора квазічастинок $k_x \sim 0.15 \pi/a$, відповідних плоским ділянкам поверхні Фермі. Аномальне s - подібне відхилення від звичайної для металів параболічної дисперсії густини електронних станів навколо E_F свідчить про наявність в системі $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ сильного електрон-фононного зв'язку. Ці відхилення відбуваються завдяки багаточастковим ефектам, які описуються реальною частиною власної енергії електронів $\text{Re } \Sigma(k, \omega)$. Аномальні зміни нахилу дисперсійних кривих $E(k_x)$ поблизу E_F відповідають змінам швидкостей квазічастинок на поверхні Фермі внаслідок їх ренормалізації фононами. Нахили двох різних ділянок дисперсійних кривих $E(k_x)$ поблизу E_F дають ренормалізовану і початкову швидкість Фермі відповідно. Згідно простої моделі електрон-фононного зв'язку, їх відношення дорівнює $1 + \lambda$, де λ - постійна електрон-фононного зв'язку. У зразках $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ з $x = 0.36$ -

0.38 було знайдено значення $\lambda \sim 1$. Грунтуючись на максимумі в $Re\Sigma(k,\omega)$ поблизу 50 меВ, автори оцінили енергію фононної моди відповідальної за виявлений ефект ~ 60 меВ. Поблизу цієї енергії спостерігалася також чітка сходинка швидкості розсіювання квазічастинок. Таким чином, вигини дисперсійних кривих дозволили точно визначити, з якою модою зв'язуються дірки в $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ манганітах. Поверхня Фермі повинна бути дуже чутлива до оптичного фонона з імпульсом рівним хвильовому вектору нестінга $q \sim 0.27 \cdot (2\pi/a, 0)$ або $0.27 \cdot (2\pi/a, 2\pi/a)$. Вимірювання розсіювання нейтронів дозволили встановити, що оптичні фонони з енергією ~ 60 меВ, пов'язані з розтягуванням Mn – O – Mn зв'язків, можуть задовольнити цим умовам.

Зазвичай в манганітах в області низьких температур реалізується стандартний металевий стан без кореляційних ефектів. Величина електрон-фононного зв'язку $\lambda \sim 1$, знайдена для $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ з $x = 0.36 - 0.38$, відповідає перехідному режиму від проміжного до сильного електрон-фононного зв'язку. У такому режимі навіть слабка зміна параметрів системи, яка призводить до невеликого зростання зв'язку, може призвести до локалізації дірок у вигляді поляронів малого радіусу і відповідно переходу метал-діелектрик. У допованих манганітах поляронна модель носіїв в високотемпературному парамагнітному діелектричному стані була підтверджена багатьма експериментальними результатами і є загальноприйнятою. Однак існування в манганітах незвичайної низькотемпературної фази типу когерентний поляронний метал або інакше кажучи поляронна фермі-рідина [155, 163, 164] досі є дискусійним. В даний час на користь цих моделей кажуть кілька експериментальних результатів, що підтверджують поляронну природу носіїв в низькотемпературній металевій фазі манганітів. Так наприклад, в металевій феромагнітній фазі $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0.25$ і 0.40) опір при температурах нижче 100 К може бути описаний формулою $\rho - \rho_0 = E\omega_s / \sinh^2(\hbar\omega_s / 2k_B T)$, де $\hbar\omega_s / 2k_B \approx 80$ К [163]. Така поведінка опору відповідає когерентному руху поляронів малого радіусу, що включає в себе процес релаксації завдяки сильному зв'язку з м'яким оптичним фононом. Дані

вимірювань теплоємності підтверджують існування м'якої фононної моди в цих зразках. Дослідження впливу ізотопічних ефектів на низькотемпературні кінетичні і термодинамічні властивості зразків $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.20$ і 0.25), проведене теоретично і експериментально в [164], також підтвердило існування когерентного стану поляронів в низькотемпературній феромагнітній фазі у вигляді фермі-рідини. Дослідження спектрів ARPES, проведене в двошаровому манганіте $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [155], показало, що при зниженні температури нижче T_c швидко розвивається когерентний поляронний металевий стан з вузьким піком квазічастинок поблизу E_F , що, на думку авторів, є чітким доказом існування когерентного стану поляронів в низькотемпературній феромагнітній фазі. Можливість існування фази "поляронний метал" в низькотемпературній фазі $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ манганітів з концентрацією $x = 0.36$ була розглянута раніше в роботах [154, 156] на основі дослідження спектрів ARPES в інтервалі температур 25 - 185 К. Спектр виявляв некогерентну інтенсивність для високих енергій зв'язку і дуже сильну температурну залежність, що характерно для поляронних систем. Однак існування вузьких когерентних піків поблизу E_F в спектрі зразка $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ з $x = 0.36$ в феромагнітній металевій фазі не узгоджується з результатами вимірювань фотоемісії в поляронних системах, в яких був виявлений тільки широкий інтенсивний пік, відповідний електронам з великою енергією зв'язку за рахунок багатфононних сателітів, і не існує вузький когерентний пік поблизу E_F . Більш того, вузький пік спектральної щільності електронних станів поблизу E_F спостерігався в роботах [154, 156] при температурах як нижче T_c , так і при температурах значно вище переходу в парамагнітний стан, що ніяк не можна пояснити в рамках запропонованої в [155] моделі низькотемпературного металевого стану когерентних поляронів.

Таким чином, в даній роботі виявлено 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 роботі в рамках моделі подвійної

обмінної взаємодії 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 $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. Внаслідок чого концентраційна залежність температури переходу в скошений стан спінів Mn має вигляд широкого піку з вершиною поблизу O^*-O' структурного фазового переходу. Різке падіння намагніченості з ростом y в орторомбічній O' -фазі для $y \geq y_{c2} = 0.7$, мабуть, 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 антиферомагнітної компоненти намагніченості, що призводить до ослаблення електронного зв'язку між ab площинами, тобто 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 $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ 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 квазідвовимірного руху квазічастинок. Існування в системі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ незвичайної низькотемпературної фази типу "поляронний метал"

представляється малоймовірним. У даній роботі не були виявлені ознаки псевдощільності в електронному спектрі носіїв заряду, хвилі зарядової густини і сильних зарядових / орбітальних кореляцій як в низькотемпературній металевій, так і в високотемпературній напівпровідниковій фазах.

4.2. Модульовані квазідвовимірні АФМ структури в $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ манганітах. Еволюція скошеного стану спінів марганцю

Недоповані манганіти-мультифероїкі RMnO_3 ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) з орторомбічною кристалічною решіткою типу перовскіту представляють великий науковий інтерес, так як в області низьких температур володіють властивостями ферроелектриків (ФЕ) з великим магнетоелектричним ефектом в модульованих магнітних фазах [165-171]. Предполагается, що в RMnO_3 манганітах з великим спотворенням решітки GdFeO_3 -типу в ab площинах співіснують ферромагнітний (ФМ) обмін між найближчими сусідами і АФМ обмін між наступними за ними (другими) сусідами. Це призводить до синусоїдального або спірального модульованого АФМ стану спінів марганцю в недопованих манганітах з малою величиною радіуса r_R рідкоземельних іонів R . Антиферо-тип упорядкування e_g -орбіталей марганцю в LaMnO_3 і TbMnO_3 передбачає існування ферромагнітного обміну J_{FM} між найближчими сусідами (NN). Однак в TbMnO_3 велике обертання MnO_6 октаедрів навколо c -осі призводить до значного перекриття e_g -орбіталей між другими сусідами (NNN) уздовж b -осі, що супроводжується появою сильного АФМ обміну J_{NNN} між спінами Mn [165]. Добре виражений ферромагнітний порядок в ab -площинах стає сильно фрустрованим в TbMnO_3 , що призводить до складного магнітного упорядкування в цьому з'єднанні. При $T_N = 42$ К спіні Mn в TbMnO_3 упорядковуються в поздовжню хвилю спінової густини (ХСГ) з хвильовим вектором $\mathbf{q} = (0, 0.28, 0)$ [170]. При подальшому охолодженні відбувається невелика зміна хвильового вектора з подальшим переходом у фазу зі спіральним упорядкуванням при температурі $T_c = 28$ К [166, 170]. Спіральне впорядкування відповідає еліптичній циклоїді, в якій існує

модуляція уздовж b - осі, але спіні обертаються навколо a - осі [170]. Перехід від ХСГ до спіралі супроводжується появою спонтанної електричної поляризації паралельної c - осі. У магнітовпорядкованій фазі була виявлена також методом дифракції рентгенівських променів модуляція кристалічної решітки з хвильовим вектором $(0, q_l, 0)$, де $q_l = 2q_s$ [165]. Перехід в фєроелектричний (ФЕ) стан зазвичай супроводжується аномалією в спектрі фононів. Однак аномалія фононів в $TbMnO_3$ при переході через T_c не була виявлена при дослідженні дисперсії фононів з енергією менше ніж 50 меВ методом непружного розсіяння рентгенівських променів [171]. Зроблено висновок про те, що ФЕ стан в мультиферроїках $RMnO_3$ визваний в основному спіральним упорядкуванням спінів марганцю.

Метою робіт [147, 172] було експериментально дослідити структурні, електронні та магнітні фазові перетворення в системі $La_{1-y}Nd_yMnO_{3+\delta}$ самодопованих манганітів, що індуковані заміщенням La^{3+} ($r_{La} \approx 1.22 \text{ \AA}$) рідкоземельним іоном Nd^{3+} ($r_{Nd} \approx 1.16 \text{ \AA}$) з меншим радіусом. Особливу увагу приділено питанню формування модульованих квазідвовимірних АФМ структур A - і E - типу в системі $La_{1-y}Nd_yMnO_{3+\delta}$ для значень $y = 0.9$ і 1 , дуже чутливих до змін складу, температури і напруженості зовнішнього магнітного поля. Проведено експериментальне дослідження спін-флоп переходів в цих зразках з незвичайно малою величиною критичного поля H_{SF} переходу в спін-флоп фазу поблизу бікритичної точки $T-H$ магнітних фазових діаграм, характерних для квазідвовимірних АФМ.

Було встановлено, що кристалічна структура, дослідженої при 300 К серії манганітів $La_{1-y}Nd_yMnO_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$, $\delta \sim 0.1$), змінювалася з ростом концентрації y домішки Nd від $R3c$ ромбоєдричної фази R ($0 \leq y \leq 0.1$) з постійною решітки $a_H = 5.528 \text{ \AA}$ і $c_H / \sqrt{6} = 5.515 \text{ \AA}$ для $y = 0$ до $Pm3m$ псевдокубічної фази O^* ($0.1 \leq y \leq 0.5$) з параметрами решітки $c / \sqrt{2} \approx a \approx b \equiv a^*$, де a^* - усереднений параметр псевдокубічної фази. Відсутність в дослідженому в даній роботі початковому зразку $LaMnO_{3+\delta}$ сильного ромбічного спотворення елементарної комірки, характерного для стехіометричного $LaMnO_3$ при 300 К, і досить висока

температура переходу в феромагнітний стан $T_c \cong 160$ К свідчать про наявність відхилення цього початкового зразка і відповідно всієї дослідженої системи від стехіометрії. Нестехіометрія системи $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ пов'язана з утворенням вакансій La і Mn. При 300 К початкова сполука $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ має ромбоєдричну кристалічну структуру $R3c$ і розташована поблизу межі між ромбоєдричної R і орторомбічної O^* фазами, що є наслідком самодопування дослідженої системи з рівнем $\delta \sim 0.1$. Ця оціночна величина рівня самодопування δ була отримана шляхом порівняння результатів даної роботи з результатами раніше проведених досліджень впливу рівня самодопування в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ на структурні і магнітні властивості зразків [151]. Як було встановлено в результаті численних досліджень дефектної структури $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, нестехіометрія викликана утворенням катіонних вакансій в процесі синтезу зразків, що призводить до змішаного валентного стану $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ іонів марганцю. Тому доречна більш загальна хімічна формула цього з'єднання $\text{LaMn}^{3+}_{1-2\delta}\text{Mn}^{4+}_{2\delta}\text{O}_{3+\delta}$ з якої випливає, що при рівні нестехіометрії $\delta \sim 0.1$ можна очікувати концентрацію іонів Mn^{4+} в зразку $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ близько 20%, а для іонів Mn^{3+} близько 80%. Так як всі 11 зразків системи $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ були отримані в однакових умовах, то можна вважати, що величина відношення концентрацій іонів $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ залишається постійною в усіх досліджених в даній роботі зразках. У манганітах з таким співвідношенням іонів $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ очікується концентрація вільних дірок в e_g -зоні провідності $x \sim 0.2$, що відповідає металевому ФМ основному стану початкового зразка дослідженої системи.

Знайдена в роботі [172] при 300 К еволюція кристалічної структури в системі $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при зменшенні $\langle r_A \rangle$ викликана конкуренцією GdFeO_3 -типу обертань і ян-теллерівських спотворень MnO_6 кисневих октаедрів. Для псевдокубічної фази O^* характерно невпорядковане розташування локальних ян-теллерівських спотворень кисневих $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6^{2-}$ октаедрів і e_g -орбіталей. Взаємодія між e_g -орбіталами посилюється в міру стиснення решітки, індукованого GdFeO_3 -обертанням MnO_6 октаедрів навколо $[010]$ -осі у міру

зменшення $\langle r_A \rangle$. Передбачається, що для концентрацій Nd вище критичної величини $y \approx 0.5$ відбувається поява і зростання зигзагоподібного упорядкування e_g - орбіталей і, відповідно, збільшення колективних ян-теллерівських спотворень решітки. Це призводить до структурному фазовому переходу типу безлад - порядок з псевдокубічної O^* - фази в орторомбічну O' - фазу, який супроводжується появою статичних ЯТ- спотворень кристалічної решітки поблизу $\langle r_A \rangle \approx 1.19$ Å. Виявлене в роботі [172] сильне розширення рентгенівських рефлексів, отриманих при 300 К в зразках із середнім радіусом $\langle r_A \rangle \approx 1.16$ Å, свідчить про суттєве розупорядкування e_g - орбіталей Mn в ab - площинах цих зразків. Було також виявлено, що структурний O^* - O' перехід в орторомбічну фазу супроводжується початком різкого зростання електричного опору зразків при 300 К у міру збільшення концентрації Nd, викликаним, мабуть, появою діелектричної ЯТ- щілини в спектрі носіїв заряду.

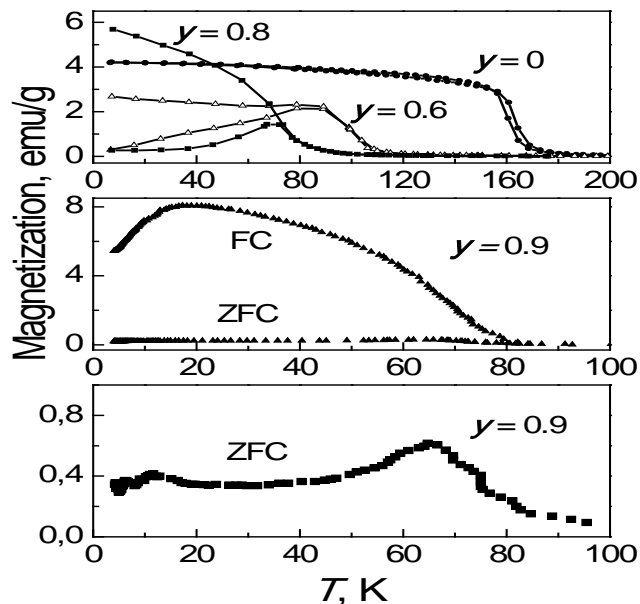


Рис. 4.8. Температурні залежності намагніченості $M(T)$ зразків системи $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ манганітів для концентрацій неодиму $y = 0, 0.6, 0.8$ і 0.9 , отримані в магнітному полі 50 Е при нагріванні зразка після охолодження в нульовому полі (ZFC- режим вимірювань) і в зовнішньому полі (FC- режим вимірювань).

Температурні залежності намагніченості зразків $M(T)$ в dc магнітному полі були отримані в різних полях ($H = 35, 50, 500$ Е і $1, 12$ кЕ) в ZFC- і FC-режимах вимірювань. Як видно з рис. 4.8, фазовий перехід в ФМ стан в початковому зразку $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($y = 0$) відбувається при критичній температурі $T_c \cong 160$ К. При цьому температурні залежності намагніченості зняті в ZFC- і FC-режимах практично не відрізняються. В залежності $M(T)$ намагніченості зразка з $y = 0$ відсутня характерна ознака скошеного феромагнетизму в вигляді різкого падіння намагніченості з пониженням температури поблизу температури $T_{CFM} < T_c$ [173, 174].

З ростом концентрації неодиму в інтервалі $0 \leq y \leq 0.5$ форма температурних залежностей сильно змінюється:

а) відбувається немонотонне зниження температури T_c переходу з парамагнітного стану в колінеарний ФМ стан від 160 К до 115 К;

б) з'являється широкий розмазаний по температурі пік кривих $M(T)$, отриманих в ZFC- і FC-режимах вимірювання поблизу температури $T_{CFM} < T_c$, лінійно зростаючої з ростом y від нуля до 82 К.

Таким чином, з аналізу температурних залежностей намагніченості $M(T)$ слід, що в ромбоедричній і псевдокубічній фазах $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ існують два фазових переходи: перехід в ФМ стан з критичною температурою $T_c(y)$, яка немонотонно зменшується з ростом y внаслідок фрустрації колінеарного ФМ стану, і перехід в стан скошеного ФМ з критичною температурою $T_{CFM} < T_c$, лінійно зростаючої зі збільшенням концентрації неодиму в зразках. Збільшення напруженості вимірювального поля від 50 Е до 12 кЕ не привело до якісної зміни температурних залежностей $M(T)$ намагніченості зразків. При концентраціях неодиму $0.5 < y \leq 0.8$ в ZFC-режимі вимірювань спостерігається тільки відносно вузький пік $M(T)$ поблизу температури переходу з парамагнітного (ПМ) в скошений АФМ стан T_{CAF} (рис. 4.8). Температура T_{CAF} лінійно зменшується з ростом y в інтервалі $70 \text{ К} \leq T \leq 82 \text{ К}$. Таким чином, концентраційна залежність критичної температури фазового переходу ансамблю спінів марганцю в основний скошений стан має вигляд широкого піку

з вершиною поблизу середньої величини ефективного радіуса $\langle r_A \rangle \approx 1.19 \text{ \AA}$, відповідного структурного $O^* - O'$ і електронного фазових переходів в системі $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. Існування низькотемпературного скошеного стану спінів Mn в системі $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ підтверджується також результатами дослідження дифракції нейтронів в цій системі [174].

Особливий інтерес представляють вимірювання намагніченості в зразках з $y = 0.9$ і 1.0 із середнім іонним радіусом в А - вузлах $\langle r_A \rangle \approx 1.16 \text{ \AA}$ (рис. 4.8 і 4.9). На малюнках показано, що при концентраціях неодиму $y \geq 0.9$ форма кривих $M(T)$ різко відрізняється від кривих намагнічування з меншою концентрацією неодиму.

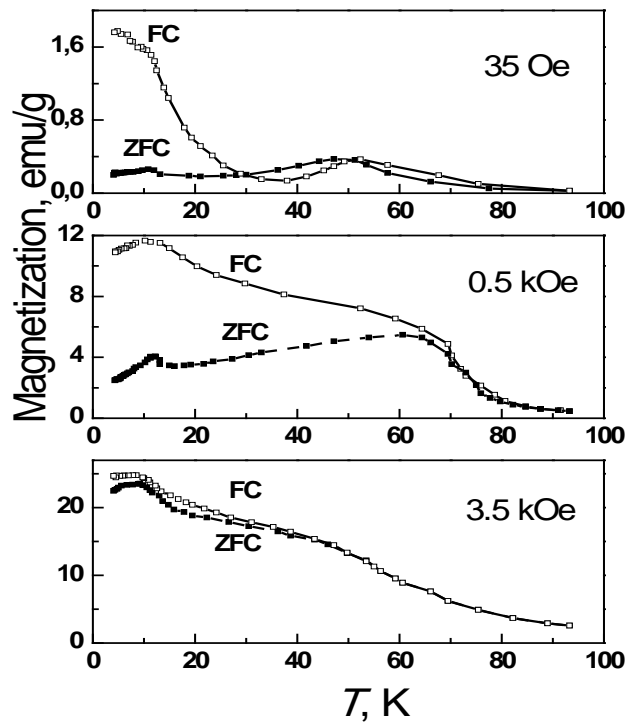


Рис. 4.9. Температурні залежності намагніченості $M(T)$, виміряні в ZFC- і FC- режимах в зразку з $y = 1.0$ в магнітних полях $H = 35 \text{ E}$, 0.5 кЕ і 3.5 кЕ відповідно.

Існує велика різниця між температурними залежностями намагніченості зразків, отриманих в ZFC- і FC- режимах. В обох режимах вимірювань криві намагніченості $M(T)$ містять особливості поблизу критичних температур $\sim 50 \text{ K}$

$i \sim 12$ К відповідно, близьких до температур фазових переходів в модульований АФМ стан A - і E - типу в мультифероїках $RMnO_3$. Форма і розташування цих особливостей сильно залежать від складу, величини вимірювального поля і режиму вимірювань. Крива температурної залежності намагніченості зразка з $y = 0.9$ при FC-режимі вимірювань має поблизу температури ~ 70 К форму, характерну для "розмазаного" фазового переходу в ФМ стан (рис. 4.8). Однак при температурах нижче 15 К відбувається різке падіння намагніченості з пониженням температури, в результаті якого формується дуже широкий пік $M(T)$ з вершиною поблизу 15 К. У ZFC-режимі вимірювань в слабких полях виявлено високотемпературний (ВТ) інтенсивний пік поблизу $T_{CAF} \cong 65$ К. Форма кривої $M(T)$ і критична температура T_{CAF} в зразку істотно залежали від напруженості вимірювального поля. В полях $H \geq 50$ Е при температурах нижче 12 К з'являлися ознаки формування АФМ фази у вигляді осциляцій намагніченості і низькотемпературного (НТ) піку кривих $M(T)$. Передбачається, що інтенсивний пік $M(T)$ поблизу 65 К пов'язаний з фазовим переходом з ПМ фази в скошену АФМ фазу A - типу. Тоді як слабкий невиражений повністю пік намагніченості при $T < 12$ К відповідає переходу АФМ фази A -типу в нестійку АФМ фазу E - типу. При вимірах в слабких полях була виявлена ступінчата структура ВТ піку у вигляді невеликих стрибків намагніченості поблизу 65 К типу "чортових" сходинок, добре досліджених раніше в модульованих магнітних структурах теоретично і експериментально [175-178]. Характерно, що кілька сходинок намагніченості проявляються також при температурах вище температури $T_{CAF} \cong 65$ К переходу в модульований АФМ стан, що, мабуть, викликано стабілізацією неспіврозмірних довгохвильових періодичних структур з хвильовими векторами $q_i \neq 0$ дефектами кристалічної решітки.

Подальше зростання концентрації неодиму до кінцевого значення $y = 1.0$ привів до значних змін температурних залежностей намагніченості. Виявлена також велика різниця між температурними залежностями намагніченості, отриманих в ZFC- і FC- режимах (рис. 4.9). З ростом напруженості поля H ця різниця зникає. В обох режимах криві $M(T)$ містять дві характерні для

магнітних фазових переходів в A - і E - фази особливості поблизу високої температури ~ 50 К і при більш низькій температурі ~ 12 К, форма і розташування яких сильно залежать від величини магнітного поля і режиму вимірювань. Температурна залежність намагніченості, отримана в FC-режимі вимірювань в слабкому магнітному полі 35 Е (рис. 4.9), різко відрізняється від аналогічних кривих в зразках з меншою концентрацією Nd. Відмінною рисою цієї кривої є чітко виражений перехід в скошений АФМ стан A -типу у вигляді інтенсивного ВТ (високотемпературного) піку намагніченості поблизу $T_{CAF} \cong 50$ К і сильне аномальне зростання намагніченості у вузькому інтервалі температур 4.2 - 20 К зі зломом кривої $M(T)$ поблизу 10 К. Відносно невелике збільшення концентрації неодиму призвело також до зникнення осциляцій намагніченості поблизу $T = 0$, виявлених в зразку з $y = 0.9$ в поле $H = 70$ Е в ZFC- режимі вимірювань, і появи вузького серпоподібного піку $M(T)$ поблизу 12 К. У той же час другий більш інтенсивний колоколоподібний ВТ пік намагніченості змістився до більш низькій температурі $T_{CAF} \cong 50$ К. Порівняння інтенсивностей ВТ і НТ піків намагніченості дозволяє стверджувати, що в зразку з $y = 1.0$ стійка в слабких магнітних полях АФМ фаза E - типу займає $\sim 20\%$ обсягу зразка при температурах нижче $T_E \cong 12$ К.

На основі вимірів температурних залежностей намагніченості $M(T)$ в поле 50 Ое 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. 4.10). Характерною особливістю цієї 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. Критичні температури фазових переходів T_{CAF} і T_E в модульовані АФМ стани A - і E - типу в зразку $\text{NdMnO}_{3+\delta}$ дуже близькі до критичних температур переходів в ХСГ і спіральний стан спінів марганцю, виявлений раніше в мультифероїке TbMnO_3 .

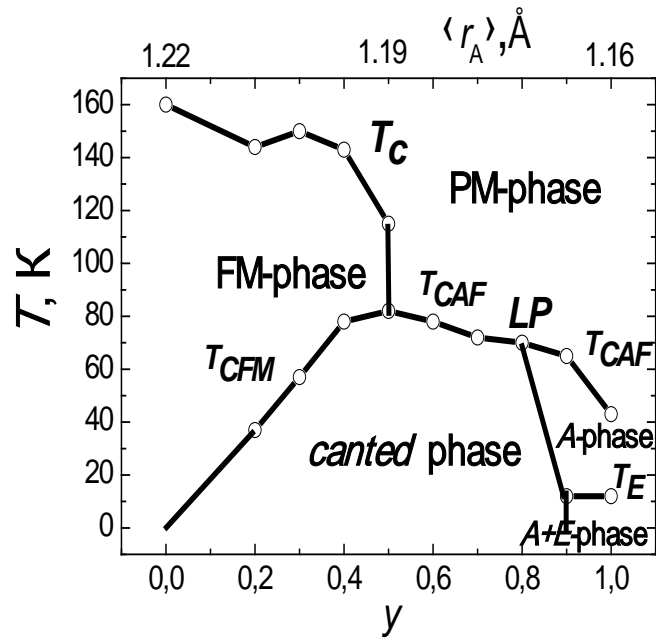


Рис. 4.10. Магнітна $T - y - \langle r_A \rangle$ фазова діаграма системи $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, побудована на основі результатів вимірювань температурних залежностей намагніченості в магнітному полі $H = 50$ Е. LP - передбачувана точка Ліфшиця.

Таким чином, в даній роботі було встановлено, що зменшення середнього радіусу рідкоземельних іонів в А- вузлах від початкової величини $\langle r_A \rangle = 1.22 \text{ \AA}$ до критичної позначки $\langle r_A \rangle \approx 1.19 \text{ \AA}$ призводить до зниження T_c і зникнення металевого ФМ стану. Температура Кюрі швидко зменшується з ростом концентрації Nd від 160 до 115 К, що викликано добре відомої фрустрацією ФМ стану в манганітах внаслідок ослаблення ДО при зменшенні $\langle r_A \rangle$. При цьому нікотемпературний скошений АФМ стан спінів Mn зберігається. Концентраційна залежність критичної температури переходу в скошений стан спінів Mn в системі $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з ростом y має вигляд широкого асиметричного піку з вершиною поблизу O^*-O структурного фазового переходу. Подібний пік залежності температури переходу в скошений стан був отриманий раніше теоретично де Женом для допованого анізотропного антиферомагнетика в рамках моделі подвійного обміну [179]. Згідно де Жену, в залежності від величини параметра $\xi = b_c x / |J| S^2$ (де b_c —інтеграл стрибків носіїв заряду між ab - площинами уздовж c -осі, x - концентрація дірок, J - величина

міжплощинної суперобмінної АФМ взаємодії) в системі реалізуються різні конфігурації спінів Mn. Для значень $2.5 < \xi < 4$ кут Θ_0 між намагніченостями сусідніх шарів в нульовому полі менше 103° , що відповідає скошеному ФМ основному стану. Зменшення параметра ξ в цьому випадку призводить до лінійного падіння температури T_c переходу в ФМ-стан з близькою до колінеарний орієнтацією спінів Mn і відповідно майже лінійному зростанню температури T_{CFM} переходу в скошений ФМ стан аж до їх перетину при критичній величині $\xi = 2.5$. При значеннях $\xi < 2.5$ передбачається існування скошеного АФМ стану с кутом $\Theta_0 > 103^\circ$ і критичною температурою T_{CAF} , яка нелінійно зменшується в міру зменшення параметра ξ . Отриманий в роботі [172] експериментальний пік залежності температури переходу в скошений стан в системі $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ можна якісно пояснити як результат ослаблення міжплощинного ДО і зростання АФМ суперобміна, індукованих спотвореннями решітки GdFeO_3 - і ЯТ- типу.

Результати вимірювань намагніченості в зразках $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з $y = 0.9$ і 1.0 в поле 50 Е свідчать про існування модульованого слабкоскошеного АФМ впорядкування спінів марганцю A - типу з критичною температурою упорядкування в слабкому зовнішньому полі $T_{CAF} \cong 65$ К і $T_{CAF} \cong 50$ К відповідно. Знайдена температура переходу в АФМ стан в зразку $\text{NdMnO}_{3+\delta}$ яка значно менше температури $T_N \sim 85$ К для A - типу антиферомагнітного порядку, виміряної раніше в недопованих зразках NdMnO_3 з тим же значенням іонного радіусу r_R в A -позиції [165]. У той же час, вона дуже близька до температури $T_N \sim 42$ К, що відповідає критичній температурі переходу з парамагнітної фази в антиферомагнітну в класичному мультифероїке TbMnO_3 . Така незвичайна поведінка температури переходу в АФМ фазу A -типу пов'язана, мабуть, з рихлістю кристалічної решітки самодопованих манганітів внаслідок наявності вакансій в позиції La, що призводить до сильнішого обертання MnO_6 октаєдрів в міру зменшення $\langle r_A \rangle$ ніж в недопованих манганітах RMnO_3 . В обох зразках були виявлені невеликі скачки кривих $M(T)$ подібні сходинкам чортової драбини, добре досліджені раніше в просторово модульованих структурах

різної природи [175-178]. У мультифероїках типу $RMnO_3$ такі особливості $M(T)$ були пояснені стрибкоподібною зміною хвильового числа q_s при переході з однієї неспіврозмірної модульованої фази в іншу [165-170]. Аномально низька температура переходу в скошений АФМ стан ~ 50 К, а також наявність стрибків кривих намагніченості $M(T)$ типу чортової драбини свідчать на користь появи поздовжньої синусоїдальної модуляції спінів Mn при температурах нижче ~ 50 К. Виявлені при зниженні температури зразка сходинки намагніченості відповідають стрибкоподібній зміні величини хвильового вектора ХСГ, неспіврозмірною з кристалічною решіткою. Механізм появи синусоїдальної модуляції слабоскошеної структури спінів Mn типу хвилі спінової густини при температурах нижче ~ 50 К, мабуть, аналогічний дослідженому раніше в $TbMnO_3$.

Причина появи модульованих АФМ фаз в недопованих манганітах $RMnO_3$, неспіврозмірних і співрозмірних з кристалічною решіткою, була добре досліджена в роботах [165, 180, 181]. Було запропоновано кілька механізмів формування синусоїдальної і спіральної структур спінів Mn в манганітах-мультифероїках. В роботі [165] було показано, що в $RMnO_3$ манганітах для рідкоземельних іонів R з великим радіусом реалізується неспіврозмірна АФМ структура A - типу, яка співіснують з $(\pi, \pi, 0)$ орбітальним упорядкуванням. Тоді як для малих r_R в області низьких температур виникає антиферромагнітний модульований порядок E - типу з хвильовим вектором, співрозмірним з кристалічною решіткою. Модульовані АФМ структури спінів марганцю виникають в результаті появи в ab - площинах анізотропної АФМ суперобмінної взаємодії між другими сусідами (наступними за найближчими), індукованої сильними спотвореннями кристалічної решітки $GdFeO_3$ - типу. Для величин r_R близьких до критичного значення, при якому при температурах нижче T_E магнітний порядок змінюється від A - типу до E - типу, в $RMnO_3$ манганітах в інтервалі температур $T_E < T < T_N$ існують модульовані АФМ спінові структури з хвильовими векторами неспіврозмірними з кристалічною

решіткою. Ця модель дозволила феноменологічно пояснити отримані в роботі експериментальні результати.

У недопованих манганітах поява модульованої E - фази з хвильовим вектором $\mathbf{q} = (\pi/2, \pi/2)$ було пояснено в рамках моделі подвійного обміну з орбітальним виродженням, тісно пов'язаного з ЯТ- спотвореннями решітки [180]. Уздовж зигзагоподібних ланцюжків $(3x^2 - r^2)$ - і $(3y^2 - r^2)$ - орбіталей в ab - площинах t_{2g} - спіні впорядковані феромагнітно, але вони мають АФМ орієнтацію в напрямку перпендикулярному ланцюжкам. У 3D випадку ця структура має вигляд стопки з ab - площин уздовж z - осі, причому напрямки спінів в сусідніх площинах протилежний. Було встановлено, що E - фаза стійка в широкому інтервалі значень антиферомагнітного обміну J_{AF} при малій і середній величині постійної λ електрон-фононного зв'язку, тоді як для $\lambda > 1.5$ цей інтервал істотно зменшується. Було також виявлено, що E - тип АФМ впорядкування спінів завжди відповідає діелектрику з таким же орбітальним порядком як і АФМ фаза A - типу, яка виникає при сильному зв'язку електронів з кристалічною решіткою. Згідно з отриманою $\lambda - J_{AF}$ фазовою діаграмою, антиферомагнітні A - і E - фази найбільш близькі при значеннях $\lambda \sim 1.6$, що відповідає ситуації яка спостерігається експериментально в $R\text{MnO}_3$ манганітах. Іншими словами, модульована антиферомагнітна E - фаза стійка завдяки появі зигзагоподібної структури e_g -орбіталей в ab - площинах, характерної для зонного діелектрика. Передбачено, що критична температура T_E переходу з парамагнітного в антиферомагнітний стан E - типу залишається постійною в широкому інтервалі значень параметра J_{AF} , що добре узгоджується з експериментальними результатами.

Згідно [181], при проміжних значеннях параметра антиферомагнітного обміну J_{AF} система спінів в низькотемпературній фазі недопованих манганітів $R\text{MnO}_3$ упорядковується в антиферомагнітну структуру E - типу, яка складається з феромагнітних зигзагоподібних ланцюжків, пов'язаних антиферомагнітно. Горизонтальні і вертикальні сходи ланцюжків складаються з двох іонів марганцю. Для досить великих величин ян-теллерівського зв'язку АФМ

магнітний порядок E -типу співіснує з орбітальним порядком схожим на впорядкування орбіталей в A - фазі, який відкриває ян-теллерівську щілину поблизу енергії Фермі. Мінімізуючи і порівнюючи вільні енергії фаз A , E - типу і парамагнітної фази, автори побудували $T - J_{AF}$ фазові діаграми для різних величин параметра λ ян-теллерівського зв'язку. Було отримано, що при високих температурах система спінів завжди парамагнітна. Для малих величин J_{AF} система проявляє феромагнітне впорядкування при низьких температурах, тоді як при середніх значеннях параметра J_{AF} з'являється антиферомагнітний порядок E - типу. Температура Кюрі, відповідна переходу з парамагнітної в ФМ впорядковану A - фазу, зменшується лінійно з ростом J_{AF} , до тих пір поки не досягне критичної величини, що відповідає переходу з парамагнітної в АФМ впорядковану E - фазу, при якому температура переходу T_N практично не залежить від величини параметра J_{AF} . Перехід з парамагнітної в впорядковану A - фазу носить характер фазового переходу другого роду, тоді як антиферомагнітний порядок E - типу виникає в результаті фазового переходу першого роду. Фазова діаграма, представлена в [181], містить точку Ліфшиця, в якій зустрічаються однорідна феромагнітна A - фаза, модульована АФМ впорядкована E - фаза і розвпорядкована парамагнітна фаза. Поблизу точки Ліфшиця є широкий інтервал значень J_{AF} , для яких з ростом температури система спінів Mn піддається $E - A$ переходу з подальшим переходом в парамагнітний стан при температурі $T_N > T_E$. Отримані в [181] магнітні $T - J_{AF}$ фазові діаграми дозволяють якісно оцінити роль конкуренції АФМ обмінної взаємодії і феромагнітного ДО в появі модульованих фаз A - і E - типу в дослідженою в даній роботі системі $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ манганітів.

Механізм появи особливостей намагніченості в низькотемпературних фазах зразків $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з $y = 0.9$ і 1.0 у вигляді сходинок кривих $M(T)$ можна пояснити на основі теоретичного і експериментального дослідження подібних сингулярностей типу чортової драбини, знайдених раніше в різного роду модульованих структурах [175-178]. Так наприклад, в роботі [175] було досліджено зміну періодичності синусоїдально-модульованих структур в

залежності від температури на основі моделі середнього поля, в якій враховувалася обмінна взаємодія між найближчими і далекими спінами, яка залежить від температури. Було встановлено, що:

а) періодичність змінюється східчасто в залежності від температури в повній відповідності з експериментальними даними;

б) в широкому інтервалі температур періодичність "захоплюється" при декількох значеннях хвильового вектора, співрозмірних з постійною кристалічної решітки;

в) існує велика кількість співрозмірних фаз стійких в дуже вузькому інтервалі температур.

Елементарними збудженнями магнітних структур є фазон з дуже малою енергією активації, які відповідають утворенню періодичних побудов з доменних стінок. Отримана в ряді робіт температурна залежність змін періодичності досліджених синусоїдальних структур має незвичайний ступінчатий характер у вигляді так званої чортової драбини. У той час як температурний інтервал існування співрозмірних фаз обмежений низькими температурами, індуковані температурою флуктуації модульованих структур у вигляді фазонів виникають при значно більш високих температурах. Відомо, що період співрозмірних модульованих структур дорівнює просто твору цілого числа на постійну кристалічної решітки. Іншими словами, хвильовий вектор, що характеризує співрозмірну фазу, становить раціональну частину вектора зворотньої решітки. Для неспіврозмірних структур ця умова не виконується. Періодичність модульованої структури можна змінювати зовнішнім впливом, наприклад магнітним полем, тиском, зміною температури зразка. При цьому хвильовий вектор модульованої структури є безперервною, але не аналітичною функцією зовнішнього впливу і має незвичайну ступінчасту форму у вигляді чортової драбини, яка виявляється в експерименті у вигляді сингулярностей температурних і польових залежностей магнітної сприйнятливості і намагніченості. У ряді робіт була побудована теорія доменних стінок

(солітонов) для пояснення фазового переходу модульованої структури з неспіврозмірного в співрозмірний стан поблизу точки Ліфшиця.

В роботі [172] було детально досліджена незвичайна поведінка намагніченості АФМ структури A - типу поблизу T_{CAF} з ростом поля для відносно слабких полів $H < 10$ кЕ. Було встановлено, що зростання вимірювального поля H призводить до сильної зміни форми кривої $M(T)$ поблизу T_{CAF} , а також критичної температури переходу з ПМ фази в слабоскошений АФМ стан A - типу в обох зразках. Аномальна поведінка магнітних властивостей зразків $La_{1-y}Nd_yMnO_{3+\delta}$ з $y = 0.9$ і 1.0 з ростом напруженості вимірювального поля можна пояснити в рамках існуючих уявлень про фазовий перехід квазідвовимірних гейзенбергівських АФМ в спін-флоп стан. Для двохпідрешіткового АФМ с зникаюче малою магнітною анізотропією механізм спін - флоп переходу гранично простий [182]. Якщо магнітне поле направлено паралельно осі легкого намагнічування, антипаралельні намагніченості двох підрешіток прагнуть повернутися так, щоб їх орієнтація була перпендикулярна напрямку поля H . В дуже слабких полях наявність анізотропії перешкоджає зміні вихідної орієнтації намагніченностей. Однак при досягненні критичного значення поля H_{SF} магнітні моменти підрешіток різко розвертаються так, що вектор їх різниці орієнтується перпендикулярно вектору H . При подальшому зростанні поля намагніченості підрешіток будуть поступово повертатися до напрямку паралельному осі легкого намагнічення з подальшим переходом в парамагнітний стан для полів $H > H_c$. Таким чином, в досить сильних полях намагніченості двох підрешіток гейзенбергівських АФМ з малою анізотропією стають паралельними і спрямовані вздовж магнітного поля. Зміна орієнтації намагніченностей підрешіток в полях більших критичного значення H_{SF} супроводжується різкою зміною польових і температурних залежностей намагніченості, а також поведінки критичних ліній ФП поблизу бікритичної точки магнітних $H - T$ фазових діаграм.

У даній роботі вимірювання намагніченості проводилися в керамічних зразках, що значно ускладнює спостереження спін - флоп переходу. В цьому

випадку реалізується ситуація з випадковою орієнтацією зовнішнього поля щодо напрямків кристалографічних осей окремих гранул. Однак як показали отримані в даній роботі експериментальні результати, це не виключає можливість спостерігати характерні для спін-флоп переходу особливості магнітних властивостей у разі АФМ з зникаюче малою (нульовою) магнітною анізотропією. Було показано, що в зразку з $y = 0.9$ чітко проявляється зміщення вузького піку намагніченості в сторону більш низьких температур із зростанням поля від значення $H = 35$ Е до критичної величини $H_{SF} \sim 2.1$ кЕ. Зміщення піку супроводжується його розширенням і розщепленням результуючої кривої намагніченості $M(T)$ на дві складові $M_{\parallel}(T)$ і $M_{\perp}(T)$, що відповідають двом вкладам в намагніченість, викликаними H_{\parallel} і H_{\perp} компонентами зовнішнього магнітного поля. Асиметрична форма усередненої по температурі кривої $M(T)$ в поле 700 Е аналогічна добре відомій асиметричній формі неоднорідне розширеного по магнітному полю спектра ЕПР з анізотропним g - фактором при вимірах в порошках. У магнітному полі $H > H_{SF}$ відбувається зростання критичної температури переходу для компоненти H_{\parallel} і відповідно зближення піків $M_{\parallel}(T)$ и $M_{\perp}(T)$. Це призводить до формування широкого, але симетричного піку усередненої по температурі намагніченості $M(T)$ поблизу критичної температури переходу з ПМ в спін - флоп стан спінів Mn. Подальше зростання поля супроводжується вибудовуванням спінів вздовж напрямку магнітного поля. Ансамбль поляризованих зовнішнім полем спінів Mn поводить при переході з ПМ фази в спін - флоп фазу як ансамбль спінів в звичайному феромагнетику поблизу ФП. Цим можна пояснити різке зростання намагніченості поблизу критичної температури ФП, експериментально спостережуваний в даній роботі. Подібні міркування можна застосувати і до аномальних змін форми кривої $M(T)$ в зразку з $y = 1.0$, в якому передбачається нульова магнітна анізотропія в ab - площинах.

Представлені на рис. 4.11 і 4.12 експериментальні $H - T$ магнітні фазові діаграми зразків з $y = 0.9$ і 1.0 також свідчать про існування спін - флоп фази в цих зразках. Критична лінія переходу з неупорядкованого ПМ стану в

упорядкований АФМ стан в зразку з $y = 0.9$ має чітко виражену сингулярність у вигляді вузького провалу температурної залежності ФП поблизу поля $H_{SF} \sim 2.1$ кЕ (рис.4.11). Передбачається, що в полях $H > H_{SF}$ в зразку реалізується спін-флоп стан. У той же час, $H - T$ магнітна фазова діаграма зразка з $y = 1.0$, представлена на рис. 4.12, демонструє різке зростання критичної температури ФП з ростом поля від нуля, що характерно для переходу з парамагнітної фази в спін-флоп стан в 2D антиферромагнетиках з нульовою магнітною анізотропією.

Подібна поведінка критичних ліній фазових переходів поблизу бікритичних точок $H - T$ магнітних фазових діаграм в АФМ з різною розмірністю і анізотропією добре досліджено раніше теоретично [183-188] і експериментально. В роботі [183] розглянуто найпростіший випадок одноосьного антиферромагнетика з ізотропним обміном J і малої енергією анізотропії D . Автори побудували фазову діаграму в $(H_{\parallel} - T)$ площині, на якій існує "спін - флоп точка" (H_b, T_b) .

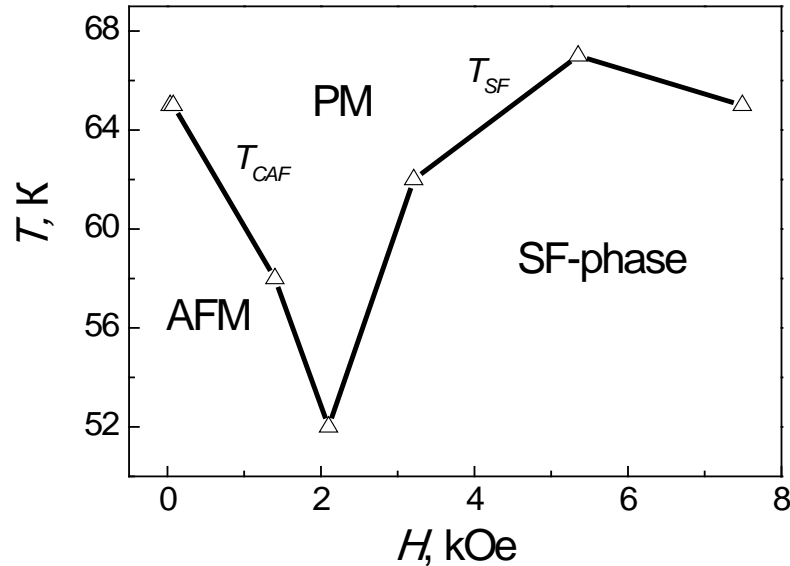


Рис. 4.11. Магнітна $T - H$ фазова діаграма зразка з концентрацією неодиму $y = 0.9$, побудована за даними вимірів температурних залежностей намагніченості в постійних магнітних полях 35 Е - 7.5 кЕ.

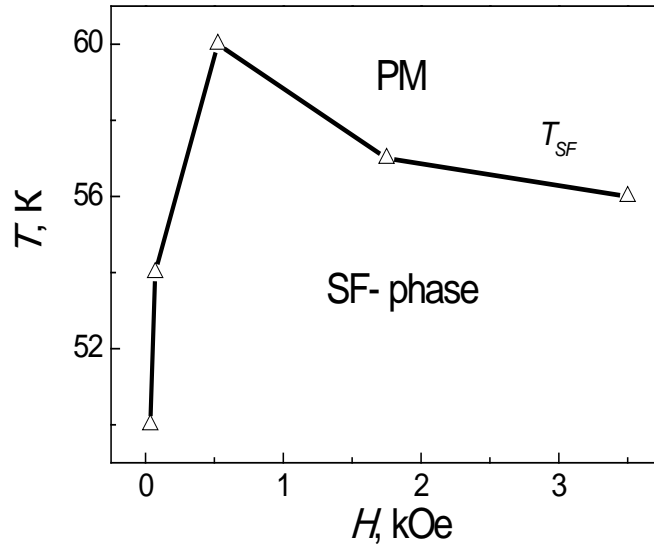


Рис. 4.12 - Магнітна $T - H$ фазова діаграма зразка з концентрацією неодиму $y = 1.0$, побудована за даними вимірів температурних залежностей намагніченості в постійних магнітних полях від 35 Е до 3.5 кЕ.

При значеннях поля $H < H_b$ критична температура переходу в АФМ стан зменшується з ростом поля, що характерно для ізінговського антиферомагнетика. У той же час, для $H > H_b$ очікується збільшення критичної температури переходу в спін - флоп фазу з ростом H , що характерно для ізотропної гейзенбергвської або XU - подібної критичної поведінки. Дві критичні лінії $T_c(H)$, що відповідають фазовим переходам з різною орієнтацією спінів, зустрічаються на магнітній $H - T$ фазовій діаграмі в бікритичній точці (H_b, T_b) . У 2D антиферомагнетику поведінка критичних ліній поблизу бікритичної точці визначається в основному величиною і знаком параметра анізотропії A [188]. Для $A < 0$ реалізується XU перехід Костерлітца-Таулесса (КТ) при будь-якій величині H , тоді як у разі $A > 0$ очікується зустріч в бікритичній точці ізінговської лінії (малі поля) і лінії КТ-переходу. Фазова діаграма на рис. 4.11, мабуть, відповідає випадку $A > 0$. При відсутності анізотропії, тобто коли постійна анізотропії $A = 0$, магнітна $T - H$ фазова діаграму складається з однієї $T_{KT}(H)$ критичної лінії, що закінчується в

бікритичної точці при $H=0$. Діаграма на рис. 4.11 добре узгоджується з моделлю ізотропного 2D АФМ. В роботі [185] було передбачене існування в спін-флоп фазі 2D ізотропного АФМ сильних флуктуацій АФМ порядку у вигляді пар вихор-антивихор, індукованих магнітним полем. Зростання магнітного поля повинно призводити до дисоціації цих пар на поодинокі вихори. Мабуть, дисоціація пар 2D вихорових флуктуацій в зразку з $y = 1.0$ в полях $H > H^* \sim 0.5$ кЕ на поодинокі вихори (магнітні діполі) може пояснити різку зміну форми $M(T)$ поблизу T_{SF} і появу гострого піку $T_{SF}(H)$ поблизу H^* (рис. 4.12). Стрибок концентрації одиночних 2D магнітних вихорів в ab -площинах в зразку з $y = 1.0$ для $H > H^*$ аналогічний спонтанній дисоціації вихорових пар з ростом температури поблизу T_c при добре відомому топологічному фазовому переході Костерлітца-Таулесса в 2D надпровідниках.

Ще одним свідченням існування спін - флоп переходів, індукованих слабкими магнітними полями в модульованій АФМ фазі A - типу, є аномалія ізотерм $M(H)$ при температурах близьких до $T = 0$ в зразках з $y = 0.9$ і 1.0 ., Було знайдено, що поблизу критичної напруженості зовнішнього поля $H_{SF} \sim 2.5$ кЕ в обох зразках при дуже низьких температурах спостерігається різке зростання намагніченості, характерне для спін - флоп фазового переходу. Зі зниженням температури до 0.5 К перехід набуває форму стрибка намагніченості, характерного для індукованого слабким полем спін - флоп фазового переходу першого роду. Подібна поведінка польових залежностей $M(H)$ добре досліджена в 2D гейзенбергівських антиферромагнетиках поблизу критичних полів H_{SF} спін-флоп фазових переходів [185]. Незвично малі величини критичних полів спін-флоп переходів, отримані в даній роботі при температурах поблизу $T = 0$, є додатковим доказом зникаюче малою (нульовою) магнітної анізотропії A - фази в ab - площинах зразків з $y = 0.9$ і 1.0 системи $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$.

Дослідження залежностей $M(T)$ в інтервалі температур $4.2 - 20$ К в різних режимах вимірювань в магнітних полях з напругою від 35 Е до 10.7 кЕ дозволило визначити цікаві особливості формування і поведінки АФМ фази E - типу в

зразках з $y = 0.9$ і 1.0 поблизу абсолютного нуля температур. Як видно з рис. 4.13, в слабкому магнітному полі 35 E відсутні будь-які ознаки формування впорядкованої структури спінів марганцю E - типу в зразку з $y = 0.9$ при зниженні температури. В поле 70 E при температурах нижче ~ 12 К були

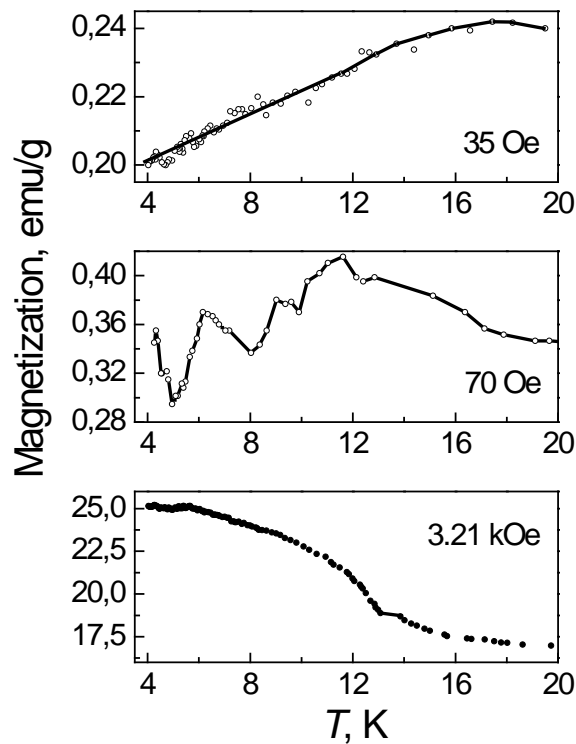


Рис. 4.13 - Ознаки зародження нестійкої АФМ фази E - типу в зразку з $y = 0.9$ поблизу нульової температури при вимірах намагніченості в слабких полях.

виявлені квазіперіодичні осциляції кривої $M(T)$ з періодом ~ 3 К. Зі зниженням температури амплітуда коливань намагніченості зростає, що вказує на існування сильних флуктуацій намагніченості зразка в нульовому полі поблизу температури $T = 0$. Передбачається, що ці коливання намагніченості відповідають флуктуаціям параметра порядку АФМ фази E - типу, що зароджується поблизу абсолютного нуля температур. З ростом напруженості вимірювального поля флуктуації намагніченості зникають, але з'являється нова цікава особливість намагніченості зразка поблизу $T = 0$ у вигляді частково "прихованого" піку кривої $M(T)$, індукованого полем $H > 0.5$ кЕ. На рис. 4.14

показана еволюція температурної залежності намагніченості поблизу абсолютного нуля температур із зростанням напруженості поля H .

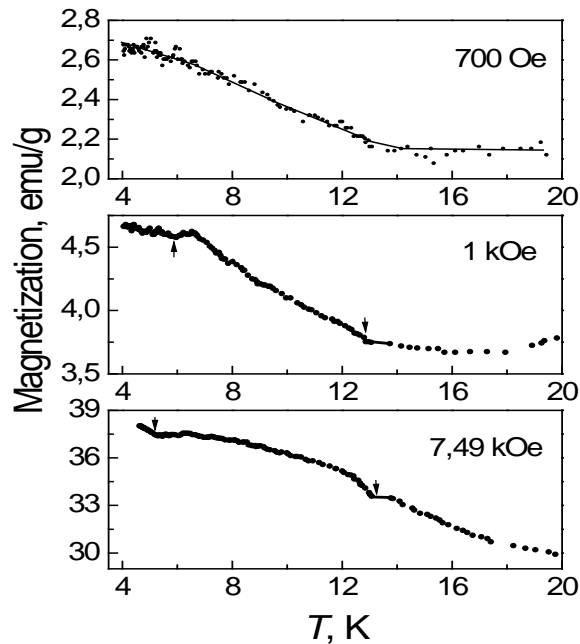


Рис. 4.14 - Витягування "прихованого" АФМ стану E - типу сильним магнітним полем в область позитивних температур в зразку з $y = 0.9$.

З малюнка 4.14 видно, що в магнітному полі 0.7 кЕ спостерігається практично лінійне зростання намагніченості з пониженням температури нижче 12 К замість очікуваного піку кривої $M(T)$. Цей результат можна інтерпретувати як початок переходу в віртуальну АФМ фазу E - типу, існуючу в зразку при температурах нижче $T = 0$. Це далеко не новий прояв існування "прихованих" упорядкованих АФМ станів при негативних температурах, індуковане зовнішнім впливом (магнітне поле, тиск) . Як видно з малюнка 4.14, магнітне поле лише частково "витягує" цей віртуальний стан в область позитивних температур. Однак остаточного формування піка кривої $M(T)$ в зразку з $y = 0.9$ не відбувається з пониженням температури до 4.2 К навіть в магнітному полі ~ 7.5 кЕ. Таким чином, АФМ фаза E - типу в цьому зразку нестійка.

Як видно з рис. 4.15 і 4.16, в зразку з $y = 1.0$ в інтервалі температур 4 - 12 К спостерігалися зовсім інші особливості кривих $M(T)$, отриманих в ZFC і FC

режимах вимірювань в полях з різною напруженістю. У слабких полях при температурах нижче 12 К формується більш стійка АФМ фаза E - типу, якій відповідає слабкий вузький пік намагніченості. Як було показано вище, АФМ фаза E - типу займає лише $\sim 20\%$ обсягу зразка. Переход частини зразка з скошеної АФМ фази A - типу в АФМ фазу E - типу при температурах нижче $T_E \cong 12$ К в поле 70 Е проявляється у вигляді вузького піку кривої $M(T)$ (рис. 4.15).

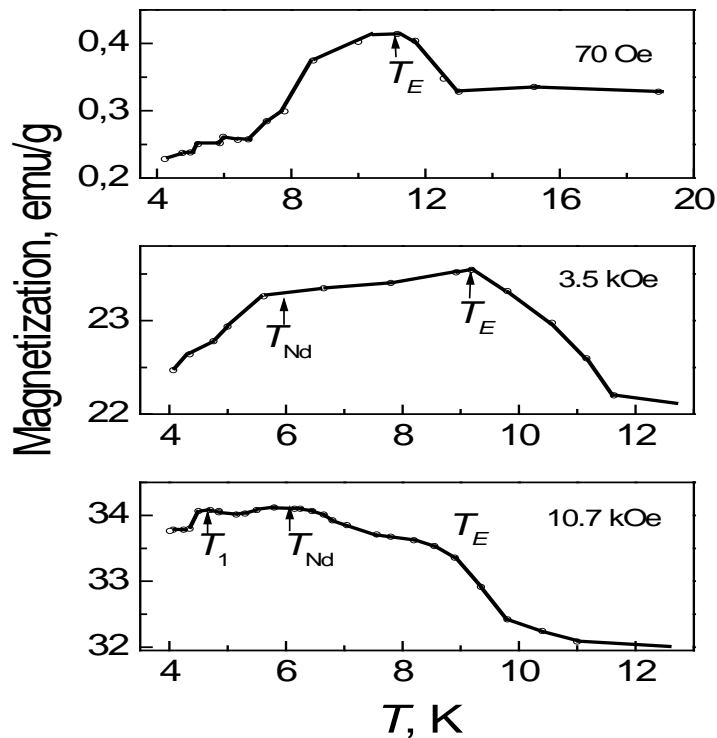


Рис. 4.15. - Індуковане полем $H > 3.5$ кЕ впорядкування магнітних моментів неодиму в зразку з $y = 1.0$ з критичною температурою $T_{Nd} \cong 6$ К.

З ростом напруженості магнітного поля до 2 кЕ пік уширюється і зміщується до ~ 9 К, що можна пояснити фрустрацією АФМ стану E - типу внаслідок зростання ДО з ростом поля. Це припущення підтверджується лінійним зростанням намагніченості зразка $M(H)$ при 0.5 К у міру зростання H до 2 кЕ. Цей результат свідчить про метастабільність низькотемпературної АФМ фази E - типу в $NdMnO_{3+\delta}$. У магнітному полі 3.5 кЕ з'являється додатковий пік кривої $M(T)$ поблизу критичної температури $T_{Nd} \cong 6$ К, відповідний добре відомому в

літературі фазовому переходу магнітних f - моментів рідкоземельних іонів R в недопованих $RMnO_3$ манганітах в модульований АФМ стан [165-171]. В результаті зближення з ростом поля критичних температур T_E і T_{Nd} фазових переходів в підрешітках Mn і Nd, формується усереднений широкий пік намагніченості з чітко вираженими особливостями поблизу ~ 6 К і ~ 9 К (рис. 4.15). Таким чином, в зразку з $y = 1.0$ в полях $H \geq 3.5$ кЕ при $T < 12$ К виникає сильнозв'язаний $f - d$ взаємодією модульований стан магнітних моментів підрешіток Mn і Nd. При подальшому зростанні напруженості вимірювального поля до ~ 11 кЕ відбувається ще більше зближення критичних температур двох АФМ фазових переходів і перерозподіл їх вкладів у сумарну намагніченість.

Представляють також інтерес незвичайні особливості температурних залежностей намагніченості $NdMnO_{3+\delta}$ манганіту, виявлені вперше в даній роботі в вигляді дуже вузьких піків кривих $M(T)$ в магнітному полі $H = 10.7$ кЕ поблизу нульової температури (рис. 4.15 і 4.16). Характерно, що ці особливості відсутні при вимірах намагніченості в слабших полях. Як добре видно з рис. 4.16, в ZFC- режимі вимірювань з ростом температури відбувається стрибок намагніченості поблизу температури $T_1 \cong 4.5$ К з наступним плавним спадом. Це призводить до формування поблизу температури T_1 дуже вузького піку намагніченості незвичайної форми. Інтенсивність індукованого зростанням температури піку порівнянна з внеском в намагніченість магнітних моментів Nd поблизу критичної температури T_{Nd} . У FC- режимі вимірювань замість одиночного додаткового піку намагніченості з ростом температури виникає дублет добре виражених теплових збуджень в дуже вузькому інтервалі температур поблизу $T_1 \cong 4.5$ К і $T_2 \cong 5$ К. Інтенсивності піків намагніченості поблизу цих температур приблизно рівні. Їх можна порівняти за величиною з інтенсивністю піка намагніченості зразка $M(T)$ поблизу температури T_{Nd} .

Поява піків намагніченості з настільки низькою енергією збудження не можна пояснити в рамках існуючих в даний час уявлень про магнітні властивості манганітів. Можна припустити, що виявлені в $NdMnO_{3+\delta}$ манганіті поблизу $T = 0$ вузькі піки намагніченості викликані появою добре відомих піків

густини станів вільних носіїв заряду $\nu_B(E)$ на рівнях Ландау в квантуючому магнітному полі [189]. Є кілька причин для цього припущення:

а) знайдена в даній роботі квазідвовимірність електронних і магнітних властивостей $\text{NdMnO}_{3+\delta}$ в ab - площинах;

б) особливості намагніченості виникають тільки в сильному квантуючому полі, при якому можлива поява дискретних рівнів Ландау;

в) піки намагніченості поблизу температур T_1 і T_2 мають форму, характерну для густини станів вільних носіїв заряду $\nu_B(E)$ на рівнях Ландау;

г) поява другого піку намагніченості в FC- режимі вимірювань поблизу температури T_2 можна пояснити додатковим спіновим розщепленням рівнів Ландау спектра дірок, викликаним поляризацією намагніченості зовнішнім магнітним полем в процесі охолодження зразка;

д) піки спостерігаються тільки при низьких температурах поблизу $T = 0$.

Для підтвердження запропонованого пояснення виявлених аномалій кривих $M(T)$ будуть потрібні додаткові виміри намагніченості і опору зразків $\text{NdMnO}_{3+\delta}$ в полях $H > 11$ кЕ поблизу нульової температури.

Таким чином, в роботах [147, 172] було показано, що в системі $\text{NdMnO}_{3+\delta}$ ($\delta \sim 0.1$) поряд із спотворенням кристалічної решітки GdFeO_3 -типу, викликаним ізовалентним заміщенням іонів La^{3+} рідкоземельними іонами Nd^{3+} з меншим радіусом, відбувається зростання довжини кореляцій локальних ЯТ-спотворень. Це призводить до зигзагоподібного упорядкування e_g - орбіталей Mn в ab - площинах і появи колективних статичних ЯТ- спотворень. Поява і зростання колективних ЯТ- спотворень при зменшенні середнього іонного радіусу $\langle r_A \rangle$ в А-вузлах перовскітоподібної матриці супроводжується зниженням симетрії кристалічної решітки внаслідок фазового переходу від псевдокубічної O^* - фази до орторомбічної O' - фази при значеннях $\langle r_A \rangle \approx 1.19$ Å. Структурний фазовий перехід призводить до появи ЯТ- щілини в спектрі носіїв заряду, що відповідає індукованому спотвореннями решітки електронному фазовому переходу метал - діелектрик. Виявлено тісний зв'язок між

структурними перетвореннями і еволюцією скошених ФМ, АФМ станів спінів Mn в $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з ростом концентрації неодиму.

Результати вимірювань намагніченості $M(T)$ в зразках з $y = 0.9$ і 1.0 для значень $\langle r_A \rangle \approx 1.16 \text{ \AA}$ свідчать про існування в цих зразках в області низьких температур двох просторово-модульованих АФМ фаз A - і E - типу з критичними температурами фазових переходів T_{CAF} і T_E відповідно. Виявлено характерні ознаки спін - флоп фазового переходу в цих зразках, індукованого слабкими магнітними полями. Магнітні $T - H$ фазові діаграми для $y = 0.9$ і 1.0 зразків характерні для квазідвовимірного антиферромагнетика з малою (нульовою) магнітною анізотропією в ab - площинах. У зразку $\text{NdMnO}_{3+\delta}$ при температурах нижче $T_E \cong 12 \text{ K}$ в слабких вимірювальних полях існує двофазний АФМ стан, в якому домінує A - тип упорядкування спінів марганцю. З ростом напруженості вимірювального поля, в магнітних полях $H > 3.5 \text{ кЕ}$ виникає додаткове АФМ впорядкування магнітних моментів Nd з критичною температурою $T_{Nd} \cong 6 \text{ K}$. Вперше виявлені ознаки квантування спектра вільних дірок в ab - площинах в полях $\sim 11 \text{ кЕ}$ при температурах близьких до абсолютного нуля температур.

4.3. Формування спінової і електрон-діркової квантових рідин в фрустрованих манганітах $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$

У роботах [190-192] було показано, що в основі багатьох явищ, пов'язаних з утворенням різних видів спінового і зарядового впорядкування лежать процеси формування і руйнування локальних електронних кореляцій. Періодична структура зарядів і спінів стає стабільною тільки тоді, коли концентрація електронів задовольняє умові співрозмірності з кристалічною решіткою. Моттівський ізолятор найбільш яскравий приклад таких співрозмірних структур, в якому концентрація електронів в зоні провідності $n = 1 - x$ дорівнює простому дробовому або цілому числу. Автори досліджували механізм формування і квантового плавлення стану відповідного діелектрика в упорядкованих системах з геометричною фрустрацією в рамках модифікованої

хаббардівської $t-t'$ моделі для трикутної кристалічної решітки при половинному заповненні зони провідності. На підставі проведеного розрахунку була побудована $U/t - t'/t$ фазова діаграма. Отримано, що діелектричний стан з відповідним зарядовим впорядкуванням стабілізується при простих дрібних значеннях $0.5 < n < 1$. У той же час квантові флуктуації руйнують зарядове впорядкування для $n < 0.5$ у міру зростання концентрації дірок x . Діелектрична АФМ структура в стані з зарядовим впорядкуванням з критичною температурою T_{CO} плавиться з ростом геометричної фрустрації яка визначається параметром фрустрації t'/t . При цьому поблизу фазового переходу метал-діелектрик з'являються два нових немагнітних стану - діелектрична рідина спінів і парамагнітний метал (газ вільних носіїв). Це передбачає можливість зменшення локального магнітного моменту аж до його зникнення.

У манганітах аналогічний стан з геометричною фрустрацією зазвичай реалізується в зразках з майже половинним заповненням зони провідності. В області низьких температур в цих зразках існує діелектричний стан з зарядовим / орбітальним упорядкуванням. Цей стан є стійким тільки у вузькому інтервалі концентрацій електронів, які відповідають умові співрозмірності. Основним магнітним станом цих систем є антиферромагнітна SE - фаза, що складається з ферромагнітних зігзагоподібних ланцюжків, пов'язаних антиферромагнітно. На думку авторів [193], формування цього стану обумовлено конкуренцією між кінетичною енергією електронів і енергією магнітного обміну. Безлад, викликаний орбітальними флуктуаціями, може бути заморожений магнітними, решіточними і зарядовими нестабільностями. Комбінована дія цих трьох нестабільностей призводить до появи ефективного 1D діелектричного стану з зарядовим впорядкуванням при $T \leq T_{CO}$ і незвичайними магнітними властивостями. Цей стан є в дійсності зарядово-впорядкованим завдяки хаббардівській кореляції на вузлах кристалічної решітки. В рамках моделі подвійного обміну електрони можуть стрибати тільки між вузлами з ФМ орієнтованими спінами, тому в SE - фазі можливі стрибки електронів тільки в межах зігзагоподібних ланцюжків, що призводить до квазі-одновимірних

флуктуацій заряду в цій фазі. Елементарна комірка зигзагоподібного ланцюжка містить атоми Mn з геометрією розташування типу фрустрованої трикутної решітки з одним усередненим електроном, стрибаючим між двома нееквівалентними позиціями Mn з різною швидкістю. При зменшенні концентрації вільних дірок система стає нестійкою до поділу на діелектричну та металеву фази.

Відомо, що в недопованих манганітах $RMnO_3$ (Eu, Gd, Tb) з відносно великим іонним радіусом в А-позиції реалізується орторомбічна структура кристалічної решітки типу перовскіту з сильними спотвореннями. У той же час в манганітах з меншим іонним радіусом $R = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ і Y спостерігається гексогональна структура решітки. На відміну від манганітів $RMnO_3$ з решітками типу перовскіту (мультифероїки), гексагональні $RMnO_3$ з'єднання переходять в фероелектричний стан з дуже високою температурою і мають АФМ перехід зі значно більш низькою температурою (фероелектромагнетикі). У $YMnO_3$ перехід в антиферомагнітний стан відбувається при температурах нижче $T_N = 70$ К, тоді як перехід в фероелектричний стан здійснюється поблизу $T_{FE} \sim 900$ К [194]. Атоми Mn в $YMnO_3$ формують в ab - площинах 2D сітку, розділену вздовж c - осі атомами ітрію. Антиферомагнітний зв'язок між найближчими сусідами формує трикутну сітку магнітних моментів іонів Mn^{3+} , що призводить до ефектів фрустрування. Впорядкування спінів не відбувається при зниженні температури аж до 70 К. Для $YMnO_3$ були визначені температура переходу в впорядкований АФМ стан $T_N = 70$ К і температура Кюрі-Вейсса $\theta_{CW} = -545$ К. Таким чином, параметр фрустрації АФМ стану $\theta_{CW} / T_N \approx 7.8$ досить високий.

В роботі [194] методом розсіювання нейтронів було знайдено існування фази спінової рідини в порошок $YMnO_3$ при температурах вище критичної температури $T_N = 70$ К, що відповідає появі в зразку чітко вираженої хвилі спінової густини (ХСГ). Передбачається, що спінова рідина в $YMnO_3$ виникає внаслідок існування геометрично фрустрованих магнітних моментів Mn. Причиною геометрично фрустрованого магнетизму є формування спінами Mn

двовимірної сітки трикутників, пов'язаних спільними вершинами. Головною відмінністю YMnO_3 від інших геометрично фрустрованих 2D гейзенбергівських спінових систем є дуже мала анізотропія в площинах легкого намагнічення. Знайдено, що вище T_N існує сильне дифузне розсіювання нейтронів, що свідчить про наявність короткодіючих динамічних кореляцій характерних для фази спінової рідини. Було встановлено, що при температурах вище T_N внесок спінових кореляцій між другими сусідами в розсіювання нейтронів зменшується з ростом температури, але все ще зберігається при 200 К. Передбачається, що кореляції існують в ПМ фазі і при більш високих температурах, що характерно для спінової рідини з великим значенням параметра фрустрації θ_{CW}/T_N . Дифузне розсіювання нейтронів на короткодіючих кореляціях спостерігалось також при температурах нижче T_N . Це говорить про те, що впорядкована АФМ фаза при температурах нижче T_N співіснує разом з фазою рідини спінів. Було також виявлено існування псевдощілини в спектрі збуджень АФМ структури. Таким чином, YMnO_3 є першою геометричною магнітною системою, в якій спостерігаються одночасно фаза спінової рідини і впорядкована АФМ фаза, що описується гейзенбергівським гамільтонианом з дуже малою магнітною анізотропією в базисних ab площинах легкого намагнічення.

Раніше в системах самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($R=\text{Pr}, \text{Nd}$, $\delta \sim 0.1$, $0 \leq y \leq 1$) нами були досліджені структурні, електронні та магнітні фазові перетворення, індуковані ізовалентним заміщенням La на рідкоземельні іони R з меншим радіусом [195, 196]. Знайдено, що заміщення La на R супроводжується зростанням спотворень кристалічної решітки GdFeO_3 - і ЯТ- типу. При значеннях середнього радіусу А-позиції решітки $\langle r_A \rangle \approx 1.19 \text{ \AA}$ відбувається впорядкування e_g - орбіталей Mn, перехід з псевдокубічної O^* - фази в орторомбічну O' - фазу, відкриття діелектричної ЯТ-щілини, фрустрація ФМ стану, перехід від скошеного ФМ до скошеного АФМ стану спінів Mn. Передбачалося, що в зразках $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($y = 0.9, 1.0$) в області низьких температур $T < 60 \text{ K}$ існують фрустровані АФМ структури спінів марганцю А- і

E- типу, подібні виявленим раніше в $R\text{MnO}_3$ мультифероїках. У даній роботі представлені результати дослідження змін структурних і магнітних властивостей зразків самодопованих $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ манганітів з ростом концентрації Sm і напруженості магнітного поля. Виявлено формування в зразках з $y > 0.6$ в області низьких температур двох фрустрованих АФМ структур спінів марганцю *A*- і *CE* - типу при температурах нижче 60 К, що співіснують з сильними флуктуаціями параметрів порядку типу спінової рідини у вигляді динамічних кореляцій спінів і зарядів. Магнітні властивості низькотемпературних АФМ фаз сильно залежали від складу і напруженості зовнішнього магнітного поля, що свідчить про їхню близькість до мультикритичної точки. У зразках з $y = 0.85$ і 1.0 ($\langle r_A \rangle \approx 1.13 \text{ \AA}$) виявлена висока чутливість фрустрованих АФМ структур *A*- і *CE* - типу до дії слабких магнітних полів з напруженістю порядку декількох десятків ерстед.

4.3.1. Формування фрустрованих 2D антиферомагнітних фаз і квантової спінової рідини в $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$.

У даній роботі були досліджені структурні, електронні та магнітні фазові перетворення в системі самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\delta \sim 0.1$, $0 \leq y \leq 1$) в інтервалі температур 4.2- 300 К, ще індуковані ізовалентним заміщенням La^{3+} на рідкоземельні іон Sm^{3+} з меншим радіусом. Було встановлено, що кристалічна структура, дослідженої при 300 К серії манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$, $\delta \sim 0.1$), змінювалася з ростом концентрації y домішки Sm від *R3c* ромбодричної фази *R* ($0 \leq y \leq 0.1$) з постійною решітки $a_H = 5.528 \text{ \AA}$ і $c_H/\sqrt{6} = 5.515 \text{ \AA}$ для $y = 0$ до *Pm3m* псевдокубічної фази O^* ($0.1 \leq y \leq 0.4$) з параметрами решітки $c/\sqrt{2} \approx a \approx b \equiv a^*$, де a^* - усереднений параметр псевдокубічної фази (рис. 4.16). Відсутність в дослідженому в даній роботі початковому зразку $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ сильного ромбічного спотворення елементарної комірки, характерного для стехіометричного LaMnO_3 при 300 К, і досить висока

температура переходу в феромагнітний стан $T_c \sim 160$ К свідчать про наявність відхилення цього зразка і, відповідно, всієї дослідженої системи від стехіометрії. Нестехіометрія системи пов'язана з утворенням вакансій La і Mn. При 300 К початкова сполука $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ має ромбоєдричну кристалічну структуру $R3c$ і розташована поблизу границі між ромбоєдричної R і орторомбічної O^* фазами, що є наслідком самодопування дослідженої системи з рівнем $\delta \sim 0.1$. Ця оціночна величина рівня самодопування δ була отримана шляхом порівняння результатів даної роботи з результатами раніше проведених досліджень впливу рівня самодопування в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ на структурні і магнітні властивості зразків [197]. Як було встановлено в результаті численних досліджень дефектної структури $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, нестехіометрія викликана утворенням катіонних вакансій в процесі синтезу зразків, що призводить до змішаного валентного стану $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ іонів марганцю. Тому доречно більш загальна хімічна формула цієї сполуки $\text{LaMn}^{3+}_{1-2\delta}\text{Mn}^{4+}_{2\delta}\text{O}_{3+\delta}$ [198], з якої випливає, що при рівні нестехіометрії $\delta \sim 0.1$ можна очікувати концентрацію іонів Mn^{4+} в зразку $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ близько 20%, а для іонів Mn^{3+} близько 80%. Так як всі 11 зразків системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ були отримані в однакових умовах, то можна вважати, що величина відношення концентрацій іонів $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ залишається постійною в усіх досліджених в даній роботі зразках. У манганітах з таким співвідношенням іонів $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ очікується концентрація вільних дірок в e_g -зоні провідності $x \sim 0.2$, що відповідає металевому ФМ основному стану початкового зразка дослідженої системи. Можна було очікувати зміну електронних і магнітних властивостей зразків системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з ростом концентрації самарію подібного, дослідженому нами раніше в аналогічних системах самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ і $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. Однак монотонної зміни електронних і магнітних властивостей в системі $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з ростом концентрації у не відбулося. Були виявлені якісно нові електронні та магнітні властивості.

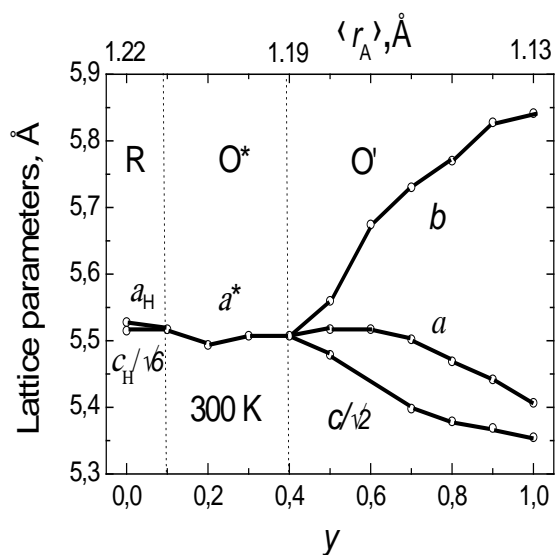


Рис. 4.16. Концентраційна залежність параметрів кристалічної решітки системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) манганітів в ромбоєдричній R -, псевдокубічній O^* - і орторомбічній O' - фазах при $T = 300$ К.

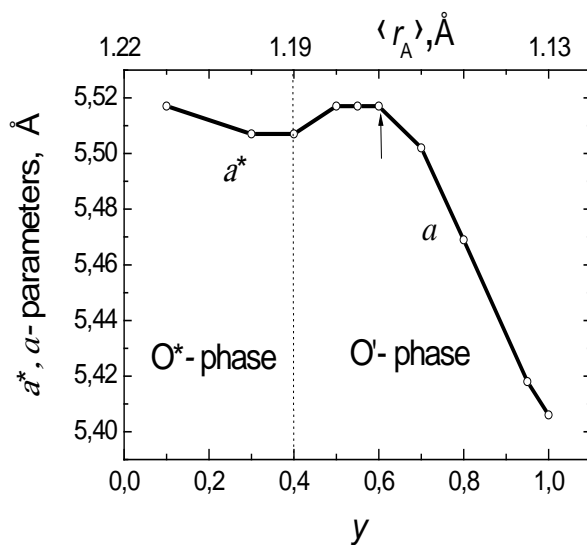


Рис. 4.17. S- подібна аномалія концентраційної залежності параметра a кристалічної решітки системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при 300 К поблизу переходу з псевдокубічній O^* - фази в орторомбічну O' - фази.

За даними рентгеноструктурного аналізу виявлено, що заміщення La на Sm супроводжується сильним зростанням спотворень кристалічної решітки GdFeO_3 - і ЯТ- типу. При температурі 300 К зі зростанням y був виявлений концентраційний фазовий перехід з псевдокубічній O^* - фази в орторомбічну O' -

фазу (рис.4.16) і "гігантська" s - подібна аномалія параметра a кристалічної решітки поблизу O^* - O' структурного фазового переходу (рис.4.17), а також аномальний пік концентраційної залежності електроопору R (y) в орторомбічній фазі поблизу $y \approx 0.85$ (рис. 4.18). 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 $y \approx 0.4$ ($\langle r_A \rangle \approx 1.19 \text{ \AA}$) відбувається діелектризація зразків внаслідок відкриття ЯТ щілини в спектрі носіїв заряду, що призводить до зростання опору зразків. Наявність "гігантської" s - подібної аномалії параметра a кристалічної решітки поблизу $y \approx 0.4$ збігається з подібною аномалією, виявленої раніше в псевдокубічній фазі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ [195]. Як було показано в [195], наявність s - подібної аномалії магнітних і структурних властивостей в допованих 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. Як видно з рис. 4.17, цей фазовий перехід в $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ "розмазаний" в широкому інтервалі концентрацій Sm поблизу $y \approx 0.4$.

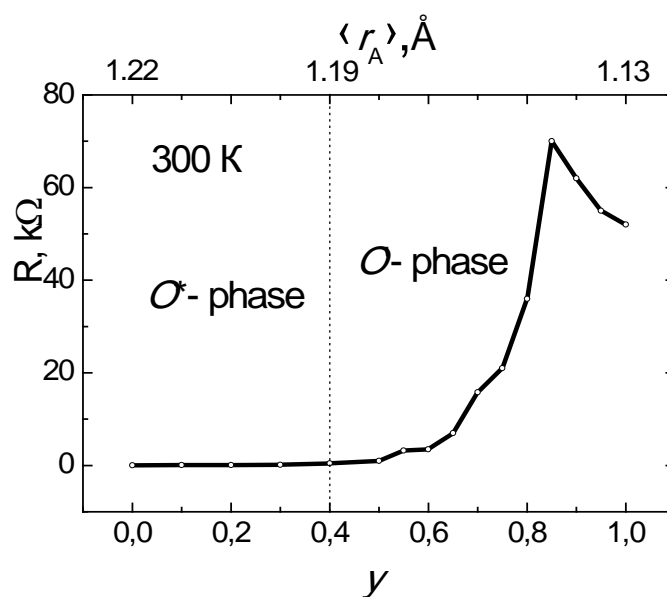


Рис. 4.18. Концентраційна залежність електроопору зразків $R(y)$ системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ від домішки Sm при температурі 300 К.

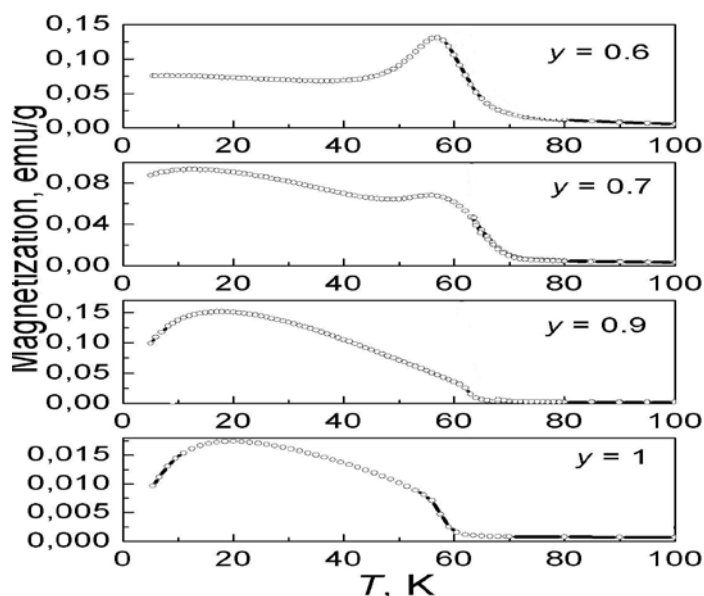


Рис.4.19. Температурні залежності намагніченості $M(T)$ зразків системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ манганітів для концентрацій самарію $0.6 \leq y \leq 1$, отримані в магнітному полі 7 Е в ZFC- режимі вимірювань.

При температурі 300 К для концентрацій самарію $y > 0.85$ спостерігається несподіване різке падіння електроопору. При цьому поблизу $y \approx 0.8$ формується аномальний пік кривої $R(y)$ (рис. 4.18). Спостереження чітко вираженої сингулярності у вигляді зламу концентраційної залежності опору зразків R системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ при кімнатній температурі свідчить про різку зміну транспортних властивостей ЯТ поляронів в високотемпературній фазі $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, що індукована сильним обертанням MnO_6 октаедрів. Можна припустити, що знайдена при 300 К сингулярність $R(y)$ поблизу $y \approx 0.8$ пов'язана з плавленням статичних кореляцій ЯТ поляронів (кластерів), подібних дослідженим нами раніше в високотемпературній Гріффітс-подібній фазі в $\text{R}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ манганітах поблизу фазового переходу метал - діелектрик [232]. Наявність наномасштабних флуктуацій густини заряду в високотемпературній Гріффітс-подібній фазі зазвичай пов'язують з неоднорідністю розподілу спінів /

зарядів за зразком, викликані електронним фазовим поділом, яке може мати різну природу і носити як динамічний, так і статичний характер в залежності від ступеня структурного безладу в зразках і температури.

Припущення про існування сильних динамічних флуктуацій локальної густини заряду в високотемпературній фазі $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ і пов'язаних з ними порушеннями просторової однорідності розподілу заряду за зразком для $y \geq 0.8$ у вигляді наномасштабного фазового поділу знайшло своє підтвердження при дослідженні температурних залежностей намагніченості в низькотемпературних АФМ магнітовпорядкованих фазах. Температурні залежності намагніченості зразків $M(T)$ в dc магнітному полі були досліджені в слабкому магнітному полі 7 Е для концентрацій $0 \leq y \leq 1$ при нагріванні зразків, попередньо охолоджених до 4,2 К в нульовому полі, а також в ненульовому зовнішньому полі. Криві намагніченості $M(T)$ досліджених зразків з псевдокубічною кристалічною структурою ($y = 0, 0.2, 0.4$) мають характерні особливості існування двох магнітних фазових переходів: 1) чітко вираженого в обох режимах вимірювання ФП в упорядкований ФМ стан з колінеарною орієнтацією спінів марганцю з критичною температурою Кюрі $T_c \approx 158$ К для початкового зразка і 2) слабо виражений перехід в скошений ФМ стан у вигляді падіння намагніченості при критичних температурах $T_{CFM} < T_c$. З ростом концентрації Sm спостерігалось практично лінійне зниження температури Кюрі від 158 К до 97 К і, відповідно, зростання критичної температури T_{CFM} . Подібна поведінка температурних залежностей намагніченості зразків спостерігалась раніше в псевдокубічній фазі самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}$) [195, 196] зі значно більшим середнім іонним радіусом $\langle r_A \rangle$ в А-позиції. Вона досить докладно описана і пояснена в рамках моделі де-Жена скошених станів в допованих манганітах. Картина поведінки намагніченості зразків різко змінюється при їх переході в орторомбічну фазу. Впадає в очі незвично велика різниця в величині намагніченості в FC- і ZFC- режимах вимірювань. Було знайдено, що зростання намагніченості в обох режимах вимірювань з пониженням температури починається при температурах ~ 60 К для всіх зразків

з $0.6 \leq y \leq 1$. Для них характерна наявність вузького високотемпературного (ВТ) піку намагніченості поблизу температури $T_A \approx 57$ К переходу в фрустровану АФМ фазу *A*-типу (ZFC-режим) і розмазаного в інтервалі температур $0 < T \leq 60$ К нікотемпературного (НТ) піку з вершиною поблизу $T_{CE} \approx 10$ К передбачуваного переходу в фрустровану АФМ фазу *CE*-типу (FC-режим). З ростом концентрації самарію інтенсивний НТ пік намагніченості, виміряний в FC режимі, плавно зміщується від температури ~ 10 К до ~ 20 К. Більш наочно еволюція температурних залежностей намагніченості зразків з ростом концентрації Sm була отримана в ZFC режимі (рис. 4.19). Як видно з малюнка, в зразках з $y = 0.6$ і 0.7 криві $M(T)$ є суперпозицією широкого НТ піку намагніченості поблизу нуля температур і вузького ВТ піку поблизу ~ 57 К. У зразках з $y = 0.9$ і 1.0 спостерігається тільки один яскравий НТ пік намагніченості поблизу 20 К, розмазаний в широкому інтервалі температур $0 < T \leq 60$ К. Поблизу ~ 57 К спостерігаються тільки слабо виражені сліди ВТ піку намагніченості. Це свідчить про сильну фрустрацію обмінної взаємодії між спінами Mn в АФМ фазах *A*- і *CE*-типу з ростом спотворень кристалічної решітки.

Таким чином, температурні залежності намагніченості $M(T)$ в системі $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ докорінно відрізняються від кривих намагніченості раніше досліджених зразків системи $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з подібними значеннями середнього ефективного радіусу катіонів в *A*- позиції [196]. Характерною новою особливістю кривих $M(T)$ для серії зразків $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0.6 \leq y \leq 1$) є наявність у всіх зразках 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 по своїм властивостям від подібної АФМ фази *E*- типу. В раніше дослідженій системі манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ що виникає з ростом y , низькотемпературна АФМ фаза *E*- типу була нестійка до змін y і виявлялася тільки в зразках з $\langle r_A \rangle \approx 1.16$ Å в кривих $M(T)$ у вигляді слабого вузького піку намагніченості поблизу 12 К. В системі $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ картина різко змінилася

в зразках з $\langle r_A \rangle \leq 1.17 \text{ \AA}$. При вимірах в поле $H = 7 \text{ E}$ 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 НТ пік намагніченості (фрустрована АФМ фаза CE -типу) і нестійкий до змін концентрації Sm високотемпературний вузький пік намагніченості (фрустрована АФМ фаза A - типу).

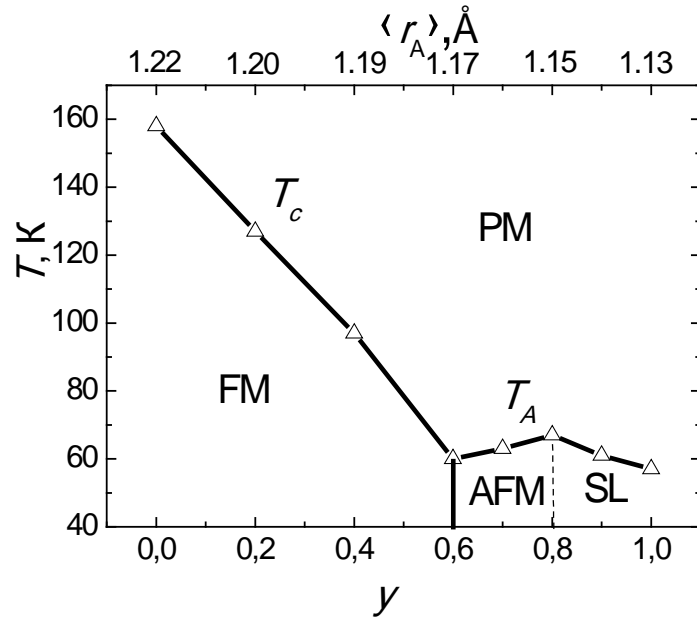


Рис. 4. 20. Магнітна $T - y - \langle r_A \rangle$ фазова діаграма системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, побудована на основі результатів вимірювань температурних залежностей намагніченості в магнітному полі $H = 7 \text{ E}$ в інтервалі температур 40 - 250 К.

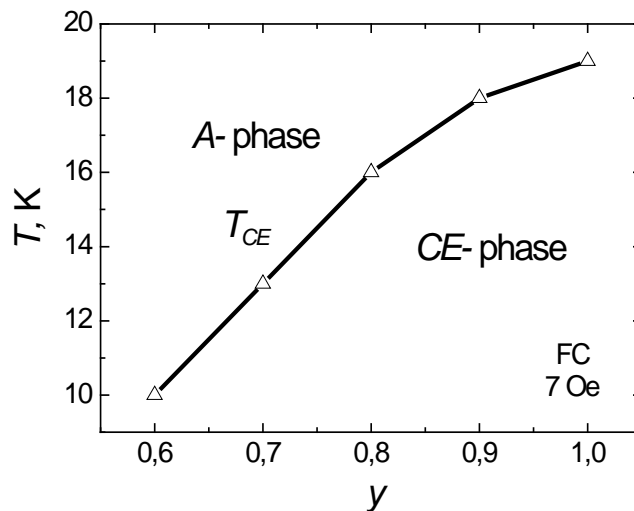


Рис.4.21. Магнітна $T - y - \langle r_A \rangle$ фазова діаграма системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ побудована на основі результатів вимірювань температурних залежностей намагніченості в магнітному полі $H = 7 \text{ E}$ в інтервалі температур 4.2 - 20 К.

Передбачається, що представлені на рис. 4.19 два піка кривих $M(T)$ відповідають двом магнітним фазовим переходам: 1) перехід в фрустрований АФМ стан A - типу з сильними флуктуаціями спінів і зарядів різновалентних іонів марганцю 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 зигзагоподібних $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ ланцюжках, розташованих в ab - площинах. За результатами вимірювань температурних залежностей намагніченості зразків системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$, $\delta \sim 0,1$) в ZFC -режимі в магнітному полі 7 E були побудовані магнітні $T - y - \langle r_A \rangle$ фазові діаграми, які відображають еволюцію впорядкування спінів марганцю при змінах середнього ефективного радіусу А-позиції в інтервалі значень $1.13 \text{ \AA} \leq \langle r_A \rangle \leq 1.22 \text{ \AA}$ (рис. 4.20, 4.21). Як видно з рис. 4.20, поблизу концентрації $y = 0.6$ при температурі $\sim 60 \text{ K}$ 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, поблизу якої зазвичай існують дуже сильні флуктуації спінів і зарядів іонів марганцю. Зростання концентрації Sm призводить до нелінійного зростання критичної температури T_{CE} переходу в низькотемпературну АФМ фазу CE - типу (рис. 4. 21), яка є домінуючою просторово модульованою НТ магнітною фазою в зразках з $0.6 \leq y \leq 1.0$.

Цікавим є розглянути можливі механізми формування фрустрованих низьковимірних АФМ станів A - і CE - типу в самодопованих манганітах

$\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з $y \geq 0.6$ на основі літературних даних. Як було показано в роботі [200], основним станом недопованих RMnO_3 манганітів є АФМ фаза A -типу з упорядкуванням C -типу ($3x^2-r^2$) і ($3y^2-r^2$) орбіталей. Однак в HoMnO_3 манганіті був виявлений новий тип основного стану RMnO_3 манганітів, названий фазою E -типу. Подібні АФМ фази CE -типу були виявлені пізніше в допованих манганітах з малою величиною $\langle r_A \rangle$. Нова АФМ фаза E -типу має таку ж зигзагоподібну структуру ($3x^2-r^2$) і ($3y^2-r^2$) орбіталей в ab -площинах, як і орбітальна структура для фази A -типу. Однак уздовж зигзагоподібних ланцюжків e_g -орбіталей t_{2g} -спіні впорядковані феромагнітно, тоді як між собою спінові ланцюжки пов'язані антиферомагнітно. Дивно те, що E -тип упорядкування спінів може виникати і при $\lambda = 0$, що вказує на те, що зв'язок з ЯТ фононами не є необхідною умовою для стабілізації цієї фази. Було встановлено, що спектр електронів, що рухаються вздовж ФМ зигзагоподібних ланцюжків має діелектричну щілину $\sim t$. Таким чином, E -фаза стійка завдяки тому, що існує зигзагоподібна геометрія ФМ ланцюжків, яка індукує діелектричну щілину $\sim t$. Було також отримано, що поблизу значення $\lambda \sim 1.6$ антиферомагнітна фаза A -типу знаходиться в безпосередній близькості від фази E -типу. Цей район дійсно відповідає ситуації що спостерігається експериментально в манганітах взагалі і в даній роботі зокрема. При слабкому електрон-фононному зв'язку двовимірна E -фаза стійка в широкому інтервалі значень J_{AF} . У допованих RMnO_3 манганітах основним станом може бути АФМ фаза $C_x E_{1-x}$ -типу. Фаза $C_x E_{1-x}$ -типу сама по собі є мікроскопічно фазово-розділеним станом, так як є сумішшю структур C - і E -типу. У $C_x E_{1-x}$ фазі дірки мають тенденцію локалізуватися в C -типу областях, тобто на прямих ділянках зигзагоподібних ФМ ланцюжків. Як наслідок такої локалізації дірок є діелектричне страйпове зарядове впорядкування, індуковане навіть при $\lambda = 0$. Це призводить до появи піків неспіврозмірних кореляцій заряду з хвильовим вектором $\mathbf{q} = (2\pi x, 2\pi x)$.

В роботі [201] була досліджена фрустрація CE' -фази в манганітах з половинним заповненням зони провідності, викликана безладом. Отримана

$\lambda - J_{AF}$ фазова діаграма містить звичайні фази: діелектричну SE - фазу і металеву ФМ фазу, а також ФМ фазу з зарядовим / орбітальним упорядкуванням. SE - фаза дуже чутлива до безладдя, тому її дальній порядок швидко зникає, коли вводиться структурний безлад. Побудована $E - J_{AF} / t$ фазова діаграма при $T = 0$, яка містить три конкуруючі фази - ФМ, SE та АФМ-типу для випадку $\lambda = 1.8$ і $x = 0.5$. Ці фази розділені фазовим переходом першого роду. Було отримано, що зигзагоподібні ланцюжки, характерні для SE - фази, виникають не тільки при великих величинах λ і J_{AF} , але і при малих. Ключову роль в стабілізації SE -фази відіграє зигзагоподібна геометрія ланцюжків. Передбачається можливим існування SE' -фази. Коли кут між спінами сусідніх ланцюжків дорівнює π , ми маємо звичайну SE - фазу. SE' - режим виникає, коли цей кут змінюється в залежності від значень λ і J_{AF} . Якщо ж кут між спінами в сусідніх зигзагах дорівнює нулю, то реалізується звичайний АФМ стан. Поблизу $T = 0$ очікується швидке зростання магнітного структурного фактора з пониженням температури, що пов'язане з швидким зростанням розмірів спінових кореляцій при $T \rightarrow 0$. Неелевська температура АФМ впорядкування в SE -фазі T_N найнижча з трьох можливих фаз, що можна пояснити сильною чутливістю цього стану до безладдя. При великих величинах λ очікується зарядове впорядкування при температурі $T_{CO} \geq T_N$. При низьких температурах в густині електронних станів в SE - фазі чітко проглядається щілина, викликана упорядкуванням заряду. Передбачається також існування псевдощілини в густині електронних станів, пов'язаної з динамічними спотвореннями кристалічної решітки. Структурний безлад сильно впливає на $T - J_{AF}$ фазову діаграму. При відсутності безладу (чиста межа) для значень $J_{AF} / t < 0.15$ існує один впорядкований ФМ стан з високою температурою T_c фазового переходу, тоді як для $J_{AF} / t > 0.15$ очікується фазовий перехід першого роду в АФМ стан у вигляді SE - фази зі значно більш низькою температурою T_N впорядкування спінів. Безлад вносить невелику випадкову добавку ΔJ_{AF} в кожен зв'язок між спінами, що призводить до сильного спотворення фазової діаграми. Впорядкований ФМ стан зберігається, але зі значно зниженою температурою T_c . Замість упорядкованого стану спінів у

вигляді CE - фази виникає неупорядкована фаза CE - скла. Настільки сильна чутливість CE - фази до безладдя пояснюється крихкістю зигзагоподібних ланцюжків, що утворюють цю структуру.

Більший інтерес для подальших експериментальних досліджень представляють зразки з $y > 0.8$ ($\langle r_A \rangle \approx 1.13 \text{ \AA}$), в яких виявлені ознаки існування в зразках короткодіючих динамічних флуктуацій густини зарядів і спінів іонів Mn типу фази спінової рідини. Фрустрований АФМ стан A - типу з невеликою просторовою модуляцією у вигляді синусоїдальної хвилі спінової густини ХСГ для концентрацій $y \geq 0.6$, докладно розглянуте в [196], мабуть, 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 $T_{CO} \approx T_A$. Як видно з рис. 4.20, 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 $y = 0.8$, що не можна пояснити, залишаючись в рамках уявлень тільки про АФМ впорядкування спінів марганцю. Природно вважати, що при наявності ЯГ-щільни 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 хвиль ХЗГ / ХСГ і зростання критичної температури $T_{CO} \approx T_A$ переходу в стан з зарядовим впорядкуванням.

Згідно з отриманими експериментальним результатам, при концентраціях $y \geq 0.8$ відбувається плавлення АФМ структури A -типу з ХЗГ / ХСГ короткодіючим зарядовим / спіновим порядком і відповідно падіння критичних температур T_{CO} , T_A і намагніченості зразків. Була отримана концентраційна залежність інтенсивностей піку намагніченості в ZFC- режимі вимірювань поблизу критичної температури T_A фазового переходу з ПМ фази в 2D синусоїдально-модульований АФМ стан A - типу (рис. 4.22). Інтенсивність ВТ

піку намагніченості поблизу критичної температури T_A практично лінійно зменшувалася із зростанням вмісту Sm до критичної концентрації $y \approx 0.8$,

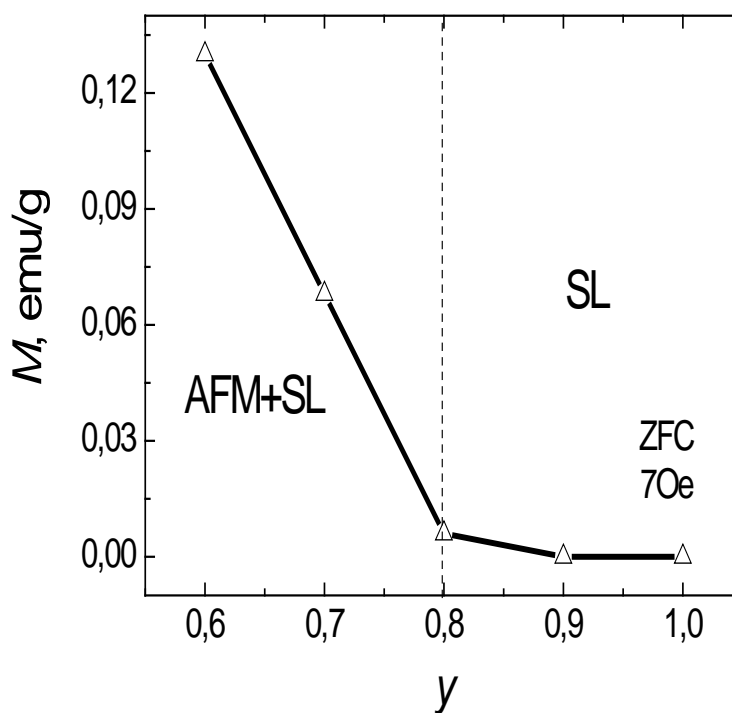


Рис. 4.22. Аномалія концентраційної залежності намагніченості зразків в магнітному полі $H = 7 E$, що відповідає максимуму кривих $M(T)$ при критичній температурі T_A переходу в АФМ фазу A - типу. Концентрація $y = 0.8$ відповідає точці повного плавлення АФМ структури спінів.

відповідної ФП 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 стабілізації фази спінової рідини (фаза з ближнім флуктуючим АФМ порядком) 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 Mn в ab - площинах для зразків із середнім іонним радіусом $\langle r_A \rangle \approx 1.13 \text{ \AA}$.

Таким чином, аномальна поведінка намагніченості $M(T)$ зразків $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з $y \geq 0.8$ в низькотемпературних АФМ фазах двох різних видів має однакову природу і безпосередньо пов'язана з плавленням просторово модульованих зарядових / спінових структур A - і CE -типу, що мають різну розмірність і механізм обмінної взаємодії. Домінуючим механізмом в цьому комплексному процесі квантового плавлення є руйнування зарядового впорядкування дірок, локалізованих в доменних стінках у вигляді ХЗГ. Результатом плавлення низькотемпературної АФМ фази CE -типу є поява фази спінової рідини в інтервалі температур $0 < T < 60 \text{ K}$. Такий стан може виникати в разі наявності конкуруючих взаємодій між спінами, які не можуть визначити шлях їх магнітного впорядкування. Ця ситуація характерна при особливому геометричному розташуванні спінів. Система спінів не може бути взагалі впорядкованої або температура впорядкування виявляється значно нижче температури Кюри-Вейсса θ_{CW} . Ці так звані геометрично фрустровані системи включають різні класи матеріалів [190-194, 202-206]. Відомо, що для формування спінової рідини необхідна наявність короткодіючого порядку, геометричній фрустрації, несумісності взаємодії між спінами і їх структурою. Для спінової рідини характерна наявність фазового поділу, відсутність (ослаблення) намагніченості, наявність вироджених конфігурацій і стрибків носіїв заряду на прикордонні геометрії. Прийнято вважати, що для формування цього незвичайного стану спінів найбільш важливі розмірність системи і рівень допування зразків. Якщо структура решітки та взаємодія між спінами несумісні (наприклад, АФМ суперобмін в сітці трикутників або тетраєдрів), фрустрованість структури призводить до утруднення формування АФМ конфігурації спінів і зростання їх ентропії при низьких температурах. При цьому короткодіючі кореляції спінів стають основним станом системи при низьких температурах замість дальнього порядку. Розмірність системи спінів дуже важлива, так як в низьковимірних структурах існують низькоенергетичні

збудження, які дестабілізують дальній порядок. Низька розмірність сильно впливає на магнітні властивості і провідність. Більшою мірою це відноситься до 1D систем, в яких обмінна взаємодія здійснюється тільки між найближчими або наступними за ними (другими) сусідами. В цьому випадку збудження типу доменних стінок призводять до сильних флуктуацій магнітних структур. Магнітна сприйнятливості $M(T)$ такої системи має широкий максимум, відповідний області температур, в якій усереднені постійні зв'язки між спінами і теплові збудження мають близькі значення. Виявлені в даній роботі незвичайні температурні залежності намагніченості з широким піком поблизу 20 К (рис. 4.19) добре узгоджуються з общепринятими уявленнями про поведінку магнітної сприйнятливості квантової спінової рідини при температурах поблизу абсолютного нуля.

У даній роботі було також досліджено вплив напруженості зовнішнього магнітного поля на криві намагніченості $M(T)$ зразків $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ і $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ з ефективним іонним радіусом в А-позиції $\langle r_A \rangle \approx 1.13 \text{ \AA}$ в полях $H = 7, 10, 100, 500 \text{ E}$ і $1, 3$ і 5 кЕ в різних режимах вимірювань в інтервалі температур 4.2-100 К. Як видно з рис. 4.23, при концентрації самарію $y = 0.85$ в температурній залежності намагніченості зразка в ZFC режимі вимірювань поблизу критичних температур $T_A = T_{CO}$ спостерігається дві особливості, пов'язані з вкладом різного знака в намагніченість зразка: 1) магнітний перехід в синусоїдально-модульований стан А- типу з локальним упорядкуванням зарядів іонів $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ при критичній температурі $T_{CO} \approx 60 \text{ К}$ у вигляді вузького піку $M(T)$, що дає позитивний внесок в сумарну намагніченість зразка і 2) аномальне різке падіння намагніченості до нуля при температурах нижче 42 К, зазначене на малюнку стрілкою. Характерними особливостями експериментальної кривої $M(T)$ намагніченості зразка $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ в поле $\sim 100 \text{ E}$ при ZFC режимі вимірювань є вузький пік намагніченості, що виникає з пониженням температури поблизу критичної температури зарядового впорядкування $T_{CO} \approx 60 \text{ К}$, і різке падіння намагніченості при $T \leq 60 \text{ К}$ до негативних значень з наступним плавним зростанням величини негативного

внеску аж до 20 К (рис. 4.24). Слід особливо відзначити, що в більш сильних магнітних полях негативний внесок в намагніченість (аномальний діамagnetизм) зникає. У температурних залежностях $M(T)$ зразка з $y = 1$ в області температур $0 < T < 20$ К в обох режимах вимірювань присутні нові цікаві особливості

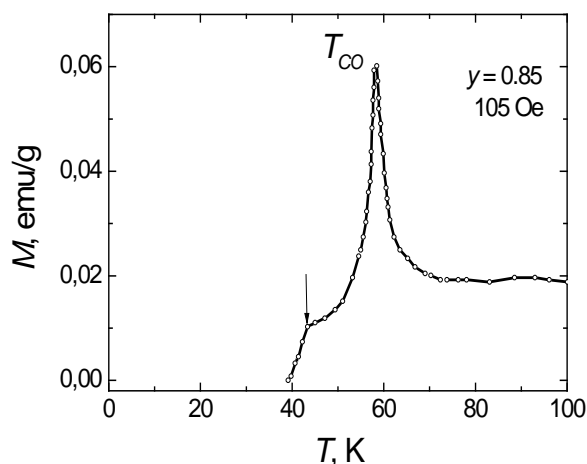


Рис. 4.23. Аномальний діамagnetизм в зразках $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з концентрацією $y = 0.85$ при температурах нижче $T_{CO} \approx 60$ К в поле $H \approx 100$ Е.

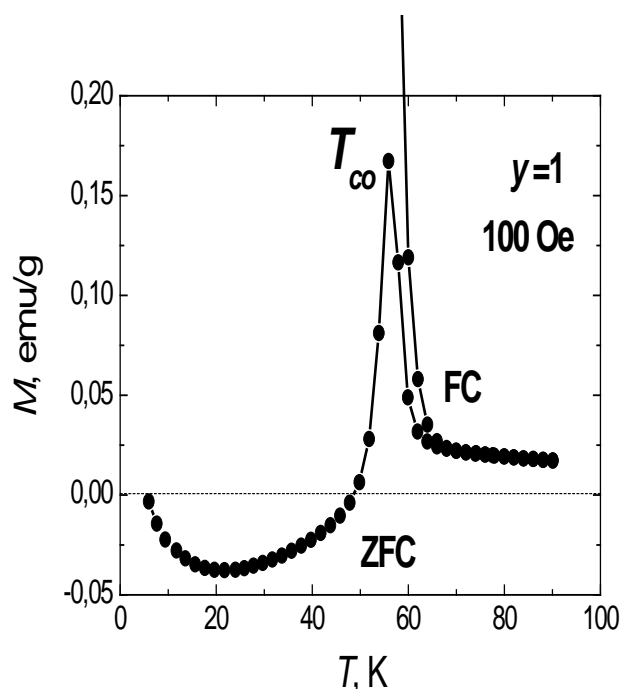


Рис. 4.24. Аномальний діамagnetизм в зразках $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з концентрацією $y = 1$ при температурах нижче $T_{CO} \approx 60$ К в поле $H \approx 100$ Е.

у вигляді ступінчатих залежностей намагніченості при температурах нижче температури $T_{CO} \approx 60$ К. Особливо добре ці особливості проявилися при вимірах в FC-режимі у вигляді вузьких сходинок кривих $M(T)$ в низькотемпературній області (рис. 4.25). На малюнку чітко показано як з ростом вимірювального поля відбувається зменшення висоти сходинок аж до їх зникнення в полях $H > 3.5$ кЕ. Подібні сходи намагніченості $M(T)$ добре проявилися і при ZFC режимі вимірювань (рис. 4.26). Передбачається, що виявлений вперше аномальний діаманетизм зразків з $y = 0.85$ і 1.0 і незвичайні сходинок намагніченості $M(T)$ в слабких магнітних полях в інтервалі температур $0 < T < 20$ К є характерними ознаками існування в зразках локальної надпровідності при температурах нижче 60 К. Можна також припустити, що досліджені зразки мають властивості багатокомпонентного композиту, в якому

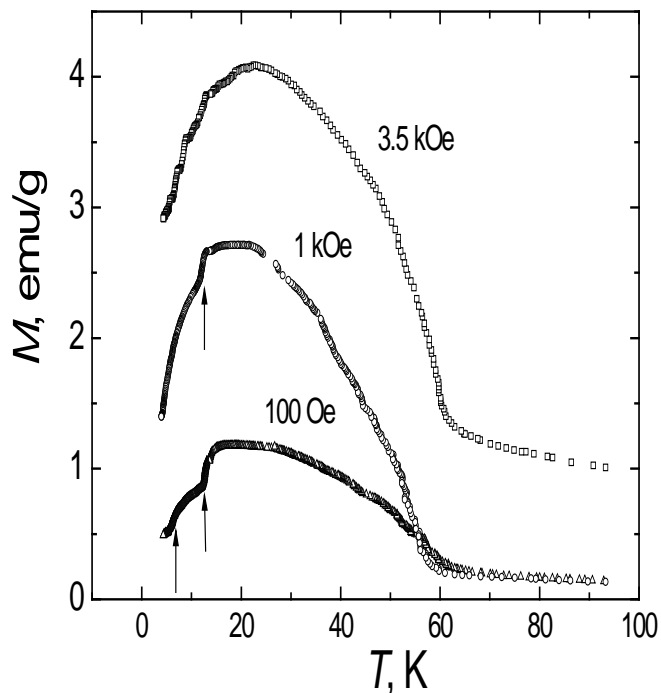


Рис. 4.25. Сходинок намагніченості, що виникають в температурних залежностях намагніченості образца $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з $y = 1.0$ в FC- режимі вимірювань.

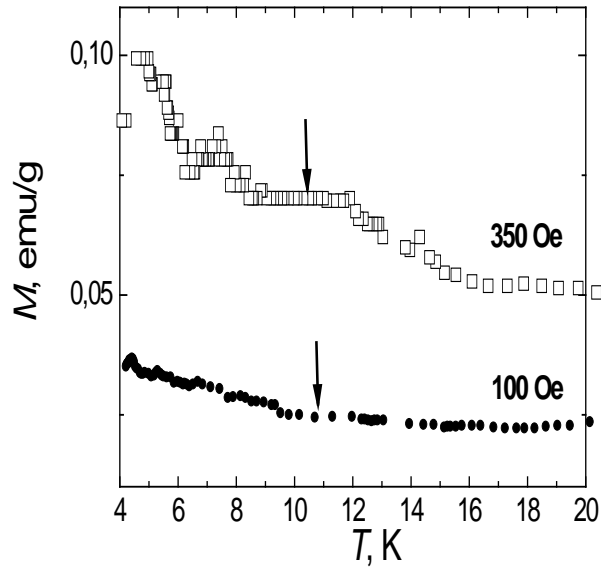


Рис. 4.26. Сходинки намагніченості, що виникають в температурних залежностях намагніченості образца $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з $y = 1.0$ в ZFC- режимі вимірювань..

при температурах $T < 60$ К в слабких магнітних полях співіснують флуктуючі зарядові і АФМ кореляції A - і CE -типів зі властивостями спінової рідини і невелика частка локальної надпровідної фази в вигляді ізольованих і пов'язаних тунельними джозефсонівськими контактами надпровідних петель з малими криттоками .

4.3.2. Ознаки конденсації газу електрон - діркових пар в самодопованих манганітах $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$.

На можливість існування в допованих манганітах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ стану подібного екситонному діелектрику вперше було зазначено в [207] в рамках двохзонної моделі подвійного обміну носіїв заряду в e_g - оболонці іонів марганцю без урахування електрон - фононної взаємодії. Було показано, що в початковому з'єднанні LaMnO_3 існує нестінг електронних і дірочних областей (кишень) поверхні Фермі (ФП), що відповідають двом e_g - зонам носіїв заряду. В

результаті нестінга цих зон в LaMnO_3 існує нестійкість носіїв заряду до утворення газу електрон - діркових пар типу екситонного діелектрика. В спектрі квазічастинок виникає щілина і система стає ізолятором. Парування відбувається з хвильовим вектором $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ з появою орбітального упорядкування у вигляді хвилі орбітальної густини. Була розглянута також еволюція ФП в системі $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ з ростом концентрації електронів $n = 1 - x$ в e_g - оболонці марганцю. Спочатку в центрі зони Брілюена формується внутрішня електронна область ФП в імпульсному \mathbf{p} - просторі, яка розростається і змінює свою форму в міру збільшення n . При $n \geq 0.54$ починає заповнюватися друга e_g - зона, яка створює зовнішню діркову кишеню Фермі поверхні. При n що прагне до одиниці форма обох кишень стає все більш і більш плоскою і, нарешті, при $n \approx 1$ здійснюється нестінг електронної (1) і діркової (2) областей: їх поверхні Фермі стикаються за умови $\varepsilon_1(\mathbf{p}) = -\varepsilon_2(\mathbf{p} + \mathbf{Q})$. Відомо, що нестінг різних областей ФП в звичайних металах призводить до нестійкості металевого стану і супроводжується появою різного виду упорядкованих структур. Згідно [207], нестінг в допованих манганітах призводить до утворення екситонного діелектрика з щілиною $\Delta(T=0) \propto \varepsilon_F \exp(-W/U)$ в спектрі елементарних збуджень e_g - носіїв, де W - ширина e_g - зони. Електрон - діркове спарювання з хвильовим вектором $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ в антиферомагнітної фазі $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ призводить до появи надструктури заряду типу шахової дошки в ab - площинах і чергуванню ступеня зайнятості різних орбітальних станів. Таким чином, в допованих манганітах при концентрації електронів у e_g - зоні близькою до одиниці можна очікувати появу зарядово - орбітального упорядкування, викликаного нестінгом електронних і діркових областей Фермі поверхні. Це упорядкування супроводжується електрон - дірковим спарюванням вільних носіїв заряду аналогічному тому що спостерігається в екситонному діелектрику.

Вплив нестінга поверхні Фермі на різні фізичні властивості манганітів з кристалічною решіткою типу перовскіту було вперше експериментально досліджено в [195]. Виявлено аномалії магнітних і структурних властивостей у вигляді піків і перегинів концентраційних залежностей намагніченості і

параметрів кристалічної решітки в псевдокубічній фазі самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, які були пояснені в рамках існуючих уявлень про вплив нестінга поверхні Фермі на ренормалізацію густини електронних станів і дисперсію дірок поблизу E_F . При наявності сильного зв'язку дірок з низькочастотними оптичними фононами нестінг призводить до їх трансформації в квазічастинки з великою анізотропною ефективною масою m^* . Передбачається існування електронного фазового переходу носіїв заряду поблизу концентрації $y = 0.4$ від режиму "легких" дірок, слабо пов'язаних з одним з м'яких фононів з енергією ~ 50 меВ, до режиму "важких" дірок, сильно пов'язаних з декількома фононами. Перехід між фазами які різко відрізняються ефективними масами квазічастинок відбувається стрибком, тобто має ознаки фазового переходу Мотта метал - діелектрик і супроводжується переходом від 3D до 2D- руху квазічастинок в ab - площинах.

У даній роботі повідомляється про спостереження ознак конденсації газу електрон - діркових пар в системі $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ самодопованих манганітів у вигляді аномалій температурних $\varepsilon_{ac}(T)$ залежностей дійсної частини ас діелектричної проникності зразків. Передбачається, що виміряні аномалії діелектричної проникності обумовлені конденсацією газу електрон - діркових пар (екситонів) в $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, результатом якої є формування в зразках металевих крапель електрон - діркової рідини (ЕД - рідина) в області низьких температур. Одним з найбільш інформативних методів дослідження ЕД - рідини є вивчення впливу зовнішнього електромагнітного поля на зразок [208]. ЕД-рідина зазвичай існує в напівпровідниках в формі крапель у вигляді металевих сфер з радіусом R і діелектричної проникністю ε . В однорідному електричному полі E кожна металева сфера дає внесок в поляризацію рівний $\mathbf{P}_d = (\varepsilon - k)/(\varepsilon + 2k) \cdot kR^3 E$ в навколишньому середовищі з діелектричної проникністю k . Додавання цієї поляризації до поляризації кристала приводить до ефективної діелектричної проникності всієї системи $\varepsilon_{ef} = k [1 + 4\pi N_d R^3 (\varepsilon - k)/(\varepsilon + 2k)] + 4\pi P_{ex} n_{ex} + 4\pi P_c n_{e,h}$, де N_d , n_{ex} і $n_{e,h}$ число крапель, екситонів і вільних носіїв в одиниці об'єму. Останні два доданки пов'язані відповідно з

поляризацією екситонів і вільних носіїв. Екситонна поляризованість в межах низьких частот вимірювань $\epsilon_{ef}(\omega)$ є чисто дійсною і позитивною. Оцінка поляризуємості екситонів в рамках простої водневої моделі дає значення $P_{ex} \sim 4.5 a_x^3$. У той же час, для опису вільних носіїв можна використовувати модель Друде, згідно з якою вільні носії в напівпровідниках дають невеличкий негативний внесок в ϵ на низьких частотах вимірювань. Таким чином, ас ефективну діелектричну проникність ЕД - рідини можна представити у вигляді суми декількох вкладів з різним знаком і величиною: $\epsilon_{ef} = \epsilon_{drop} + \epsilon_{ex} + \epsilon_{e,h}$, де ϵ_{drop} - негативний внесок металевих крапель, ϵ_{ex} - позитивний внесок газу екситонів, $\epsilon_{e,h}$ - негативний внесок вільних носіїв заряду, яким в даній роботі можна знехтувати і обмежитися тільки аналізом змін вкладу в ϵ_{ef} металевих крапель і екситон - подібних $e-h$ збуджень, індукованих зростанням концентрації Sm, температури і напруженості H зовнішнього поля.

У наших роботах [209-213] вимірювання дійсної частини діелектричної постійної ϵ_{ac} як функції температури зразка T проводилися на частоті 10 kHz в інтервалі температур 4,2 - 240 К в нульовому зовнішньому магнітному полі і в dc поле, що змінюється від нуля до 25 кЕ. Використовувалася непромислова установка високої чутливості, в якій відносно малі зміни низькочастотної діелектричної проникності реєструвалися з високою точністю за зміни ємності вимірювального конденсатора зі зразком, поміщеного в одне з плечей збалансованого ємнісного моста. Щоб уникнути можливого впливу контактів зразка з металевими пластинами вимірювального конденсатора на експериментальні результати, використовувалися тонкі діелектричні прокладки. Як показано на малюнках 4.27 - 4.29 у системі $La_{1-x}Sm_xMnO_{3+\delta}$ температурні залежності ас діелектричної проникності мають вигляд двох чітко виражених сходинок кривих $\epsilon_{ac}(T)$, 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. Як видно з рис. 4.27, 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 значно відрізняючихся критичних температурах $T_{c2} \sim 40$ К і $T_{c1} \sim 75$ К. При температурах $T > 75$ К в зразку реалізується змішаний стан з газу екситон - подібних електронних збуджень і залишків ЕД - рідини.

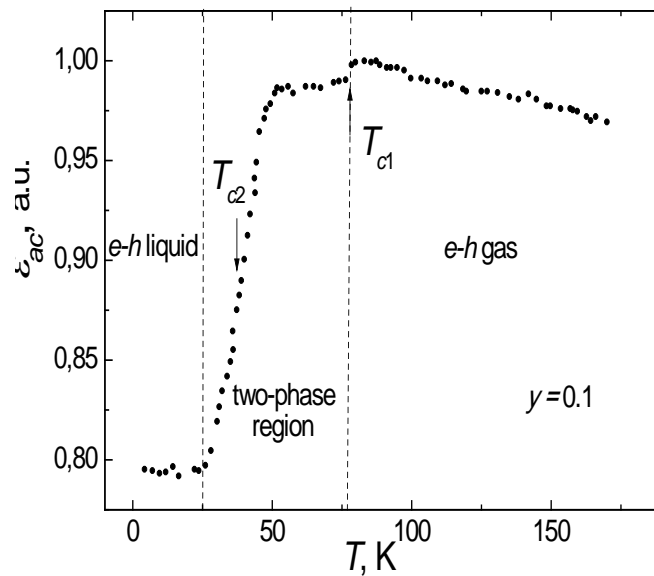


Рис. 4.27. Стрибки ас діелектричної проникності в температурних залежностях $\epsilon_{ac}(T)$ поблизу двох температур конденсації ЕД - рідини в зразках самодопованих манганітів $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ з $y = 0.1$.

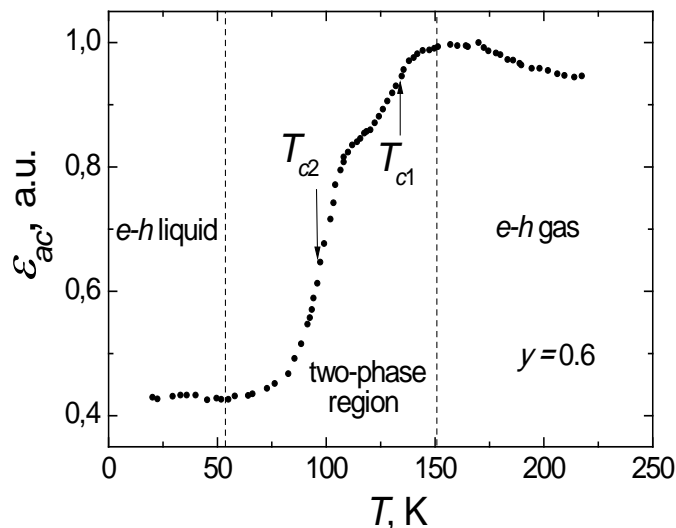


Рис.4.28. Стрибки ас діелектричної проникності в температурних залежностях $\varepsilon_{ac}(T)$ в районі двох температур конденсації ЕД - рідини в зразках самодопованих манганітів $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ з $y = 0.6$.

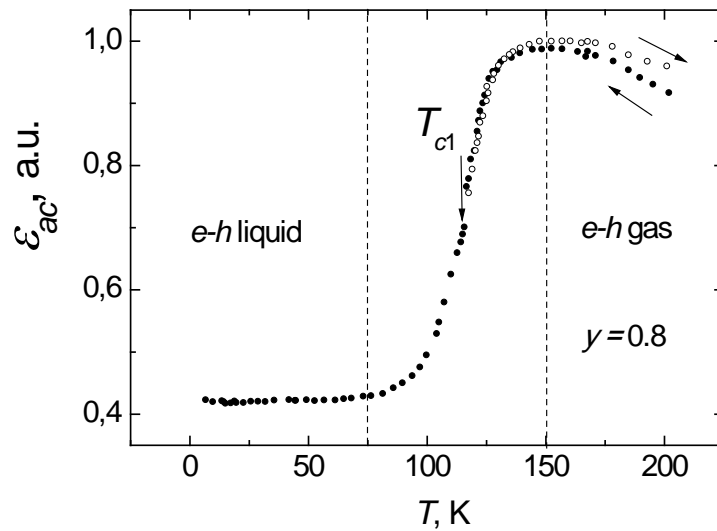


Рис.4.29. Стрибки ас діелектричної проникності в температурних залежностях $\varepsilon_{ac}(T)$ поблизу однієї температури конденсації ЕД- рідини в зразках самодопованих манганітів $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ з $y = 0.8$.

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. На рис. 4.27 - 4.29 чітко 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 "гігантської" s - подібної аномалією концентраційної залежності параметра a (y) кристалічної решітки (рис.4.17), пов'язаної з фазовим переходом від режиму "легких" квазічастинок до режиму "важких" [195].

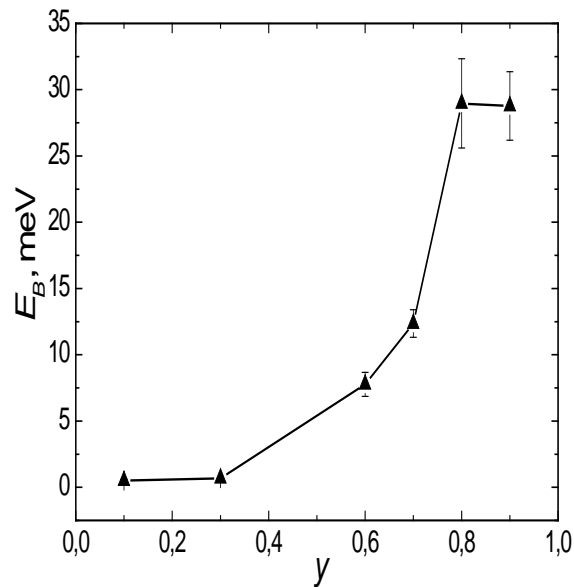


Рис.4.30. Концентраційна залежність енергії зв'язку $E_B(y)$ електрон-діркової рідини в системі самодопованих манганітів $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$.

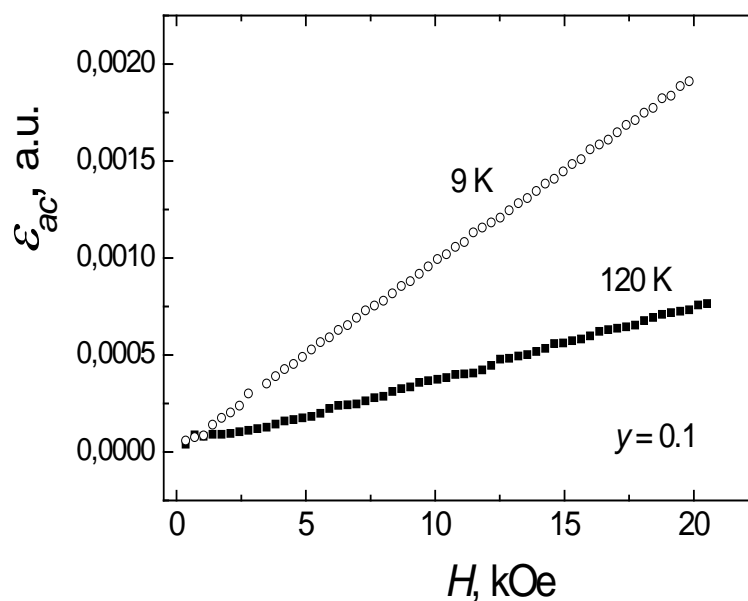


Рис.4.31. Польові залежності ас діелектричної проникності $\varepsilon_{ac}(H)$ в зразку з концентрацією $y = 0.1$ при температурі 9 К (металеві ЕД- краплі) і 120 К (газ екситон-подібних квазічастинок).

Згідно [208], 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 даній роботі різкі зміни діелектричної проникності $\varepsilon_{ac}(T)$ поблизу T_{c1} і T_{c2} носять експоненціальний характер з енергією активації E_B , немонотонно зростаючої з ростом y від 0,5 меВ до 29 меВ (рис.4.30). З рис. 4.29 видно, що при температурах які перевищують 150 К в зразку з $y = 0.8$ спостерігається зменшення діелектричної проникності $\varepsilon_{ac}(T)$ з ростом температури, що можна пояснити термічної дисоціацією електрон -діркових пар в цьому зразку. Великий інтерес представляють також результати дослідження руйнування металевих крапель зовнішнім dc магнітним полем. $0 \leq H \leq 20$ кЕ. Було показано, що при температурах вимірювання далеко від критичних температур T_{c1} і T_{c2} графіки залежностей діелектричної проникності зразка з $y = 0.1$ від напруженості зовнішнього магнітного поля $\varepsilon_{ac}(H) \propto H$ мають вигляд прямих ліній (рис. 4.31). З малюнка видно, що нахил прямої знятої при 9 К значно більше нахилу польовий залежності $\varepsilon_{ac}(H)$ вимірюється при 120 К, що обумовлено сильною відмінністю концентрацій металевих крапель в зразку при температурах вимірювань нижче і вище критичної температури конденсації ЕД- рідини.

Стани екситонного газу і електрон - діркових крапель, які добре досліджені в напівпровідниках [214], є нерівновагими, так як їх енергія вище енергії основного стану. Вони реалізуються лише на фоні збудженого стану системи, тобто генеруються або лазерним накачуванням, або температурою. Разом з тим не виключено, коли в напівпровіднику або напівметалі з рівною концентрацією електронів і дірок в основному стані при $T = 0$ відбувається

мимовільне створення екситонів. При цьому напівпровідник або напівметал переходить в новий стаціонарний стан, названий екситоним діелектриком. При кінцевій температурі $T \neq 0$ частина екситонів руйнується в результаті термічного збудження. При цьому провідність здійснюється невеликою кількістю електронів і дірок, що знаходяться в неспареному стані. Створення екситонів в напівпровіднику при $T = 0$ стає енергетично вигідним за умови, що енергія зв'язку екситона E_{ex} перевершує ширину забороненої зони G . З енергетичних міркувань ясно, що при $G - |E_{ex}| < 0$ напівпровідниковий стан стає нестійким щодо самовільного створення екситонів. При цьому для всіх електронів у валентній зоні, що знаходяться вище екситонного рівня, стає енергетично вигідним перейти в зону провідності і утворити пари з виникаючими в результаті їх переходу дірками і сконденсуватися на рівні E_{ex} . При $G < |E_{ex}|$ і $T = 0$ К в напівпровіднику з непрямою забороненою зоною відбувається мимовільне створення екситонів і напівпровідник повинен перейти в екситонний діелектрик, що представляє собою газ вільних екситонів. При досить високій щільності газу екситонів з пониженням температури відбувається його конденсація в електрон - діркову рідину. Екситони, як і куперовські пари, є бозе-частинками і утворюють в новій фазі бозе-конденсат з енергією зв'язку E_B що залежить від електрон - фононної взаємодії. Як було показано в [215], фононна взаємодія істотно збільшує стабільність електрон-діркової рідини щодо фази екситонного діелектрика.

Електрон - діркова рідина є квантової фермі - рідиною і може розглядатися як новий стан речовини, що виникає в результаті низькотемпературної конденсації електронів і дірок. Добре відомі три види конденсації - це конденсація Фермі - Дірака електрон - діркових пар в металеву рідину (так звані ЕД - краплі), бозе - ейнштейнівська конденсація екситонів і екситонних молекул і вандервальсівська конденсація екситонів і молекул. До теперішнього часу детально досліджено основні характеристики фазового переходу газ екситонів - ЕД- рідина в звичайних напівпровідниках типу Ge, Si [214] і полярних напівпровідниках типу CdS, AgBr [215]. Згідно [214], якщо

концентрація екситонів досить велика, взаємодія між ними може привести до "зрідження" екситонного газу, тобто до утворення відносно щільної електрон-дірочної фази, в якій всі частинки пов'язані силами взаємного притягання і середня відстань між ними порядку радіуса водневоподібного атома a_0 , а концентрація їх $n_0 \sim a_0^{-3} \sim 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Ця фаза відрізняється від звичайної електрон-діркової плазми в напівпровідниках так само, як рідкі метали відрізняються від електрон-іонної плазми: вона утримується внутрішніми силами і має цілком визначену густину n_0 . ЕД-рідина не розтікається дифузійно по всьому зразку, а займає лише ту частину його обсягу, яку може рівномірно заповнити з густиною n_0 при заданому повному числі введених в зразок електронів і дірок. Перехід від газу вільних екситонів до електрон-діркової рідини повинен мати характерні риси фазового переходу I роду. Зокрема, при досягненні середньої концентрації екситонів в зразку значення $n_c(T) = n_0$, при досить низьких температурах має відбуватися розшарування системи на дві фази: області заповнені рідкою фазою (ЕД краплями з щільністю n_0) і області заповнені газом екситонів з набагато меншою щільністю. З подальшим збільшенням кількості електронів і дірок які вводяться в зразок, зростає обсяг займаний рідкою фазою, але її густина n_0 не змінюється до тих пір, поки вона не заповнить весь зразок. Скоріше за все, фаза що розглядається повинна бути подібна рідкому металу типу ртуті. Колективний стан електронів і дірок в ЕД-рідині характеризується енергією основного стану, що припадає на пару частинок $E_G(n)$, яка має мінімум при рівноважній густині n_0 . Мінімум знергії E_G повинен бути нижче рівня, що характеризує енергію зв'язку екситону E_{ex} . Різницю в знергії $E_B = |E_G| - E_{ex} > 0$ називають знергією зв'язку ЕД-конденсату. Оскільки конденсат складається з частинок з малими ефективними масами (електрони і дірки), він являє собою рідину, в якій квантові ефекти повинні відігравати суттєву роль. Таким чином, конденсація електрон-діркових пар в металеву рідину може відбуватися в напівпровідниках (напівметалах) з пониженням температури зразка в результаті моттівського фазового переходу I роду типу діелектрик - метал при температурах нижче критичної температури

T_c , яка визначається енергією зв'язку E_B електрон - діркового конденсату. Слід зазначити, що в звичайних напівпровідниках зі слабкою електрон - фононною взаємодією, критичні температури, що визначають металізацію екситонного газу, складають кілька градусів Кельвіна. Так наприклад, в германії максимальна критична температура конденсації електрон-діркової рідини $T_c = 6,5$ К досягається при критичній щільності екситонного газу $n_c = 0,8 \cdot 10^{17}$ см⁻³, тоді як в кремнії максимальна температура конденсації екситонів $T_c = (25 \pm 5)$ К досягається при значно більшій густині екситонного газу $n_c = 1,2 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Таким чином, критична температура T_{c2} , виявленого в даній роботі в псевдокубічній O^* -фазі $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ локального фазового переходу в зразках з "легкими" квазічастинками, близькі до температур створення злектрон-діркових крапель, виміряних раніше в напівпровідниках з відносно слабкою електрон - фононною взаємодією [68]. У той же час більш висока критична температура T_{c1} і знайдена в орторомбічній фазі $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. величина енергії зв'язку E_B злектрон - діркової рідини близькі до значень, отриманих раніше в полярних напівпровідниках [215].

Таким чином, сильні деформації початкової псевдокубічної решітки типу перовскіту системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з ростом концентрації Sm призводять до формування фрустрованих модульованих АФМ фаз A - і CE -типу з ознаками співіснування в них локальних станів подібних спінової і електрон - діркової квантовим рідинам. Виявлена в даній роботі аномальна поведінка температурних і польових залежностей $d\epsilon$ намагніченості зразків із середнім іонним радіусом $\langle r_A \rangle \approx 1.13$ Å свідчить про існування в цих з'єднаннях при температурах нижче ~ 60 К флуктуючих в часі АФМ кореляцій з властивостями рідини спінів. Виявлені аномалії температурних залежностей ϵ діелектричної проникності системи $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ пояснені в рамках існуючих уявлень про конденсацію електрон-діркової рідини у вигляді металевих крапель в екситонному діелектрику.

4.4. Висновки до розділу 4

1. У системі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($1.18 \text{ \AA} \leq \langle r_A \rangle \leq 1.22 \text{ \AA}$) поряд із спотворенням кристалічної решітки GdFeO_3 -типу, викликаним ізовалентним заміщенням La^{3+} рідкоземельним іоном Pr^{3+} з меншим радіусом, відбувається зростання довжини кореляцій локальних ЯТ- спотворень, яке призводить до зигзагоподібного упорядкування e_g - орбіталей Mn в ab - площинах і появи колективних статичних ЯТ- спотворень. Поява і зростання колективних ЯТ-спотворень решітки при зменшенні середнього іонного радіусу $\langle r_A \rangle$ в А- вузлах перовскітоподібної матриці супроводжується зниженням симетрії кристалічної решітки внаслідок фазового переходу від псевдокубічної O^* - фази до орторомбічної O' - фази при значеннях $\langle r_A \rangle \approx 1.19 \text{ \AA}$. Структурний фазовий перехід призводить до появи ЯТ- щілини в спектрі носіїв заряду, що відповідає індукованому ЯТ-спотвореннями решітки електронному фазовому переходу метал - діелектрик.

2. Виявлено тісний зв'язок між зростанням двох типів спотворень кристалічної решітки $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ і ослабленням подвійного ФМ обміну, що призводить до фрустрації колінеарного ФМ стану в початковому зразку і формуванню скошеної АФМ структури спінів марганцю в орторомбічній O' - фазі. Передбачається, що конкуренція двох типів спотворень кристалічної решітки призводить до різної поведінки міжплощинного АФМ обміну в псевдокубічній і орторомбічній фазах системи $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. Внаслідок чого концентраційна залежність температури переходу в скошений стан спінів Mn має вигляд широкого піку з вершиною поблизу O^*-O' структурного фазового переходу.

3. В системі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ виявлені s - подібні сингулярності концентраційних залежностей параметрів кристалічної решітки і намагніченості зразків поблизу $\langle r_A \rangle \cong 1.20 \text{ \AA}$. Сингулярності можна пояснити тільки в рамках існуючих уявлень про вплив нестінга електрон - діркових

фермі - поверхонь на перенормировку густини електронних станів і дисперсію дірок поблизу рівня Фермі при наявності сильного зв'язку дірок з низькочастотними оптичними фононами розтягування Mn – O зв'язків. Заміщення La на Pr індукує перехід носіїв заряду в системі $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ від режиму "легких" дірок до режиму "важких" дірок. Відбувається 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. Передбачається стрибок ефективної маси носіїв m^* і перехід від тривимірного до квазидвовимірного руху квазічастинок.

4. В системі $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($1.16 \text{ \AA} \leq \langle r_A \rangle \leq 1.22 \text{ \AA}$) поява і зростання колективних ЯТ- спотворень при зменшенні середнього іонного радіусу до значень $\langle r_A \rangle \approx 1.19 \text{ \AA}$ також призводить до зниження симетрії решітки внаслідок фазового переходу від псевдокубічної O^* - фази до ромбічної O' - фази. Структурний фазовий перехід призводить до появи ЯТ- щілини в спектрі носіїв заряду, що відповідає індукованому спотвореннями решітки електронному фазовому переходу метал - діелектрик.

5. З аналізу температурних та польових залежностей намагніченості слідує що в ромбоєдричній і псевдокубічній фазах $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ існують два фазових переходу: перехід в ФМ стан з критичною температурою $T_c(y)$, що немонотонно зменшується з ростом y внаслідок фрустрації колінеарного ФМ стану, і перехід в стан скошеного ФМ з критичною температурою $T_{CFM} < T_c$, лінійно зростаючої зі збільшенням концентрації неодиму в зразках. Концентраційна залежність критичної температури фазового переходу ансамблю спінів марганцю в основний скошений стан має вигляд широкого піку з вершиною поблизу середньої величини ефективного радіуса $\langle r_A \rangle \approx 1.19 \text{ \AA}$, відповідному структурному $O^* - O'$ і електронному фазовому переходу метал - діелектрик.

6. Результати вимірювань намагніченості $M(T)$ в зразках $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з $y = 0.9$ і 1.0 свідчать про існування в зразках з $1.16 \text{ \AA} \leq \langle r_A \rangle \leq 1.17 \text{ \AA}$ в області

низьких температур двох низькорозмірних просторово-модульованих АФМ фаз A - і E - типу з критичними температурами фазових переходів T_{CAF} і T_E відповідно. В обох зразках були виявлені невеликі скачки кривих $M(T)$, подібні сходинкам "чортової драбини", що добре досліджені раніше в просторово-модульованих структурах різної природи. Згідно побудованої $T-y-\langle r_A \rangle$ магнітної фазової діаграми, поява просторової модуляції АФМ структур A - і E -типу відбувається поблизу значення $\langle r_A \rangle \cong 1.17 \text{ \AA}$, що відповідає точці Ліфшиця на фазовій діаграмі. Передбачається, що модульовані АФМ структури спінів марганцю виникають в результаті появи в ab - площинах анізотропної АФМ суперобмінної взаємодії NNN типу між другими сусідами, індукованої сильними спотвореннями решітки GdFeO_3 - типу.

7. АФМ фаза E -типу в зразку $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з $y = 0.9$ нестійка: вона відсутня в нульовому зовнішньому магнітному полі і проявляється поблизу $T = 0$ з ростом напруженості dc магнітного поля для $H > 70 \text{ E}$. З ростом H до 7.5 кЕ спостерігається лише часткове витягування прихованого АФМ стану E -типу в область позитивних температур. У зразку з $y = 1$ АФМ стійка фаза E -типу з критичною температурою $T_E = 12 \text{ К}$ існує в малому обсязі, що становить лише 20% повного обсягу зразка.

8. Виявлено характерні ознаки спін-флоп фазового переходу в зразках $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з $y = 0.9$ і 1.0 , індукованого відносно слабкими магнітними полями. Магнітні $T-H$ фазові діаграми, побудовані за даними вимірів dc намагніченості $M(T)$, характерні для 2D гейзенберґівського антиферромагнетика з малої (нульовою) магнітною анізотропією в ab - площинах.

9. В системі $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ виявлені ознаки нестінга електрон-діркових фермі-поверхонь поблизу критичної позначки $\langle r_A \rangle \cong 1.20 \text{ \AA}$. У даній роботі нестінг проявився у вигляді вузьких s -подібних сингулярностей концентраційних залежностей параметра $a(y)$ кристалічної решітки і критичної температури Кюрі $T_c(y)$ переходу в ферромагнітний стан.

10. В зразку $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ з $y = 1.0$ у магнітному полі 3.5 кЕ з'являється додатковий пік кривої $M(T)$ поблизу критичної температури $T_{\text{Nd}} \cong 6 \text{ К}$,

відповідний добре відомому в літературі фазовому переходу магнітних f -моментів рідкоземельних іонів R в недопованих $RMnO_3$ манганітах в модульований АФМ стан. В результаті зближення з ростом поля критичних температур T_E і T_{Nd} фазових переходів в підрешітках Mn і Nd, формується усереднений широкий пік намагніченості з чітко вираженими особливостями поблизу ~ 6 К і ~ 9 К. Таким чином, в зразку з $y = 1.0$ в полях $H \geq 3.5$ кЕ при $T < 12$ К виникає сильнозв'язаний f - d взаємодією модульований стан магнітних моментів підрешіток Mn і Nd. Вперше виявлені ознаки квантування спектра вільних дірок в ab - площинах в полях ~ 11 кЕ при температурах близьких до абсолютного нуля температур.

11. У зразках $La_{1-y}Sm_yMnO_{3+\delta}$ з $y \geq 0.8$ виявлені ознаки плавлення модульованих АФМ структур A - і CE - типу у вигляді аномального падіння критичної температури переходу в фрустрований АФМ стан і намагніченості зразків з ростом y . Аномальна поведінка температурних і польових залежностей dc намагніченості зразків із середнім іонним радіусом $\langle r_A \rangle \approx 1.13$ Å свідчить про існування в цих з'єднаннях при температурах нижче ~ 60 К флуктуючих в часі АФМ кореляцій з властивостями рідини спінів.

12. Виявлено ознаки нестінга електрон-діркових фермі-поверхонь в системі $La_{1-y}Sm_yMnO_{3+\delta}$. В експерименті нестінг проявився у вигляді аномально широкої s - подібної сингулярності концентраційної залежності параметра a (y) кристалічної решітки при 300 К, сильно розмазаній поблизу значення $\langle r_A \rangle \cong 1.19$ Å. Аномально велику ширину s - подібної сингулярності можна якісно пояснити сильною електрон-фононою взаємодією "важких" дірок з ансамблем різних оптичних фононів з широким інтервалом енергії збудження.

13. Порогові сингулярності температурних залежностей ac діелектричної проникності в системі $La_{1-y}Sm_yMnO_{3+\delta}$ можна пояснити в рамках існуючих уявлень про конденсацію газу екситонів в екситонному діелектрику у вигляді металевих крапель електрон - діркової фермі - рідини з енергією зв'язку E_B нелінійно зростаючої від нуля до 29 меВ з ростом концентрації Sm.

РОЗДІЛ 5

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СИСТЕМАХ МАНГАНІТІВ $R_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) З МАЙЖЕ ПОЛОВИННИМ ЗАПОВНЕННЯМ ЗОНИ ПРОВІДНОСТІ

5.1. Метамангнітні фазові переходи в $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміці, індуковані статичними і імпульсними полями

Нещодавно в манганітах з фазовим поділом були виявлені надвузькі сходинки намагніченості в ізотермах $M(H)$ знятих при температурах нижче 5 К. Цей перехід з одного стану в інший стан співіснуючий з ним був включений в категорію метамангнітних фазових переходів. Однак на відміну від широких безперервних переходів, очікуваних для неоднорідних гранульованих систем, в цьому випадку перехід відбувається в надзвичайно вузькому вікні магнітних полів. Ці надвузькі сходинки спостерігалися як в монокристалічних, так і в полікристалічних зразках, що свідчить про відсутність їх зв'язку з особливостями мікроструктури матеріалів. Наявність поділу фаз було визнано ключовим моментом спостереження цих стрибків намагніченості. Вперше цей ефект був виявлений в манганітах допованих в позиції Mn, тому передбачалося, що вирішальну роль для виникнення стрибків намагніченості грає безлад в спіновій решітці. Однак подібна поведінка метамангнітних переходів була виявлена і в $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, тому було висловлено припущення про мартенситну поведінку стану розділеного по фазі [216]. Вирішальним фактором стабілізації поділу фаз були визнані внутрішні напруги, але їх роль в утворенні надвузьких сходинок намагнічування не ясна. Дійсно, межі гранул повинні діяти як система захисту проти руху доменних стінок, що перешкоджає утворенню лавинного процесу, проте цього, мабуть, не відбувається. Більш того, незважаючи на те, що метамангнітний перехід є фазовим переходом першого роду, мартенситні перетворення повинні бути розмазані в широкому інтервалі значень

зовнішнього магнітного поля, тоді як для манганітів в експерименті спостерігався надрізкий перехід.

Спочатку метамагнетизм в неоднорідних манганітах досліджувався при температурах вище 5 К і індуковані зовнішнім полем переходи були досить широкими в цьому температурному режимі, що можна очікувати з неоднорідної природи низькопольового стану з поділом фаз. Однак була виявлена незвичайна ступінчата залежність $M(H)$ в $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ з добавкою Sc або Ga в позиції марганцю. Аналогічні сходинки були досліджені в $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$. Велика ширина індукованого при температурі 5 К метамагнітного переходу від стану переважно діелектричного з зарядовим / орбітальним упорядкуванням до стану переважно металевого з феромагнітним порядком передбачає широкий розподіл критичних полів, які керують метамагнітним переходом в різних частинах зразка. Це узгоджується з припущенням про поділ фаз в $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ і поведінкою інших манганітів, в яких спостерігався подібний фазовий перехід. Однак при температурах $T < 5$ К в первинній кривій намагнічування з'являється одна (або кілька) різких сходинок намагнічування. Виявилось, що ширина стрибка намагніченості в таких сходинках дуже мала ($< 2 E$), що, мабуть, пов'язано з полікристалічністю зразка і фазовим поділом цих матеріалів при низьких температурах. Так як подібні сходинки спостерігалися і в інших манганітах, то можна припустити, що низькотемпературні сходинки утворюють новий клас метамагнітних фазових переходів не тільки в манганітах, але і в інших магнітних системах. Природа цих переходів до сих пір є об'єктом жвавої дискусії.

Добре відомо, що однорідний діелектричний стан з зарядовим впорядкуванням з критичною температурою фазового переходу T_{CO} , характерний для низькотемпературної фази більшості манганітів з половинним заповненням зони провідності, може бути зруйнований сильним зовнішнім магнітним полем. У роботах [217-221] були досліджені в широкому інтервалі температур незворотні і зворотні метамагнітні фазові переходи в $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміці, індуковані сильними статичними і

імпульсними магнітними полями, які при певних умовах вимірювань носять ступінчатий характер. Показано, що при температурах нижче T_{CO} з ростом магнітного поля до критичної позначки H_{c1} відбувається зворотній метамагнітний фазовий перехід з діелектричного АФМ стану в металевий ФМ стан. Раніше, фазовий перехід між однорідним феромагнітним металевим станом і діелектричним станом подібним спіновому склу, викликаний ізовалентним заміщенням рідкоземельних іонів Sm^{3+} ($r_{Sm} = 1.132 \text{ \AA}$) іонами Gd^{3+} з меншим іонним радіусом $r_{Gd} = 1.107 \text{ \AA}$, був досліджений в монокристалах $(Sm_{1-y}Gd_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ ($0 \leq y \leq 1$) [222]. Було встановлено, що структурний безлад за рахунок локальних спотворень решітки, пов'язаний з різницею радіусів рідкоземельних іонів (quenched disorder), збільшує електронні і магнітні флуктуації і перешкоджає появі дальнього порядку. Систематичне вивчення електронних і магнітних властивостей твердих розчинів $(Sm_{1-y}Gd_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ показало, що низькотемпературний однорідний феромагнітний металевий стан зберігається з ростом концентрації Gd до значення $y \sim 0.5$. При цьому температура T_c фазового переходу парамагнетик-феромагнетик лінійно зменшується від $\sim 130 \text{ K}$ до $\sim 50 \text{ K}$. Для значень $y \sim 0.6$ стабілізується фаза спінового скла з температурою "замерзання" спінів T_G поблизу 50 K .

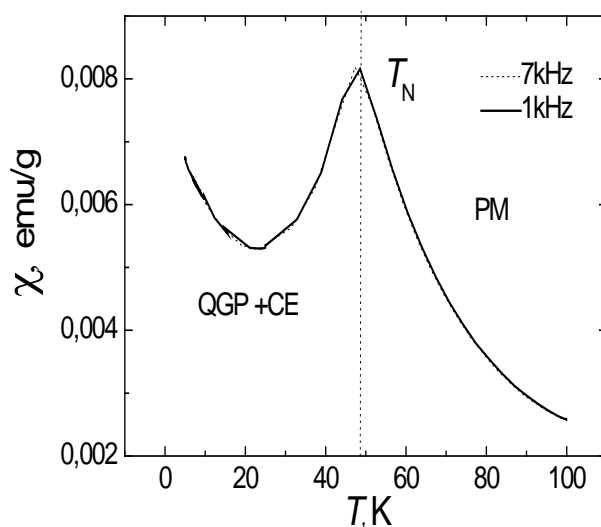


Рис. 5.1. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ твердого розчину $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, отримані в змінному полі з напруженістю 17 Е на частотах 1 і 7 кГц.

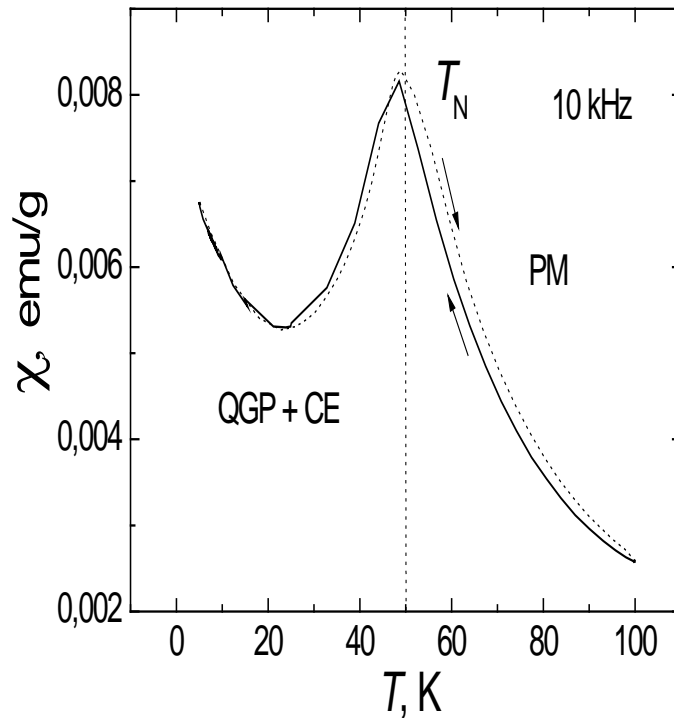


Рис. 5.2. Температурний гістерезис залежностей магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ твердого розчину $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, отриманих при охолодженні і нагріванні зразка в змінному полі з напруженістю 17 Е на частоті 10 кГц.

Як видно з рис. 5.1, для зразків кераміки $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в нульовому зовнішньому магнітному полі замість колоколоподібної сингулярності $\chi(T)$ поблизу $T_G = 44.7$ К яка сильно залежить від частоти, виявленої раніше в монокристалах $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ поблизу переходу в фазу спінового скла [222], спостерігається незалежний від частоти вимірювання гострий пік ас магнітної сприйнятливості поблизу температури 48,5 К з невеликим температурним гістерезисом (рис. 5.2), характерним для фазового

переходу з парамагнітного в антиферомагнітний стан спінів марганцю з дальнодіючим зарядовим / орбітальним упорядкуванням, який супроводжувався при подальшому зниженні температури різким зростанням магнітної сприйнятливості характерним для суперпарамагнетика. Кюрі-подібне зростання сприйнятливості зі зниженням температури в інтервалі $4.2 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$ вказує на відсутність дальнодіючого феромагнітного упорядкування магнітних моментів Sm або Mn і, мабуть, викликане наявністю в зразках в низькотемпературній фазі невеликої кількості феромагнітних областей (кластерів) "вморожених" в антиферомагнітну матрицю. Суперпозиція двох різних за своєю природою вкладів в магнітну сприйнятливості свідчить про неоднорідну природу змішаного стану в $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміці в нульовому зовнішньому магнітному полі з переважною стабілізацією антиферомагнітного стану з зарядовим впорядкуванням при температурах нижче $T_N \cong 48,5 \text{ K}$.

Добре відомо, що однорідний діелектричний стан з зарядовим впорядкуванням з критичною температурою фазового переходу T_{CO} , характерний для низькотемпературної фази більшості манганітів з половинним заповненням зони провідності, може бути зруйнованим сильним зовнішнім магнітним полем. У ряді робіт на основі вимірів польових залежностей опору і намагніченості при фіксованих температурах були побудовані $H - T$ фазові діаграми. Було показано, що при температурах нижче T_{CO} з ростом напруженості зовнішнього магнітного поля до критичної позначки H_{c1} відбувається зворотній метамагнітний фазовий перехід з діелектричного антиферомагнітного стану в металевий феромагнітний стан, який в області низьких температур супроводжується великим польовим гістерезисом. Критичне поле перетворення стану з зарядовим / орбітальним упорядкуванням в феромагнітний металевий стан істотно залежало від величини середнього іонного радіусу в А - позиції рідкоземельних іонів: у $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ воно дорівнює 110 кЕ при 4.2 К, тоді як в $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ критичне поле метамагнітного фазового переходу сягає 270 кЕ. У з'єднанні $\text{Sm}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ з

меншим радіусом рідкоземельного катіона і, відповідно, з меншою шириною зони провідності W перехід в металевий стан відбувається в полях більших ніж 500 кЕ.

Двофазна природа низькотемпературного стану $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміки підтверджується изотермами намагніченості $M(H)$, отриманими в даній роботі шляхом змін зовнішнього статичного магнітного поля в інтервалі ± 60 кЕ при 4.2 К. Як видно з рис. 5.3, існує початкова ділянка кривої $M(H)$ с нелінійним зростанням намагніченості в міру збільшення напруженості зовнішнього магнітного поля, яка пов'язана з вибудовуванням магнітних моментів феромагнітних областей вздовж напрямку поля. Далі має місце вигин кривої намагнічування поблизу $H \approx 17$ кЕ, після якого спостерігається друге більш різке збільшення намагніченості зразка, викликане перетворенням діелектричних областей з упорядкуванням заряду і спінів Mn в металеву феромагнітну фазу. Подібна поведінка намагніченості спостерігалася раніше і в інших манганітах зі змішаним станом, наприклад, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_3$ і $\text{La}_{0.250}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$. При подальшому зростанні напруженості поля, намагніченість виходить на насичення поблизу 32 кЕ. При зменшенні магнітного поля від 60 кЕ, поведінка намагніченості в $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ подібна до поведінки намагніченості в звичайному феромагнетикі: зі зменшенням зовнішнього магнітного поля намагніченість злегка зменшується аж до поля 7 кЕ з подальшим різким падінням при $H \rightarrow 0$. Велика ширина індукованого при температурі 4.2 К статичними полями метамагнітного переходу від стану переважно діелектричного з зарядовим / орбітальним упорядкуванням до стану переважно металевому феромагнітному передбачає широкий розподіл критичних полів, які керують метамагнітним переходом в різних частинах зразка. Це узгоджується з припущенням про поділ фаз в $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ і поведінкою інших манганітів, в яких спостерігався такий же фазовий перехід.

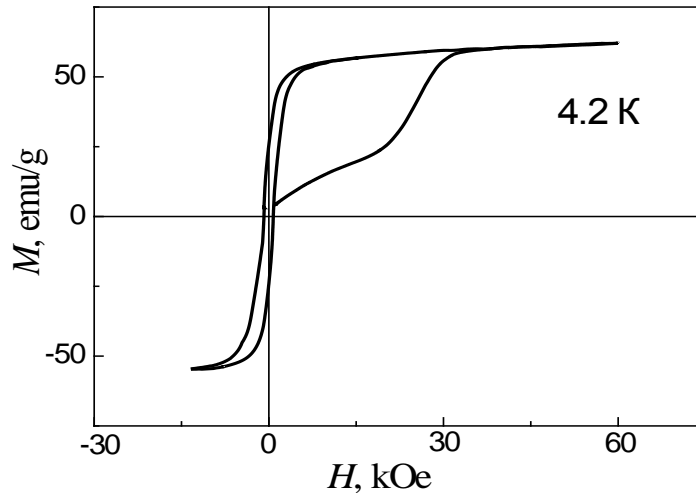


Рис. 5.3. Ізотерми намагнічування $M(H)$ зразка кераміки $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ при 4.2 К, отримані в результаті багаторазової зміни статичного магнітного поля в інтервалі полів ± 60 кЕ.

Якісно новим явищем в манганітах з майже половинним заповненням зони провідності є виявлений в даній роботі незворотний метамагнітний фазовий перехід 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. 5.3). Зростання статичного магнітного поля привело 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

зразка в феромагнітному стані є відносно велика ширина гістерезисної кривої $M(H) \sim 4,4$ кЕ, відповідна полю коерцитивності $H_c \cong 2,2$ кЕ, і порівняно невелика величина намагніченості насичення ~ 60 ему / g в поле 10 кЕ, пов'язана, мабуть, з скошеним станом спінів марганцю, існуючим в індукваному феромагнітному стані $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміки при $T < 60$ К.

Еволюція ізотерм намагніченості $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, отриманих в імпульсних полях напруженістю до 200 кЕ в залежності від температури вимірювання представлена на рис. 5.4, з якого випливає існування трьох інтервалів температур з різним механізмом намагнічування. Як видно з рис. 5.4, при температурах менших 60 К форма ізотерм $M(H)$ в імпульсних полях практично збігається з кривими намагнічування знятими в статичних полях при 4,2 К. Метамагнітний фазовий перехід в упорядкований феромагнітний стан здійснюється в критичному полі рівному $H_{c1} \cong 25$ кЕ, яке залишається постійним з ростом температури до 60 К.

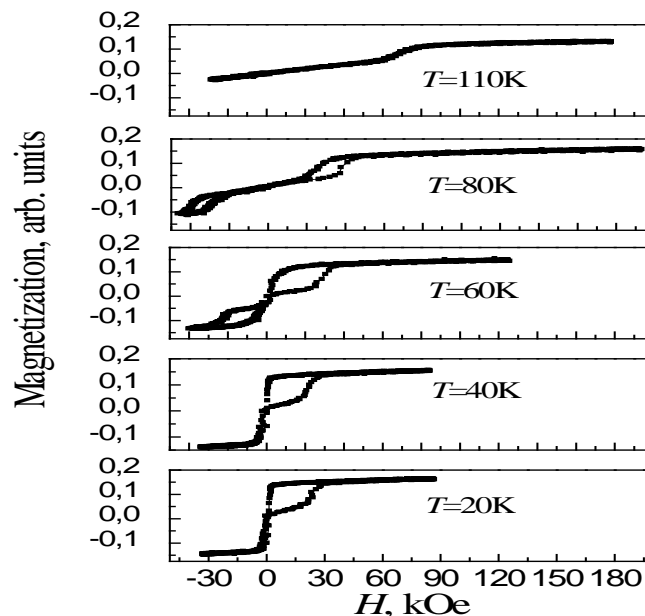


Рис. 5.4. Ізотерми намагнічування $M(H)$ кераміки $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, в імпульсних полях, отримані при нагріванні зразка від 20 до 110 К.

Про стійкість індукованої феромагнітної фази в області температур 4,2 К - 60 К свідчить також температурна залежність магнітної сприйнятливості $\chi(T)$, отримана при нагріванні зразка, в якому була індукована феромагнітна фаза сильним магнітним полем при 18 К. Температурна залежність сприйнятливості відповідає фазовому переходу з упорядкованого феромагнітного стану в розвпорядкований парамагнітний стан з зростанням температури до критичної позначки $T_c \approx 48$ К. Температура 60 К відповідає залишковому руйнуванню дальнього феромагнітного упорядкування спінів Mn і може розглядатися як межа стабільності індукованої феромагнітної фази, що значно перевищує область існування метастабільного антиферомагнітного стану в нульовому магнітному полі. Слід зазначити, що ізотерми намагнічування, виміряні в інтервалі температур 4.2 - 60 К, не містять сильних розривів характерних для раніше досліджених незворотних метамагнітних фазових переходів [223-227] як в статичних, так і в імпульсних магнітних полях, тому, запропоновані в цих роботах механізми незворотньої стабілізації індукованої магнітним полем феромагнітної фази не можуть пояснити дані експериментальні результати.

При температурах вище 60 К поведінка намагніченості твердого розчину $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в сильному магнітному полі істотно змінюється. На рис. 5.4 показано, що в інтервалі температур 60 – 110 К, відповідного парамагнітного стану зразків в нульовому магнітному полі, форма ізотерм $M(H)$ сильно відрізняється від аналогічних ізотерм, отриманих в низькотемпературній фазі з антиферомагнітним упорядкуванням спінів марганцю. Основною відмінністю ізотерм є відсутність ознак руйнування дальнього антиферомагнітного упорядкування та незворотнього індукування однорідного феромагнітного стану при використаних нами напруженостях імпульсних магнітних полів. Згідно ізотерме намагніченості знятої в імпульсних полях при 77 К, з ростом напруженості зовнішнього магнітного поля до критичної позначки H_{c1} відбувається ступінчатий перехід з парамагнітного в феромагнітний стан, аналогічний переходу з антиферомагнітного стану в феромагнітний, розглянутий вище, який однак

супроводжується температурним гістерезисом з критичним полем $H_{c2} \neq 0$, нижче якого зразок повертається у спочатковий парамагнітний стан. Значення критичних полів H_{c1} і H_{c2} практично лінійно ростуть в інтервалі температур 80 - 150 К; при цьому, різниця критичних полів $H_{c1} - H_{c2}$ зменшується з ростом температури і наближається до нуля поблизу 110 К. При подальшому підвищенні температури, індукований полем фазовий перехід, мав вигляд різкої сходинки намагніченості без температурного гістерезису, яка лінійно по температурі зміщала в сторону більш сильних полів і зникла при температурах вище 150 К. При температурах вище 150 К ми спостерігали тільки лінійне збільшення намагніченості з ростом напруженості зовнішнього магнітного поля характерне для звичайної парамагнітної фази.

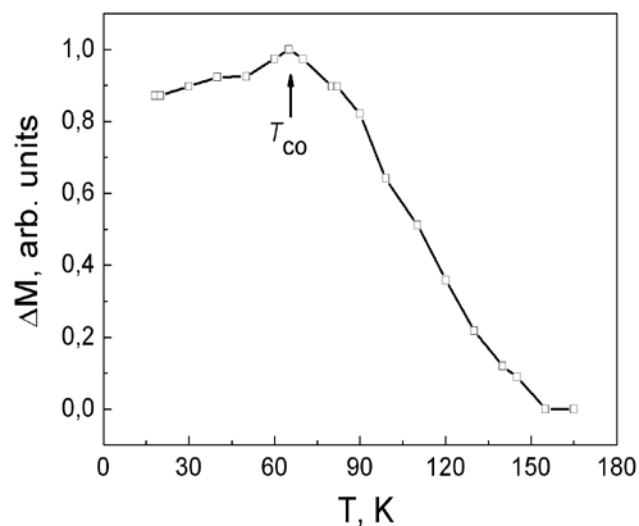


Рис. 5.5. Температурна залежність збільшення намагніченості $\Delta M(T)$ зразка кераміки $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в інтервалі температур 18 – 165 К, індукованого зростанням імпульсного магнітного поля.

На рис. 5.5 представлена температурна залежність індукованої зовнішнім магнітним полем додаткової намагніченості зразка ΔM , що виникає при метамагнітному фазовому переході внаслідок фазового переходу першого роду. Так як величина сходинки в ізотермах намагніченості ΔM 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. Згідно рис. 5.5, приріст намагніченості при індукованому переході в феромагнітний стан падає до нуля із зростанням температури вище T_{CO} в інтервалі температур ~ 90 К, що відповідає, мабуть, руйнуванню локального зарядового порядку з ростом температури і відповідно до зменшення до нуля його кореляційної довжини $\xi_{CO}(T)$ при температурах вище 150 К.

Температурні залежності критичних полів H_{c1} і H_{c2} магнітних фазових перетворень представлені на рис. 5.6 у вигляді $H - T$ фазової діаграми [221].

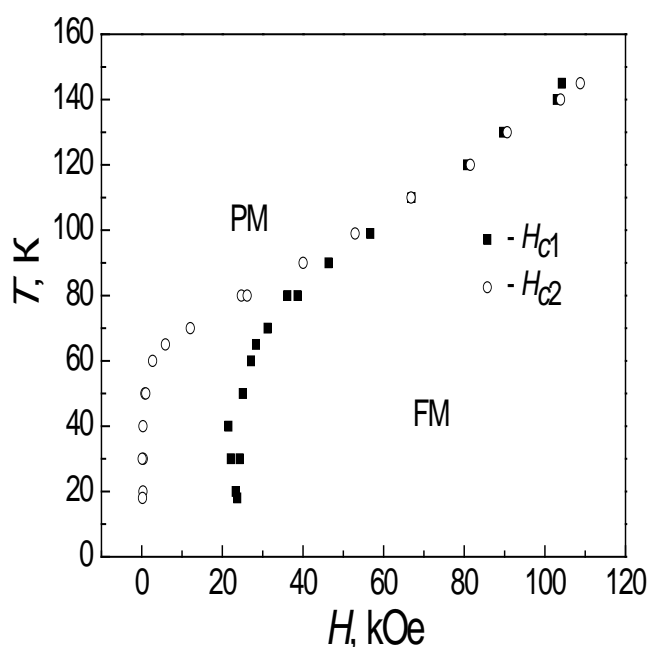


Рис. 5.6. Магнітна $H - T$ фазова діаграма кераміки $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, отримана в імпульсних магнітних полях.

Згідно рис.5.6, 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 $T_{\text{CO}} \cong 60$ К, що значно перевищує область існування антиферомагнітного стану в нульовому магнітному полі. Таким чином, руйнування метастабільного стану з зарядовим впорядкуванням сильним магнітним полем носить у досліджених зразках незворотний характер і супроводжується захопленням зразків 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 з майже половинним заповненням зони провідності прийнято вважати локальні деформації кристалічної решітки, 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} , мабуть, пов'язано з руйнуванням зі зростанням температури і зникненням локальних кореляцій орбітального порядку довжиною $\xi_{\text{OO}}(T)$ 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 свідчить про існування сильних антиферомагнітних зарядових / орбітальних кореляцій в інтервалі температур 65 - 150 К [222].

Особливий інтерес представляє додаткова ступінчата структура метамагнітних фазових переходів вперше виявлена в $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміці в широкому інтервалі температур в імпульсних полях які змінюються з великою швидкістю ~ 400 кЕ / мксек [221]. В експерименті це проявилось у вигляді існування однієї або двох невеликих надвузьких сходинок (стрибків) в

ізотермах намагніченості, що виникають тільки з ростом напруженості імпульсного магнітного поля. Більш чітко ці особливості проявляються в польових залежностях похідної намагніченості dM/dH у вигляді додаткових надвузьких піків похідної поблизу критичної позначки зовнішнього магнітного поля, що мають своєю основою пік шириною ~ 20 кЕ (рис. 5.7 і 5.8). У низькотемпературній фазі при температурах нижче $T_{CO} \cong 60$ К спостерігався одиночний надвузький пік поблизу критичного поля метамагнітного фазового переходу, який пов'язаний з внутрішньою термодинамічною властивістю фази з зарядовим впорядкуванням.

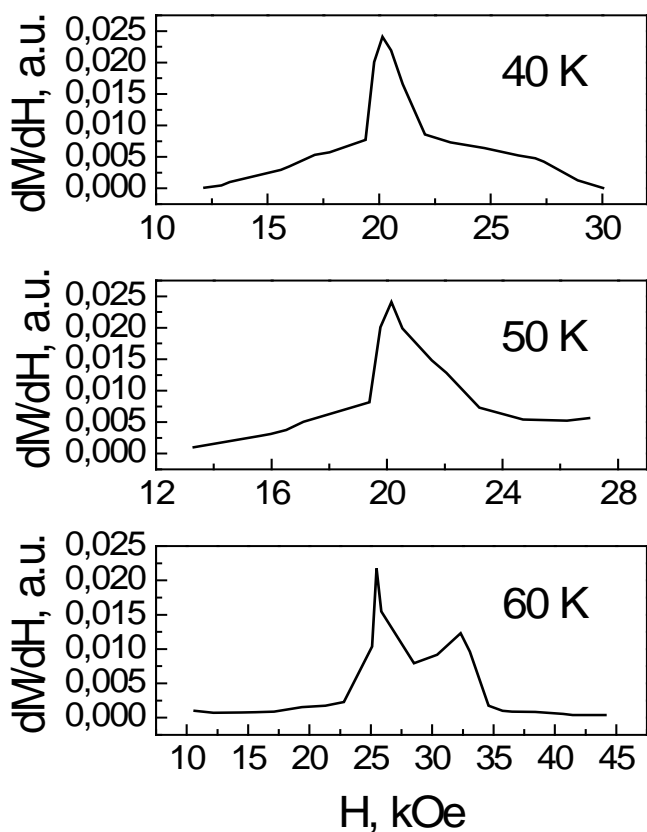


Рис. 5.7. Польові залежності похідної намагніченості dM/dH , отримані в імпульсних магнітних полях поблизу H_{c1} при температурах нижче $T_{CO} \cong 60$ К.

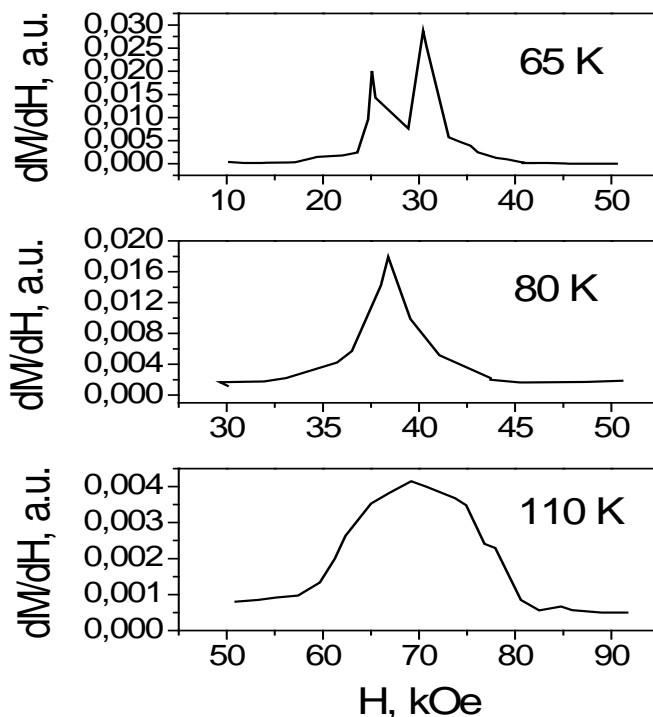


Рис. 5.8. Польові залежності похідної намагніченості dM/dH , отримані в імпульсних магнітних полях поблизу H_{c1} при температурах вище $T_{CO} \cong 60$ К.

При температурах вище T_{CO} виявлено розщеплення одиночного піку dM/dH , мабуть, пов'язане з співіснуванням при температурах вище T_{CO} у вузькому інтервалі 60 - 80 К сильних локальних зарядових і орбітальних кореляцій. Поодинокі скачки ізотерм намагнічування поблизу H_{c1} , отримані в імпульсних полях в парамагнітній фазі, існують тільки при температурах нижче 110 К, що дозволяє припустити, що причиною їх появи є руйнування локальних кореляцій орбітального порядку, які утворюють доменну структуру локальних ян-теллерівських спотворень кристалічної решітки для $T < 110$ К. Для з'ясування природи надвузьких стрибків намагніченості при метамагнітних фазових переходах в $(Sm_{0.5}Gd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ кераміці та їх зв'язку з локальними зарядовими і орбітальними кореляціями будуть потрібні додаткові більш детальні дослідження.

Таким чином, збільшення зовнішнього статичного магнітного поля при 4,2 К в кераміці $(Sm_{0.5}Gd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ призвело до незворотнього

індукування феромагнітної фази, властивості якої не змінювалися протягом тривалого часу. Метамагнітний фазовий перехід в упорядкований феромагнітний стан здійснюється в незвично малому критичному полі $H_{c1} \cong 25$ кЕ, яке залишається постійним з ростом температури до 60 К. Простійкість індукованої феромагнітної фази в області температур 4,2 – 60 К свідчить також температурна залежність ас магнітної сприйнятливості. Характерними особливостями отриманих при 4,2 К польових залежностей намагніченості індукованої феромагнітної фази є відносно велика ширина гістерезисної кривої $M(H) \sim 4,4$ кЕ, відповідна полю коерцитивності $H_c \cong 2,2$ кЕ, і порівняно невелика величина намагніченості насичення в поле 10 кЕ ~ 60 ему/г, пов'язана, мабуть, з скошеним станом спінів марганцю. Температурні залежності магнітної сприйнятливості і ізотерми намагнічування зразків вказують на двофазну природу низькотемпературного стану ($\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}$) $_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміки, в якому в нульовому магнітному полі домінує діелектричний антиферомагнітний стан з зарядовим / орбітальним упорядкуванням. Слід зазначити, що незворотні метамагнітні фазові переходи першого роду досліджені в даній роботі в інтервалі температур 4.2 - 60 К, відповідного області стійкого існування індукованої феромагнітної фази, не містять сильних розривів, характерних для раніше досліджених в манганітах незворотних фазових переходів. При високих швидкостях зміни магнітного поля ~ 400 кЕ / мксек, вперше виявлена додаткова ступінчата структура метамагнітних фазових переходів при температурах вище 5 К.

5.2. Флуктуації параметрів порядку в $R_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ манганітах поблизу фазового переходу метал - діелектрик

Фазові перетворення і критичні явища в манганітах $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$; $A' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) з майже половинним заповненням зони провідності ($x \approx 0.5$) були розглянуті раніше в оглядовій статті Токури [228]. Показано, що в основі різноманітності електронних і магнітних властивостей цих сполук

лежить конкуренція між металевою феромагнітною фазою (ФМ) і діелектричної антиферомагнітної фазою (зазвичай SE -типу) з зарядово-орбітальним (СО/ОО) упорядкуванням. Головним параметром керуючим змаганням цих двох фаз є енергія переносу заряду e_g - електронами або іншими словами ширина зони провідності W , які визначаються середнім радіусом $\langle r_A \rangle$ рідкоземельного іона, що заміщує лантан в А- позиціях перовскітоподібної матриці. Зміна r_A призводить до бікритичної фазової діаграми, в якій феромагнітна фаза (великі r_A) відокремлена від антиферомагнітної (малі r_A) фазовим переходом першого роду. Безлад, що виникає з локальних спотворень А- позицій при випадковому заміщенні катіонів з великим іонним радіусом на катіони з малим радіусом (quenched disorder), може істотно змінити вид електронної фазової діаграми і магнітоелектронні властивості поблизу бікритичної точки, що виникає на межі двох конкуруючих фаз. Поведінка манганітів зі слабким безладом поблизу бікритичної точки була теоретично розглянута Мураками в [229] в рамках RG моделі з урахуванням теплових і квантових флуктуацій поблизу межі між двома фазами, що відповідає критичній ширині зони провідності W_c , де були передбачені характерні особливості, які повинні спостерігатися в експерименті поблизу бікритичної точки. Ці ефекти виникають через гігантську флуктуацію декількох параметрів порядку (феромагнітного, антиферомагнітного, орбітального, зарядового) пов'язану з бікритичністю, яка різко посилюється поблизу межі двох фаз. Як було показано в ряді теоретичних робіт [230], в манганітах навіть з помірним безладом фазова діаграма стає несиметричною: ферромагнетизм подавляється, але продовжує існувати при кінцевих температурах, тоді як СО стан зникає, а замість нього при низьких температурах досить часто реалізується скляний стан з температурою "заморожування" спінів T_G що не залежить від подальшого зменшення $\langle r_A \rangle$.

В роботі [228], на основі численних експериментальних результатів була побудована розширена фазова діаграма $RE_{0.55}A_{0.45}MnO_3$ манганітів зі слабким структурним безладом, в якій критичні температури електронних і магнітних фазових переходів наведені у вигляді функцій від середнього катіонного радіуса

$\langle r_A \rangle$ в А- позиції в інтервалі значень радіуса 1.26 - 1.40 Å. Фазова діаграма розділена на дві половини щодо бікритичної точки, відповідної значенням середнього радіусу $\langle r_A \rangle_{cr} \approx 1.33$ Å : при $\langle r_A \rangle \leq \langle r_A \rangle_{cr}$ в області низьких температур стабілізуються фази з зарядовим (CO) і антиферомагнітним спіновим впорядкуванням, тоді як при $\langle r_A \rangle \geq \langle r_A \rangle_{cr}$ домінує феромагнітна металева фаза. У манганітах з сильним структурним безладом фазова діаграма стає асиметричною: ферромагнетизм подавляється, але продовжує існувати при кінцевих температурах, тоді як CO стан зникає, а замість нього при низьких температурах реалізується скляний стан. Згідно побудованої в [228] електронної фазової діаграми $RE_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ (RE = Pr, Nd, Sm, Eu і Gd) манганітів з сильним структурним безладом, критичне значення середнього катіонного радіуса $\langle r_A \rangle_{cr} \approx 1.33$ Å відповідає з'єднанню $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$. З'єднання $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ виявляють деякі незвичайні властивості особливо в інтервалі критичних концентрацій Sr $0.4 \leq x \leq 0.5$. Вони мають відносно низьку температуру Кюрі переходу в ФМ стан $T_c \sim 130$ К і мають CMR ефект поблизу T_c .

Фазовий перехід між феромагнітним металевим станом і діелектричним станом з сильними короткодійними зарядовими / орбітальними кореляціями був досліджений в монокристалах $(Sm_{1-x}Gd_x)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [228]. Було встановлено, що структурний безлад за рахунок локальних спотворень решітки збільшує електронні і магнітні флуктуації і перешкоджає появі дальнього порядку. Для системи $(Sm_{1-x}Gd_x)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) низькотемпературний стан в нульовому магнітному полі для $0 \leq x \leq 0,5$ проявляє властивості металу, тоді як в разі $x = 0,7$ індукований зовнішнім магнітним полем металевий стан виникає тільки при $H \sim 3$ Тл. при температурах нижче 50 К. З ростом напруженості магнітного поля відбувається стабілізація металевого феромагнітного стану. Поблизу фазового переходу діелектрик - метал спостерігаються розриви в температурних залежностях опору і намагніченості зразків, які супроводжуються гістерезисом, що характерно для фазового

переходу першого роду. Систематичне вивчення електронних і магнітних властивостей монокристалів $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) показало, що феромагнітний металевий стан зберігається з ростом x до значення $x \sim 0.5$, при цьому температура T_c фазового переходу парамагнетик - феромагнетик лінійно зменшується від ~ 130 К до ~ 50 К. Для значень $x \geq 0.6$ стабілізується фаза спінового скла (SG) з температурою "замерзання спінів" T_G поблизу 50 К. Ознаки поділу фаз в досліджених зразках не були виявлені. Отримані особливості температурних і польових залежностей намагніченості і опору монокристала $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ добре узгоджуються з даними дослідження температурних залежностей інтенсивностей дифузного розсіяння рентгенівських променів і раманівського спектру фононів, які свідчать про існування гігантської короткодіючої зарядової / орбітальної (CO / OO) кореляції при температурах вище $T_c \approx 65$ К.

Раніше, в зразках $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміки в нульовому зовнішньому магнітному полі нами був виявлений незалежний від частоти вимірювання гострий пік магнітної сприйнятливості поблизу температури 48,5 К з невеликим температурним гістерезисом, характерний для фазового переходу в АФМ стан з дальнодіючим зарядовим / орбітальним упорядкуванням, який супроводжувався зростанням сприйнятливості зі зниженням температури [221]. Ізотерми намагніченості в статичних і імпульсних магнітних полях при температурах нижче 60 К демонструють незворотний метамагнітний перехід в однорідний феромагнітний стан з критичним полем переходу $H_{c1} \cong 25$ кЕ незалежним від температури вимірювань, пов'язаний, мабуть, з руйнуванням діелектричного стану з дальнодіючим зарядовим впорядкуванням. В інтервалі температур $60 \text{ К} \leq T \leq 150 \text{ К}$ спостерігався індукований магнітним полем зворотний фазовий перехід в феромагнітний стан подібний метамагнітному переходу в низькотемпературної фазі, викликаний руйнуванням локальних зарядових / орбітальних кореляцій. З ростом температури спостерігалось практично

лінійне зростання критичних полів переходу і зникнення польового гістерезису при температурах вище 110 К.

5.2.1. Формування високотемпературної фази Гріффітса в $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($y = 0; 0.5; 0.6; 0.7; 1$) манганітах

У роботах [231, 232] було досліджено вплив ізовалентного заміщення іонів Nd^{3+} ($r_{\text{Nd}} = 1.163 \text{ \AA}$) рідкоземельними іонами Sm^{3+} ($r_{\text{Sm}} = 1.132 \text{ \AA}$) і Gd^{3+} ($r_{\text{Gd}} = 1.107 \text{ \AA}$) меншого радіуса на магнітні властивості манганітів з майже половинним заповненням зони провідності. В результаті комплексного дослідження еволюції магнітних фазових перетворень в системах $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ і $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в змінних і сильних статичних і імпульсних магнітних полях були виявлені характерні ознаки "гігантської" флуктуації електронних і магнітних властивостей порядку, що виникає в зразках з помірним структурним безладом в околиці межі металевої феромагнітної фази і діелектричної антиферомагнітної фази з зарядовим / орбітальним упорядкуванням. Вперше був виявлений і досліджений незворотний метамагнітний фазовий перехід першого роду з метастабільної антиферомагнітної фази в стійку низькотемпературну феромагнітну фазу, індукований відносно слабкими статичними і імпульсними магнітними полями в зразках кераміки з $y = 0.5, 0.6, 0.7$. При подальшому зростанні концентрації гадолінію відбувається руйнування антиферомагнітної структури і поява змішаного спін-скляного стану і Гріффітс-подібної фази з квантовими флуктуаціями поблизу $T = 0$ в $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміці. З аналізу ізотерм намагнічування зразків $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміки зроблено висновок про фазовий перехід в стан з зарядовим / орбітальним упорядкуванням при температурах нижче критичної позначки $T_{\text{CO}} \cong 60 \text{ K}$. Передбачається, що наномасштабні кореляції заряду існують в незвично великому інтервалі температур $\sim 90 \text{ K}$ при температурах вище T_{CO} , що значно перевершує область

існування локальних орбітальних кореляцій (~ 50 К), що створюють пружне поле ян-теллерівських деформацій кристалічної решітки.

Як видно з рис. 5.9, з ростом концентрації Sm від $y=0$ до $y=1$ температурні залежності dc намагніченості $M(T)$ зазнають суттєвих змін: замість плавного "розмазаного" в широкому інтервалі температур зростання намагніченості з особливістю поблизу $T_c \sim 270$ К при $y=0$ відбувається сповзання кривих намагніченості до більш низькій температурі $T_c \sim 130$ К для $y=1$. Польові залежності $M(H)$ намагніченості всіх зразків, що зняті в статичних полях при 77 К, відповідають стабілізації в низькотемпературній фазі $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ однорідного феромагнітного стану. Різкий стрибок $M(T)$

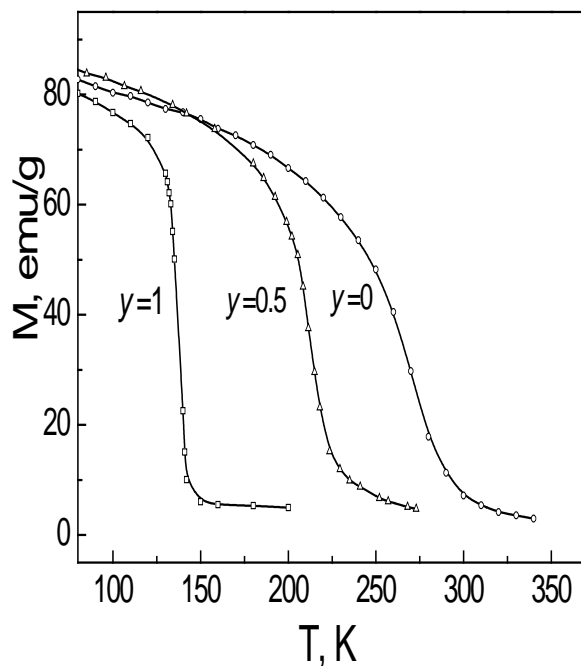


Рис. 5.9. Температурні залежності намагніченості $M(T)$ зразків системи $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, отримані в магнітному полі 9.7 кЕ.

поблизу $T_c \sim 130$ К в $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ свідчить про те, що заміщення Nd іоном з меншим радіусом (Sm) призводить до трансформації плавного ФМ фазового переходу другого роду до стрибкоподібного ФМ переходу першого роду. Побудовані залежності критичної температури T_c від концентрації Sm у зразках

в статичних вимірювальних полях 1.5 кЕ і 9.7 кЕ складаються з двох відрізків прямих з різним нахилом. Було знайдено, що нахил залежностей $T_c(y)$ зростанням y для $y \geq 0.5$ різко зростає, що свідчить про зміну механізму обмінної взаємодії з ростом концентрації Sm. Більш того, чутливість температури Кюрі до дії зовнішнього магнітного поля зі зростанням y також сильно зростає. Виявлена зміна характеру ФМ фазового переходу з ростом концентрації Sm, а також різке зниження T_c від ~ 270 К для $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ до ~ 130 К для $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ і особливості концентраційних і польових залежностей температури Кюрі добре узгоджуються з літературними даними про магнітні властивості манганітів з майже половинним заповненням e_g -зони провідності поблизу бікритичної точки [228].

Результати вимірювання магнітної сприйнятливості в системі $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ при температурах вище T_c свідчать про існування незвичайного неоднорідного стану спінів Mn подібного фазі Гріффітса [233] в зразках з концентрацією $y > 0.5$ в інтервалі температур $T_c < T < T^*$ ($T^* \sim 220$ К). Це припущення підтверджується також аномальною поведінкою ізотерм намагніченості в високотемпературній фазі, отриманих в сильних імпульсних магнітних полях. Вперше існування Гриффітс - подібної фази було виявлено в монокристалі $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ у вигляді системи ФМ кластерів всередині парамагнетичної матриці при вимірах намагніченості [234]. Температурна залежність зворотної сприйнятливості $\chi^{-1}(T) = H / M(T)$, що була отримана в вимірювальному полі 1 кЕ, в області високих температур відповідає закону Кюрі-Вейсса з парамагнетичною температурою Кюрі $\Theta = 202$ К. При температурах трохи вище критичної температури $T_c = 218$ К, нахил експериментальної кривої $\chi^{-1}(T)$ значно менше, ніж в області високих температур. Більш того, був виявлений різкий спад в залежності $\chi^{-1}(T)$ з пониженням температури поблизу ~ 230 К перед тим як досягалася температура Кюрі. Автори пояснили ці особливості як сингулярність Гріффітса, для якої характерна залежність $\chi^{-1}(T) \propto (T - T_c)^{1-\lambda}$, де $\lambda \leq 1$. Аналогічний результат був

отриманий в сплаві $Tb_5Si_2Ge_2$ [235] при вимірах зворотної dc магнітної сприйнятливості $\chi^{-1}(T)$ як функції температури при нагріванні зразка в слабких магнітних полях.

В роботі [232] нами були виявлені кілька характерних ознак існування фази Гріффітса 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 $T > T_c$. Вимірювання магнітної сприйнятливості проводилися в серії керамічних зразків $(Nd_{1-y}Sm_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ ($0 \leq y \leq 1$) в змінних полях напруженістю ~ 60 Е в інтервалі температур 77 - 300 К. У зразках з концентрацією Sm $y \leq 0.5$ ніяких відхилень від закону Кюрі-Вейсса в кривих $\chi^{-1}(T)$ при температурах $T > T_c$, характерного для однорідного парамагнетика, не було виявлено в межах помилки вимірювань. Однак в зразках з $y > 0.5$ нахил кривих $\chi^{-1}(T)$ в області температур $T > 220$ К значно більше, ніж нахил кривих в інтервалі більш низьких температур $T_c < T < 220$ К. С зростанням концентрації Sm різниця в нахилі кривих сприйнятливості $\chi^{-1}(T)$ 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 ступінчате падіння $\chi^{-1}(T)$ при температурах менших 220 К (рис. 5.10), аналогічне знайденому в [234, 235]. 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 $T^* \sim 220$ К).

Згідно [236], 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. Це може привести до зворотнього ,

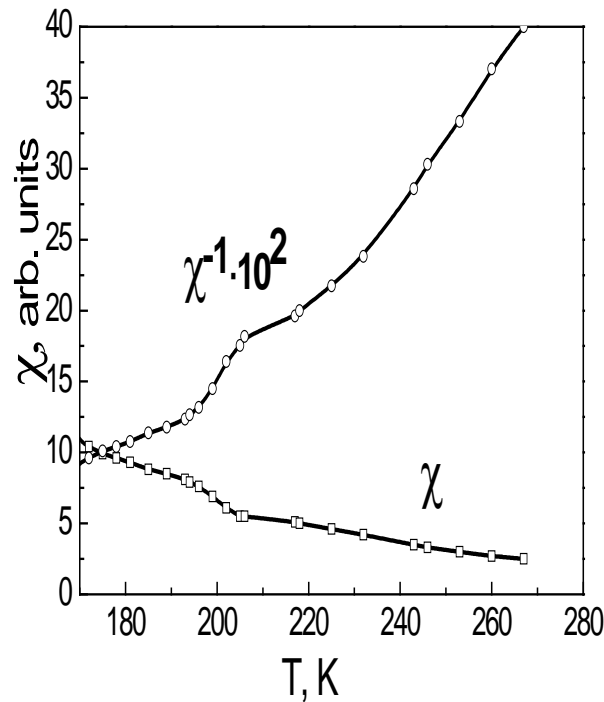


Рис. 5.10. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ і зворотної сприйнятливості $\chi^{-1}(T)$ в зразках $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, виміряні в змінному полі з напруженістю 60 Е.

індукованому сильним магнітним полем, фазовому переходу в металевий феромагнітний стан при температурах вище T_c , подібному добре відомим метамагнітним фазовим переходам. У ізотермах намагніченості, знятих в зразках з $y > 0.5$ при температурах вище температур Кюрі для відповідних складів, були виявлені в сильних полях додаткові особливості що свідчать про фазові перетворення в однорідний ФМ стан, які пов'язані з існуванням в цих зразках при температурах вище T_c Гріффітс-подібної фази .

У початковому з'єднанні системи $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ з концентрацією самарію $y = 0$ для температур $T < T_c \sim 270$ К зі збільшенням напруженості вимірювального поля спостерігається спочатку характерне для однорідного

ферромагнетика різке збільшення намагніченості у відносно вузькому інтервалі полів $0 \leq H \leq 6$ кЕ з подальшим виходом на насичення в більш сильних полях. Поведінка польових залежностей $M(H)$ для $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ знятих в імпульсних полях в широкому інтервалі температур добре відповідає даним по намагнічуванню зразків в статичних полях і чітко свідчить про існування в цьому зразку однорідного дальнодіючого впорядкування спінів Mn при температурах нижче $T_c \sim 270$ К і однорідного парамагнітного стану спінів при температурах вище T_c , що підтверджується відсутністю вигинів і гістерезису в ізотермах $M(T)$ для $T > T_c$. У зразку $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ з $y = 0.6$ критична температура T_c фазового переходу з парамагнітного в ферромагнітний стан в статичному вимірювальному полі $H = 1.5$ кЕ дорівнює 175 К. Ізотерма $M(H)$ виміряна при 77 К аналогічна ізотермам отриманим для $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в низькотемпературної ФМ фазі і не містить ніяких додаткових особливостей. Ізотерми для $T = 243$ К і 254 К мають майже лінійне зростання намагніченості з ростом напруженості вимірювального поля, характерне для однорідного парамагнетика. З ростом температури вимірювань кут нахилу прямих ліній $M(H)$ щодо осі абсцис зменшується. У той же час ізотерми зняті в парамагнітній фазі для $T = 202, 217$ і 232 К мають незвичайний вид і заслуговують на особливу увагу. Багато в чому вони нагадують ізотерми при індукованих сильним магнітним полем метамагнітних фазових переходів першого роду - антиферромагнетик-ферромагнетик, характерних для манганітів з половинним заповненням зони провідності [232]. Це наявність різкого зростання намагніченості зразка при критичному зовнішньому магнітному полі H_{cr}^+ , величина якого зростає з підвищенням температури, а також сильний гістерезис в польових залежностях $M(H)$. У зразку з $y = 0.6$ при $T = 202$ К критичне поле переходу в ферромагнітний стан зі зростанням напруженості зовнішнього поля $H_{cr}^+ \sim 14$ кЕ, тоді як повернення зразка в немагнітний стан відбувається при значно меншому полі $H_{cr}^- \sim 11$ кЕ.

Найбільш чітко аномальна поведінка кривих намагнічування в парамагнітній фазі проявляється в кінцевому зразку $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ с

температурою переходу парамагнетик - феромагнетик $T_c \sim 130$ К. Аномальні ізотерми намагніченості існують в цьому зразку в широкому інтервалі температур більших ніж $T_c \approx 130$ К. Можна відзначити, що критичне поле переходу $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в феромагнітний стан значно більше, ніж в зразках з меншим вмістом Sm, що свідчить про більш високу стабільність Гриффітс-подібної фази в цьому зразку. Можна припустити, що в основі аномальної поведінки ізотерм намагнічування $M(H)$ в Гриффітс-подібної фази системи $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ 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, що сприяє їх росту аж до перколяції, з подальшим фазовим переходом в однорідний феромагнітний стан.

Як показано вище, в магнітному полі 1.5 кЕ кінцеве з'єднання цієї системи $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ відчуває 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, подібного дослідженому в [222]. У магнітному полі 9.7 кЕ температура переходу підвищилась до 140 К, що свідчить про високу чутливість зразка до невеликих змін зовнішнього магнітного поля. У високотемпературній фазі ізотерми намагніченості $M(T)$, були зняті в режимах зростання і зменшення напруженості зовнішнього магнітного поля. Вони демонстрували аномальні зворотні фазові переходи першого роду в феромагнітний стан у вигляді різкого збільшення намагніченості у вигляді порогів, висота яких зменшується з зростанням температури. Переходи відбуваються при критичних значеннях магнітних полів, що ростуть при збільшенні температури, і супроводжуються польовим гістерезисом. З ростом температури вимірювання, гістерезис розмазується і аномальні криві $M(T)$ вироджуються в звичайну лінійну залежність намагніченості від напруженості зовнішнього поля типову для парамагнетиків при температурах вище $T^* \sim 210$ К. Поблизу 210 К виявлена також аномалія температурної залежності

ас магнітної сприйнятливості у вигляді сходинки яка супроводжується зміною кута нахилу відрізків прямих, відповідних температурної залежності $\chi^{-1}(T)$, що є характерною ознакою існування неупорядкованої Гріффітс-подібної фази в інтервалі 130 - 210 К.

5.2.2. Формування неупорядкованих станів спінів Mn в системі $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ манганітів типу фази спінового скла, квантової фази Гріффітса і квантової спінової рідини поблизу $T = 0$

Згідно [222], можна було очікувати різке зниження T_c до ~ 64 К зі зростанням концентрації гадолінію в системі $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ аж до $y = 0.5$ з подальшим переходом низькотемпературної феромагнітної фази в неупорядкований спін-скляний стан з температурою T_G "замерзання" спінів, слабо мінливою з ростом концентрації гадолінію. Однак цього не сталося в дослідженій в [221] і в даній роботі кераміці [232]. На відміну від результатів статті [222], отриманих при вивченні монокристалів $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, низькотемпературна металева фаза в аналогічній системі керамічних зразків повністю руйнувалася вже при $x = 0.5$. Результати вимірювання температурної залежності магнітної сприйнятливості в кераміці $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ свідчать на користь створення дальнодіючої АФМ структури з критичною температурою $T_N \cong 48,5$ К. Був виявлений різкий пік ас магнітної сприйнятливості поблизу 48,5 К з невеликим температурним гістерезисом ~ 2 К, що не залежить від частоти вимірювань, який сильно відрізняється від широкого піку $\chi(T)$ в околиці $T_G \approx 45$ К, знайденому в монокристалах з $y > 0.5$. Такий різкий пік температурної залежності магнітної сприйнятливості спостерігався раніше в різних антиферромагнетиках з гейзенберґівським, XY і ізінґовським типом взаємодії спінів в магнітних решітках з розмірністю 1, 2 і 3. Виявлений вузький пік магнітної сприйнятливості в кераміці $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ поблизу $T_N \cong 48,5$ К є суміщений з незвичайним сильним зростанням сприйнятливості в міру зниження температури до нуля,

характерним для суперпарамагнетіка. Передбачається, що при 4.2 К реалізується змішана магнітна фаза, що складається з квантової Гриффітс-подібної фази з розбіжною поблизу абсолютного нуля магнітною сприйнятливостю, впровадженій в діелектричну матрицю з АФМ структурою *CE*- типу.

Збільшення зовнішнього статичного магнітного поля при 4,2 К в кераміці $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ призвело до незворотнього індукування феромагнітної фази, властивості якої не змінювалися протягом тривалого часу. Метамагнітний фазовий перехід в упорядкований феромагнітний стан здійснюється в незвично малому критичному полі $H_{c1} \cong 25$ кЕ., яке залишається постійним з ростом температури до 60 К. Про стійкість індукованої феромагнітної фази в області температур 4,2 - 60 К свідчить також температурна залежність ас магнітної сприйнятливості. Характерними особливостями отриманих при 4,2 К польових залежностей намагніченості індукованої феромагнітної фази є відносно велика ширина гістерезисної кривої $M(H) \sim 4,4$ кЕ, відповідна полю коерцитивності $H_c \cong 2,2$ кЕ, і порівняно невелика величина намагніченості насичення в поле 10 кЕ ~ 60 етм/г, пов'язана, мабуть, з скошеним станом спінів марганцю. Температурні залежності магнітної сприйнятливості і ізотерми намагнічування зразків вказують на двохфазну природу низькотемпературного стану $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміки, в якому в нульовому магнітному полі домінує діелектричний антиферомагнітний стан *CE* - типу з зарядовим / орбітальним упорядкуванням. Слід зазначити, що ізотерми намагнічування, досліджені в даній роботі в інтервалі температур 4.2 - 60 К, відповідного області стійкого існування індукованої феромагнітної фази, не містять сильних розривів, характерних для раніше досліджених в манганітах незворотних фазових переходів [223-227] як в статичних, так і в імпульсних магнітних полях. Тому, запропоновані в цих роботах механізми захоплення індукованої магнітним полем феромагнітної фази не можуть пояснити дані експериментальні результати.

При температурах вище 60 К поведінка намагніченості твердого розчину $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в сильному магнітному полі істотно змінюється. Форма ізотерм $M(H)$ сильно відрізняється від аналогічних ізотерм, отриманих в низькотемпературній фазі з антиферомагнітним упорядкуванням спінів марганцю. Основною відмінністю ізотерм є відсутність ознак руйнування дальнодіючого АФМ впорядкування і незворотнього індукування однорідного феромагнітного стану при використаних нами напруженостях імпульсних магнітних полів. Згідно ізотерме намагніченості знятої при 77 К, з ростом напруженості зовнішнього магнітного поля до критичної позначки H_{c1} відбувається порогоподібний перехід з парамагнітного в феромагнітний стан, аналогічний переходу з Гріффітс-подібної фази в феромагнітний стан, розглянутий вище для системи $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. Цей перехід супроводжується температурним гістерезисом з критичним полем $H_{c2} \neq 0$, нижче якого зразок повертається у початковий змішаний стан. Значення критичних полів H_{c1} і H_{c2} практично лінійно ростуть в інтервалі температур 80 - 150 К, при цьому різниця критичних полів $H_{c1} - H_{c2}$ зменшується з ростом температури і наближається до нуля поблизу 110 К. При подальшому підвищенні температури, індукований полем фазовий перехід мав вигляд сходинки намагніченості без температурного гістерезису, яка лінійно по температурі зміщала в сторону більш сильних полів і зникала при температурах вище 150 К. При температурах вище 150 К спостерігалось тільки лінійне збільшення намагніченості з зростанням напруженості зовнішнього магнітного поля, характерне для звичайної парамагнітної фази.

Температурні залежності критичних полів H_{c1} і H_{c2} магнітних фазових перетворень в $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в інтервалі температур 4.2 - 150 К, представлені на рис. 5.11 у вигляді $H - T$ фазової діаграми вже обговорювалися раніше в [221]. Згідно рис. 5.11, 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 температури впорядкування

зарядів іонів Mn^{3+}/Mn^{4+} $T_{CO} \cong 60$ К, що значно перевищує область існування антиферромагнітного стану в нульовому магнітному полі. Таким чином,

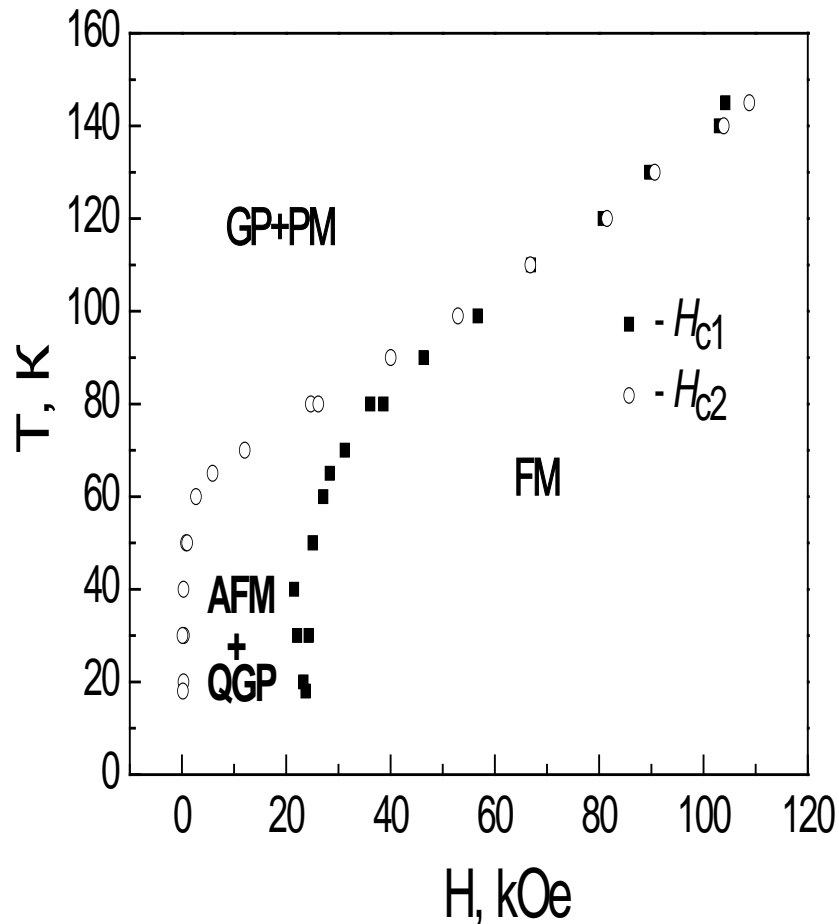


Рис. 5.11. Магнітна $H - T$ фазова діаграма кераміки $(Sm_{0.5}Gd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$, отримана в сильних імпульсних магнітних полях.

руйнування метастабільного стану з зарядовим впорядкуванням сильним магнітним полем носить в досліджених зразках незворотнього характеру і супроводжується захопленням зразка в метастабільний ферромагнітний 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 з майже половинним заповненням зони провідності прийнято вважати локальні деформації кристалічної решітки, 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 $T_{CO} \cong 60$ К, мабуть, пов'язано з руйнуванням зі зростанням температури і зникненням локальних кореляцій орбітального порядку $\zeta_{OO}(T)$ при температурах вище $T_{cor1} \cong 110$ К. Як було показано в [221], зникнення ознак метамагнітного фазового переходу при температурах вище $T_{cor2} \cong 150$ К можна пояснити зникненням локальних кореляцій зарядового порядку $\zeta_{CO}(T)$. 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 сильної антиферромагнітної короткодіючої зарядової / орбітальної кореляції в інтервалі температур 65 - 150 К [222]. Цікавим є порівняти температурні залежності критичних полів індукованих фазових перетворень в з'єднаннях $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ і $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в високотемпературній фазі. Як видно з рис. 5.12, незважаючи на зовнішню схожість цих залежностей, існує кілька істотних відмінностей, пов'язаних з різною величиною середнього іонного радіусу в А - позиції. Як було показано вище, в $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміці ($\langle r_A \rangle > \langle r_A \rangle_{cr}$) в низькотемпературній фазі в нульовому зовнішньому магнітному полі реалізується стійкий металевий феромагнітний стан з критичною температурою $T_c \cong 130$ К. При температурах вище T_c виявлені зворотні переходи першого роду з неоднорідного стану, що містить Гріффітс-подібну і парамагнітну фази, в феромагнітний з ростом напруженості зовнішнього магнітного поля до критичної позначки H_{c1} , яка практично лінійно зростає з ростом температури згідно рис. 5.12. Передбачається існування в зразку в інтервалі температур $T_c < T < T^*$ ($T^* \sim 210$ К) близько 80 К Гріффітс-подібної фази, що містить короткодіючі феромагнітні кореляції. Метамагнітні

фазові переходи в високотемпературній фазі відбуваються внаслідок розвитку і перколяції ФМ кластерів, індукованої зовнішнім магнітним полем. У той же час в $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміці із середнім іонним радіусом $\langle r_A \rangle \sim \langle r_A \rangle_{cr}$ згідно

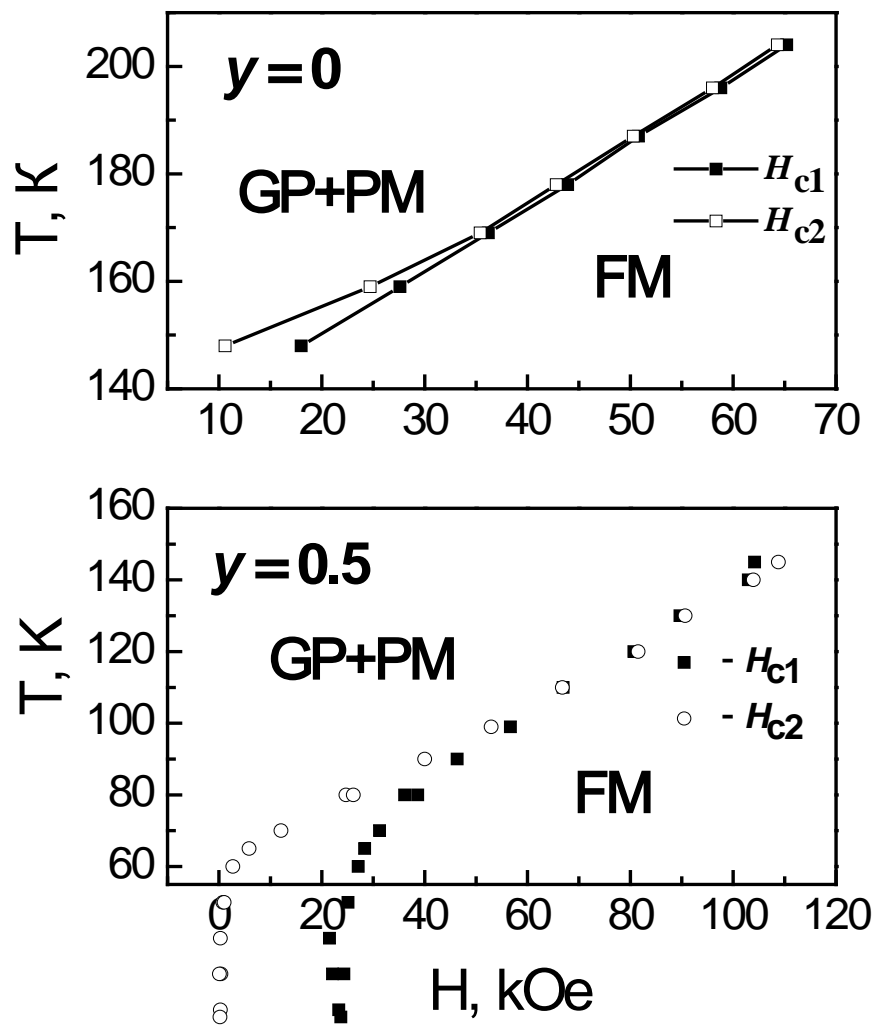


Рис. 5.12 Температурні залежності критичних полів H_{c1} і H_{c2} в зразках кераміки $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ з концентрацією $y = 0$ і 0.5 при температурах вище температур переходу в упорядкований стан $T_c \cong 130$ К і $T_N \cong 48,5$ К відповідно.

[221] в області значно нижчих температур співіснують два види дальнього порядку, а саме, впорядкований метастабільний антиферромагнітний стан з

критичною температурою $T_N \cong 48,5$ К і метастабільний стан з зарядовим дальнім порядком з близької температурою упорядкування $T_{CO} \cong 60$ К. У високотемпературній фазі згідно рис. 5.12 спостерігається нелінійна залежність критичних полів і гістерезису польових залежностей намагніченості змішаного стану від температури зразка. Передбачається, що високотемпературні

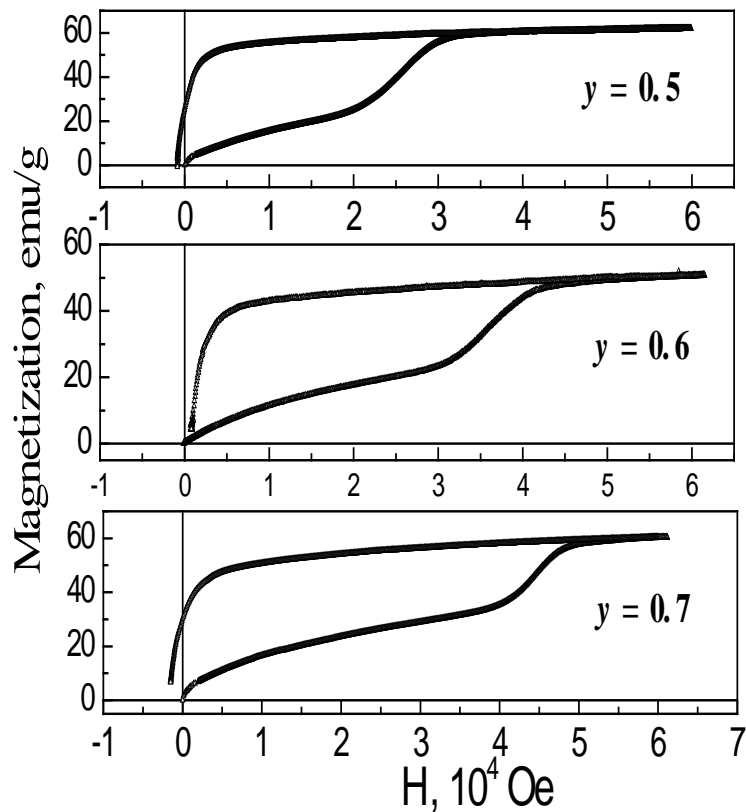


Рис. 5.13. Еволюція ізотерм намагнічування зразків системи $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ з ростом концентрації гадолінію, виміряних в статичних магнітних полях при температурі 4.2 К. Нижня крива ізотерм відповідає зростанню напруженості H зовнішнього dc магнітного поля, тоді як верхня крива відповідає зворотньому ходу процесу намагнічування.

метамагнітні фазові переходи в $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміці відбуваються внаслідок руйнування кластерів з зарядовим / орбітальним упорядкуванням.

З метою простеження подальшої еволюції магнітних властивостей системи $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в міру заміщення рідкземельних іонів в А-позиції

іонами меншого радіуса, були досліджені також індуковані полем метамагнітні фазові переходи в зразках з $y = 0.6, 0.7$ і 1 . Як видно з рис. 5.13, з ростом польові залежності намагніченості, 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 .

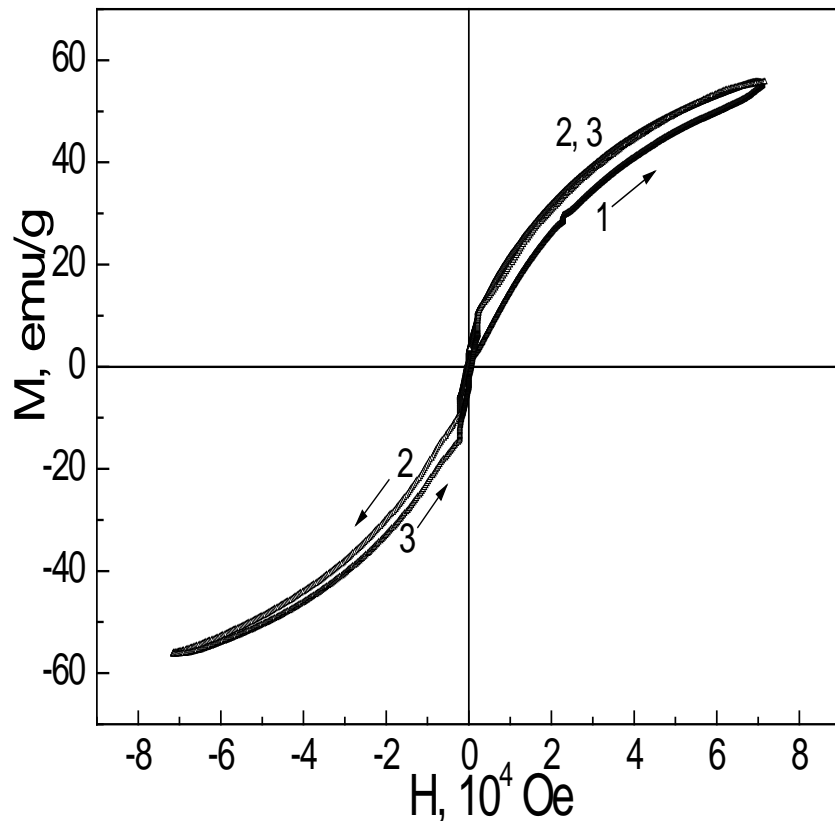


Рис. 5.14. Ізотерми намагнічування $M(H)$ зразка кераміки $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ при 4.2 К, виміряні при поетапних змінах статичного магнітного поля в інтервалі ± 75 кЕ.

Виходячи з отриманої лінійної залежності критичного поля від концентрації Gd, можна було очікувати, що незворотний метамагнітний фазовий перехід в ФМ стан в зразку з $y = 1$ повинен був відбутися в критичному полі $H_c \leq 75$ кЕ. Однак згідно ізотермам намагніченості 1, 2, 3, отриманим при зміні зовнішнього статичного магнітного поля в інтервалі полів ± 75 кЕ при

4.2 К (рис. 5.14), в кераміці $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, мабуть, реалізується неупорядкований магнітний стан типу спінової рідини, властивості якого залежать від передісторії вимірювання намагніченості. Звертають на себе увагу аномальні розриви петлі гистерезиса намагніченості поблизу нульового зовнішнього магнітного поля. Такі стрибки намагніченості поблизу $H = 0$ можуть бути наслідком формування в зразках $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ при температурах поблизу $T = 0$ екзотичного неупорядкованого стану спінів марганцю типу безщільової спінової рідини, властивості якої були розглянуті в п. 4.3 даної дисертації. Характерною особливістю представлених на малюнку ізотерм є відсутність незворотнього метамагнітного фазового переходу першого роду в ФМ стан, виявленого в зразках з $y = 0.5, 0.6, 0.7$. Припущення про існування в низькотемпературній фазі кераміки $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, відповідної концентрації домішки Gd $y = 1$, незвичайного неупорядкованого стану спінів Mn типу безщільової спінової рідини, підтверджується температурною залежністю ас магнітної сприйнятливості (рис. 5.15), яка містить залежний від частоти вимірювання колоколоподібний пік поблизу температури $T_G \cong 42$ К характерний для спін - скляного стану, поєднаний з характерною для безщільової спінової рідини розбіжністю магнітної сприйнятливості поблизу абсолютного нуля температур. З ростом y в системі $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ для $y > 0.7$ в зразках відбувається Кюрі-подібне зростання магнітної сприйнятливості зразка поблизу 4.2 К, зміщення піку $\chi(T)$ в сторону більш низьких температур і відносне зменшення величини піку магнітної ас сприйнятливості поблизу температури "замерзання" спінів марганцю $T_G \cong 42$ К.

Таким чином, поведінка ас магнітної сприйнятливості в $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміці істотно відрізняється від її поведінки в $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, що розглянута раніше в [221]: замість гострого піка $\chi(T)$ поблизу критичної температури переходу в впорядкований АФМ стан $T_N \cong 48,5$ К, котрий залежить від частоти вимірювання, в $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміці формується колоколоподібний пік сприйнятливості поблизу $T_G \cong 42$ К з невеликою частотною залежністю, характерною для фазового переходу з парамагнітного в

спін - скляний стан [232], який супроводжується при подальшому зниженні температури різким Кюрі-подібним зростанням магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ поблизу абсолютного нуля температур. Суперпозиція двох різних за своєю природою вкладів в магнітну сприйнятливості свідчить про неоднорідну природу низькотемпературного стану в $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ кераміці в нульовому зовнішньому магнітному полі, з переважною стабілізацією невпорядкованого квантового стану типу безщільової спінової рідини поблизу абсолютного нуля температур.

Згідно рис. 5.1, ас магнітна сприйнятливості зразків системи $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ з $y \geq 0.5$ інтенсивно зростає з пониженням температури поблизу 4.2 К і швидко розходиться поблизу абсолютного нуля температур, що характерно для магнітних фазових переходів у низькорозмірних квантових гейзенбергівських антиферромагнетиках зі структурним безладом [237-239]. У цій фазі низькотемпературна однорідна сприйнятливості розходиться алгебраїчно з неуніверсальним показником ступеня. 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 були останнім часом об'єктом інтенсивного дослідження. Слід зазначити, що подібна сингулярність поблизу абсолютного нуля температур відсутня в початковому з'єднанні системи $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($y = 0$), але спостерігається для кераміки $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($y = 0.5$), що викликано зростанням фрустрації АФМ фази.

Можна припустити, що основним станом зразків кераміки $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ для $y \geq 0.5$ є змішаний стан, в якому в області низьких температур присутня фаза з сильними квантовими флуктуаціями - квантова фаза Гріффітса або безщільова спінова рідина, відносна вага яких щодо спін-скляної фази зростає з ростом концентрації гадолінію. З ростом y відбувається поступове зближення температур двох фазових переходів, що приводить до утворення незвичайного стану поблизу нуля температур, подібного квантової

критичної точки, в якому домінують квантові флуктуації декількох параметрів порядку. В експерименті двофазний низькотемпературний квантовий стан

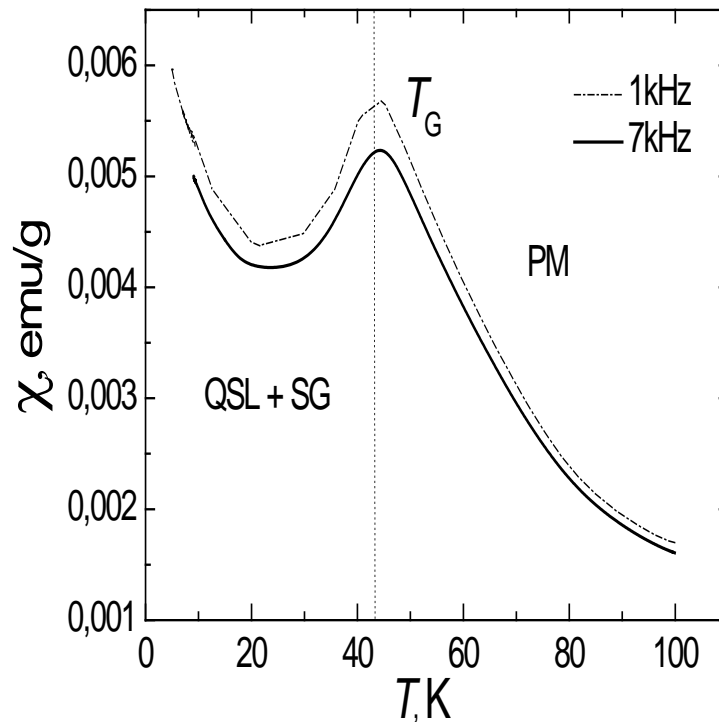


Рис. 5.15 Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ твердого розчину $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, отримані в змінному полі з напруженістю 17 Е на частотах 1 і 7 кГц.

проявляється у вигляді суперпозиції піку магнітної сприйнятливості поблизу ~ 40 К і її розбіжність поблизу абсолютного нуля температур, а також незвичайними польовими залежностями намагніченості. Подібний змішаний стан було відкрито нещодавно в $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ манганітах поблизу фазового переходу метал - діелектрик.

Таким чином, експериментально встановлено наявність декількох характерних ознак сильних флуктуацій зарядових, орбітальних і магнітних параметрів порядку поблизу фазового переходу метал - діелектрик в $\text{R}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ манганітах. В роботі [232] виявлено різке зниження критичної температури переходу з парамагнітного стану в феромагнітний; поява

характерних ознак фазового переходу першого роду в ФМ фазі поблизу T_c ; сильна чутливість магнітних властивостей до величини і характеру зміни вимірювального магнітного поля; концентраційний фазовий перехід від металевого феромагнітного стану в низькотемпературної фази до діелектричного антиферомагнітного стану поблизу критичної величини середнього іонного радіусу $\langle r_A \rangle_{cr} \sim 1.32 \text{ \AA}$ в А - позиції перовскітоподібної матриці, поява високотемпературної і низькотемпературної (квантової) Гріффітс - подібних фаз і екзотичної фази типу безщільової спінової рідини.

5.3 Висновки до розділу 5

1. В результаті комплексного дослідження еволюції магнітних фазових перетворень в системах $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ в змінних і сильних статичних і імпульсних магнітних полях були виявлені характерні ознаки "гігантської" флуктуації електронних і магнітних властивостей порядку, що виникає в зразках з помірним структурним безладом в околиці межі між металеву феромагнітної фазою і діелектричної антиферомагнітної фазою.

2. Виявлена зміна характеру ФМ фазового переходу в системі $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ з ростом концентрації Sm, а також різке зниження T_c від $\sim 270 \text{ K}$ для $\text{Nd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ до $\sim 130 \text{ K}$ для $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ і особливості концентраційних і польових залежностей температури Кюрі які добре узгоджуються з літературними даними про властивості манганітів з майже половинним заповненням e_g - зони провідності поблизу бікритичної точки.

3. Вперше були виявлені кілька характерних ознак існування фази Гріффітса всередині парамагнітної матриці в системі $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$. У зразках з $y > 0.5$ нахил кривих $\chi^{-1}(T)$ в області температур $T > 220 \text{ K}$ значно більше, ніж нахил кривих в інтервалі більш низьких температур $T_c < T < 220 \text{ K}$. С зростанням концентрації Sm різниця в нахилі кривих $\chi^{-1}(T)$ в

високотемпературному і низькотемпературному інтервалі температур зростає. Особливо чітко існування двох режимів поведінки спінів Mn при температурах вище T_c проявилось в кінцевому зразку $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$, для якого в даній роботі виявлено драматичне ступінчате падіння $\chi^{-1}(T)$ при температурах менших 220 К.

4. У зразках $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ з $y = 0.5, 0.6, 0.7$ вперше був виявлений і досліджений незворотний метамагнітний фазовий перехід першого роду з діелектричної квазідвовимірної АФМ фази CE -типу в стійку металеву феромагнітну фазу.

5. Відповідно до побудованої $H - T$ фазової діаграми, 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. Руйнування метастабільного АФМ стану з зарядовим впорядкуванням сильним магнітним полем носить в досліджених зразках незворотний характер і супроводжується захопленням в металевий ФМ 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 переходу першого роду, швидко зменшується з ростом температури і наближається до нуля поблизу 110 К. Передбачається, 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.

6. В $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ вперше виявлена додаткова ступінчата структура метамагнітних фазових переходів. Більш чітко ці особливості

проявляються в польових залежностях похідної намагніченості dM/dH у вигляді додаткових надвузьких піків похідної поблизу критичної позначки зовнішнього магнітного поля, що мають своїм підставою пік шириною ~ 20 кЕ. У низькотемпературній фазі при температурах нижче $T_{CO} \cong 60$ К спостерігався одиночний надвузький пік поблизу критичного поля метамагнітного фазового переходу, який пов'язаний з внутрішньою термодинамічною властивістю фази з зарядовим впорядкуванням. При температурах вище T_{CO} виявлено розщеплення одиночного піку dM/dH пов'язане з співіснуванням при температурах вище T_{CO} у вузькому інтервалі 60 - 80 К сильних локальних зарядових і орбітальних кореляцій.

7. Згідно температурної залежності ас магнітної сприйнятливості і ізотермам намагніченості, отриманим при циклічних змінах зовнішнього dc магнітного поля в інтервалі полів ± 70 кЕ при 4.2 К, в $(Sm_{0.5}Gd_{0.5})_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ при $T < T_N \cong 48,5$ К реалізується змішаний стан, що складається з впорядкованої АФМ фази CE - типу, впровадженої в спін - скляну матрицю типу квантової фази Гріффітса з характерною розбіжністю сприйнятливості $\chi(T)$ поблизу абсолютного нуля температур.

8. 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 змішаний стан, що складається з фази типу безщільової спінової рідини з характерною Кюрі - подібною розбіжністю $\chi(T)$ поблизу $T = 0$, впровадженої в спін - скляну матрицю з температурою "замерзання" спінів $T_G \cong 42$ К. Поява поблизу $T = 0$ з ростом вмісту Gd магнітної фази типу безщільової спінової рідини в зразку $Gd_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ викликано плавленням двовимірної АФМ структури CE -типа.

РОЗДІЛ 6

СТРУКТУРНІ, ЕЛЕКТРОННІ І МАГНІТНІ ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ВІДПАЛЕНИХ ПЛІВКАХ АМОРФНОГО ГЕРМАНІЮ

6.1. Еволюція дефектів мікроструктури в відпалених плівках аморфного германію

Згідно [240], в неупорядкованих матеріалах мають місце локальні зміни густини і складу, що призводить до просторових варіацій або флуктуацій забороненої зони. Можуть бути і флуктуації "електростатичної" природи, пов'язані з флуктуаціями густини електричних зарядів. У неупорядкованих матеріалах стани хвоста зони провідності будуть нейтральні, якщо вони не зайняті носіями заряду, тоді як стани хвоста валентної зони будуть нейтральні, якщо дворазово зайняті електронами. В області перекриття хвостів локалізованих станів зони провідності і валентної зони ці стани повинні бути зарядженими, що призводить до появи заряджених центрів D^+ і D^- з одноразовим заповненням і неспареними спінами, що закріплюють рівень Фермі, який розташований всередині між D^+ і D^- . Захопивши носії заряду, заряджені центри стають нейтральними D^0 . Стани D^+ і D^- сильно розмиті по енергії через безлад. Розмиття може бути також викликано наявністю спектра негативних значень енергії Хаббарда. Мотт і Стріт припустили наявність високої концентрації пар D^-, D^+ внаслідок кулонівського притягіння заряджених центрів. Близько розташовані центри D^-, D^+ утворюють нейтральний діполь D^0 ($D^- + D^+ \rightarrow D^0$), який може при певних умовах розпадатися по схемі $D^0 \rightarrow$ дірка + D^- або $D^0 \rightarrow$ електрон + D^+ . Мотт припустив, що в аморфних напівпровідниках закріплення E_F може статися на дефекті типу обірваного зв'язку, що має властивості донора і акцептора.

6.1.1. Дефектна структура плівок аморфного кремнію і германію. Класифікація парамагнітних центрів

Дефектна структура аморфного Si і Ge (*a*- Si, *a*- Ge), яка багато в чому визначає електронні, оптичні і фотоелектричні властивості цих матеріалів, давно є об'єктом пильної уваги дослідників [241]. Найбільш вивчені дефекти типу обірваних зв'язків (OЗ), локалізованих на атомах Si, Ge. Як показали дослідження ЕПР обірваних зв'язків в *a*- Si, *a*- Ge з різним ступенем легування донорами і акцепторами, концентрація парамагнітних центрів, які відповідають обірваним зв'язкам, сильно залежить від положення рівня Фермі. Таким чином, OЗ можна віднести до "жорстких" центрів, тобто в них електрон не локалізований на атомах Si, Ge, а локалізован на зв'язуючій (антизв'язуючій) орбіталі. Обірваним зв'язкам з одним і двома локалізованими на них електронами відповідають два піки густини станів, розташовані поблизу середини щілини рухливості і визначають положення рівня Фермі. Концентрація обірваних зв'язків залежить від техніки приготування зразків і може істотно змінюватися при відпалі, опроміненні, гідрогенізації і т. д. Природа цих змін недостатньо вивчена, а численні експериментальні результати і висновки суперечливі. Залишається також нез'ясованим, чи пов'язані обірвані зв'язки з ізольованими точковими дефектами або з більш складними структурними конфігураціями. Основною причиною існуючого положення в даній області є слабкий зв'язок опублікованих даних з реальною структурою плівок. Згідно [241] дефекти., що утворюють рівні в забороненій зоні *a*- Si, *a*- Ge, можна розділити за їх величиною кореляційної енергії і відповідно розташуванню в щілини рухливості на два типи :

- 1) Сильно локалізовані "жорсткі" центри - точковий дефект. Якщо електрон локалізований на атомі, то відстань між сусідніми рівнями такого центру ~ 1 eВ, тобто в забороненій зоні можливий тільки один стан. При цьому енергія відштовхування між електронами U (енергія відштовхування Хаббарда) настільки велика, що енергія двічі зайнятих станів вийде за межі забороненої

зони. Отже, такий центр буде парамагнітним незалежно від положення рівня Фермі в забороненій зоні. Як показали дослідження ЕПР обірваних зв'язків в a -Si, a -Ge з різним ступенем легування донорами і акцепторами, концентрація парамагнітних центрів (ПЦ), відповідних обірваним зв'язкам, істотно залежить від стану рівня Фермі. Таким чином, досліджені ЕПР центри не можна віднести до "жорстких", тобто в них електрон не локалізований на атомах Si, Ge, а локалізований на зв'язуючій (антизв'язуючій) орбіталі.

2) Слабо локалізовані "м'які" центри - протяжний дефект. Хвильова функція локалізованого електрона загасає в межі кількох атомних відстаней. Якщо електрон локалізований на зв'язуючій (антизв'язуючій) орбіталі між атомами, розташованими на декількох атомних відстанях, то відстань між рівнями такого центру становить частки електронвольта і такий центр можна розглядати як одну з мультівакансій. Слід зазначити, що при цьому можливі два типи зв'язуючих орбіталей - "вигнутий зв'язок" і "паралельний зв'язок", що виникають в результаті спарювання двох обірваних зв'язків. Два обірвані зв'язки двох сусідніх атомів Ge нестабільні - вони можуть зв'язуватися в пару і утворювати зв'язок. Два зруйновані зв'язки двох сусідніх атомів Ge, що утворюють кут $\sim 109^\circ$, об'єднуються і утворюють "вигнутий зв'язок" (сильний зв'язок). "Паралельний зв'язок" вважається слабким. Спарені електрони, локалізовані на зв'язках, мають антипаралельні спіни, тому парамагнетизм ОЗ зазвичай відсутній. Однак якщо на зв'язок захоплюється дірка або електрон, то виникають заряджені ПЦ. Внаслідок протяжності хвильової функції і можливого поляронного спотворення решітки енергія кореляції Хаббарда між двома електронами може бути дуже мала ($|U| < kT$), тому квантовий рівень може бути зайнятий як одноразово, так і дворазово. При квазінепреривному розподілі рівнів енергії, стани вище рівня Фермі будуть порожніми, а нижче E_F стани будуть зайняті дворазово електронами з протівоположними спінами. Лише невелика кількість станів в межах kT біля рівня Фермі буде одноразово зайнята електронами, даючи незначний вклад в ЕПР. Рівень Фермі зазвичай

розташований між ними. На думку авторів, ці ПЦ є "м'якими", тобто відповідають випадку слабкої локалізації носіїв заряду на них. Таким чином, можливість спостереження ЕПР на цих центрах залежить від положення рівня Фермі в забороненій зоні. Поблизу E_F формуються два піки парамагнітних станів ОЗ з одноразовим заповненням їх квазілокалізованими станами вільних носіїв. Можна очікувати появу двох піків інтенсивності ЕПР при легуванні зразків a - Si, a - Ge, відповідних парамагнітним ОЗ. На діаграмі розподілу густини парамагнітних станів ОЗ по енергії $N_S(E)$ цим парамагнітним центрам будуть відповідати два малих піку, зміщених від центру забороненої зони до зони провідності.

В роботі [242] в плівках a - Si, a - Ge і a - SiC вперше був виявлений сигнал ЕПР з $g \cong 2,021$ і $\Delta H \cong 39$ Е. Був зроблений висновок, що g -фактор, форма лінії і ширина сигналу ЕПР аналогічні спостережуваним в кристалічних зразках і спектр обумовлений наявністю обірваних зв'язків з концентрацією $N_S \sim 10^{20}$ см⁻³. Після відпалу зразків, концентрація ОЗ зменшувалася в $\sim 10 - 100$ разів. При ізохронному відпалі a - Si від 25 °С до 500 °С, спостерігалось істотне зменшення електропровідності, оптичного поглинання і величини ЕПР сигналу, що вказує на важливість цих станів в електричних і оптичних властивостях аморфних матеріалів. Існують дві моделі структури аморфних матеріалів: довільно орієнтовані сітки і мікрокристалічна модель. Дані по дифракції електронів і рентгенівських променів свідчать на користь існування в зразках a - Si, a - Ge і a - SiC мікроструктури з тетраедричною симетрією. Автори [3] припустили, що ЕПР сигнал в досліджених зразках обумовлений існуванням в аморфній матриці скупчень атомів з упаковкою близькою до кристалічної-мікрокристалітів. Кожен з мікрокристалів може мати ОЗ, що вносять вклад в ЕПР і електричні властивості досліджених зразків. Зіставлення даних ЕПР з результатами рентгенівського розсіювання дозволило авторам стверджувати, що кожен другий з мікрокристалів має обірваний зв'язок. Отжиг зменшує число обірваних зв'язків і таким чином провідність і ЕПР сигнал. В роботі [243] було

досліджено вплив температури відпалу плівок T_a на ЕПР обірваних зв'язків. Виявлено пік залежностей інтенсивності спектра з ростом температури відпалу, розташований в інтервалі температур $25 \leq T_a \leq 100$ °С. При температурах відпалу $T_a > 100$ °С спостерігалось плавне зменшення інтенсивності сигналу ЕПР на порядок аж до 400 °С з наступним різким падінням інтенсивності до нуля поблизу 500 °С. Помітної зміни g - фактора і ширини лінії ЕПР не спостерігалось.

6.1.2. Еволюція двох типів сіток обірваних зв'язків в відпалених плівках аморфного германію. Зв'язок між змінами мікроструктури плівок і магнітними властивостями зразків

В роботі [244] методом ЕПР нами була досліджена залежність спінової густини $N_s(T_a)$ парамагнітних обірваних зв'язків в плівках a -Ge поблизу рівня Фермі від температури відпалу T_a , проведеного в інтервалі температур $20 - 580$ °С при зіставленні результатів вимірювань ЕПР зі змінами мікроструктури плівок, що реєструвались методом дифракції рентгенівських променів. Плівки a -Ge товщиною $20 - 30$ мкм були отримані методом катодного розпорощення в атмосфері аргону з осадженням розпорощеного матеріалу на скляні підкладки при температурі близькою 27 °С. Для досліджень спектрів ЕПР підкладки стравлювались плавиковою кислотою. Для структурних досліджень використовувались циліндричні зразки (плівки a -Ge, що покривають тонкі скляні капіляри діаметром $0,03 - 0,07$ см). Структура плівок контролювалася рентгенівським методом: аналізувалася дифракційна картина, отримана на рентгенограмах в Fe - випромінюванні в камері Дебая при кімнатній температурі. Рентгенограми мікрофотометрівались по точкам. Частка обсягу, займаного кластерами, оцінювалася з порівняння площ, обмежених кривими кутовий залежності інтенсивностей когерентного (гало) і некогерентного («фон») розсіювання випромінювання на рентгенограмах. При розвитку процесу кристалізації розрахунок середнього розміру зерен проводився по напівширині лінії (111). ЕПР вимірювання проводилися на

частоті 9,2 ГГц при температурі 77 К. Ізохронний ($t = 1$ година) отжиг проводився в вакуумі. З метою уникнути впливу релаксації зразків на результати вимірювань, структура і спектри ЕПР досліджувалися відразу ж після відпалу зразків.

Проведені в даній роботі рентгеноструктурні дослідження показали, що в процесі відпалу мікроструктура a -Ge відчуває складну еволюцію, що має ряд стадій. На дебаєграмах зразків спостерігаються два типу I і II широкі розмиті максимума (гало) властиві для a -Ge, що з'являються в результаті когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання, і «фон», що посилюється з ростом кута Θ , за рахунок некогерентного розсіювання випромінювання. При відпалі інтенсивності двох типів гало істотно змінюються, а їх положення практично не залежать від передісторії і геометрії зразків. При $T_a < 340$ °C основні зміни дифракційної картини обумовлені зростанням інтенсивності I- гало і зниженням інтенсивності II дифракційного максимуму. Підвищення температури відпалу вище 340 °C викликає зростання інтенсивності II- гало. Кристалізація a -Ge, що починається при $T_a \approx 450$ °C, проходить в дві стадії. Спочатку, в області максимуму інтенсивності I- гало з'являється слабо виражений пік, що перетворюється далі в дебаєвську лінію (111) нормальної решітки Ge. На схилах II- гало виникають піки, що розвиваються в лінії (220) і (311). Друге гало існує до кінця першої стадії, що закінчується при температурі відпалу $T_a \approx 500$ °C, відповідної переходу плівок a -Ge в закристалізований стан. Описані зміни в дифракційної картині відображають складну структуру a -Ge, мінливу з ростом температури відпалу плівок. На відміну від уявлень про мікроскопічну однорідність a -Si, a -Ge, які передбачають відповідність ближніх порядків для аморфного і кристалічного станів речовини, ці зміни свідчать про наявність в a -Ge двох типів кластерів з тенденцією до кристалоподібної упаковки атомів. На основі порівняння залежностей інтенсивності спектра ЕПР обірваних зв'язків і рентгенівських рефлексів від температури відпалу плівок a -Ge знайдена кореляція між змінами спінової щільності ОЗ і обсягів двох типів кластерів атомів Ge .

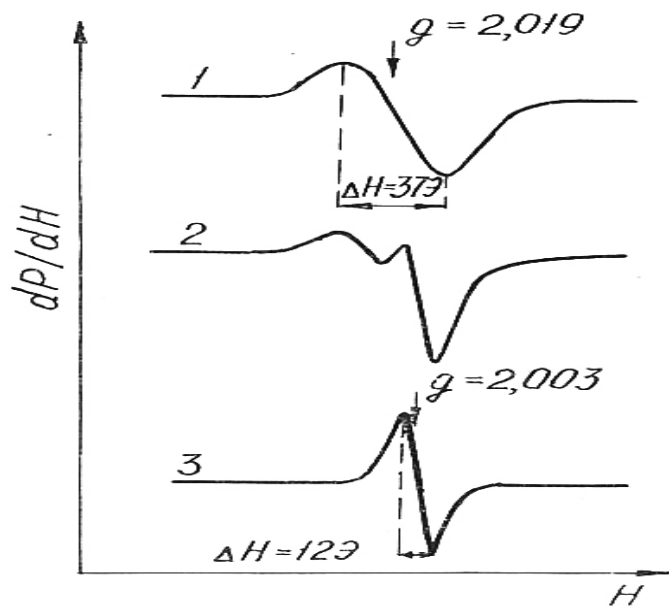


Рис. 6.1. Вид спектру ЕПР, виміряного при 77 К в плівках *a* - Ge з різною температурою відпалу: 1) $T_a = 280$ °С; 2) $T_a = 360$ °С; 3) $T_a = 520$ °С.

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 (рис. 6.1) і густиною спінів $N_S \cong 1.9 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Відповідно до класифікації точкових дефектів в *a* - Ge [240-243], 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 що "бовтається". Згідно [240-241], таким центрам на діаграмі густини квантових станів відповідають два невеликих піку. Рівень Фермі "закріплений" між цими піками. У 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 відносно повільного зменшення інтенсивності лінії

з $g \cong 2,019$ спостерігається різке падіння N_S до значення $2.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T_a = 340 \text{ }^\circ\text{C}$. Подальше зростання температури відпалу плівок супроводжувалось формуванням двох невеликих дуже вузьких піків кривої $N_S(T_a)$ центрів D^0 поблизу температури відпалу $T_a = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ і зменшенням інтенсивності спектра ЕПР до нуля при $T_a = 480 \text{ }^\circ\text{C}$. При температурах відпалу $T_a \geq 340 \text{ }^\circ\text{C}$ з'являється додаткова вузька лінія спектра ЕПР з $g = 2,003 \pm 0,005$ і $\Delta H = 12 \pm 2 \text{ Е}$ (рис. 6.1), відповідна появи в зразках відпаленого a -Ge нового виду парамагнітних центрів. Відповідно до класифікації точкових дефектів в a -Ge [240, 241], 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 спектра ЕПР D^- центрів різко збільшувалася із зростанням температури відпалу в інтервалі температур $340 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 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.

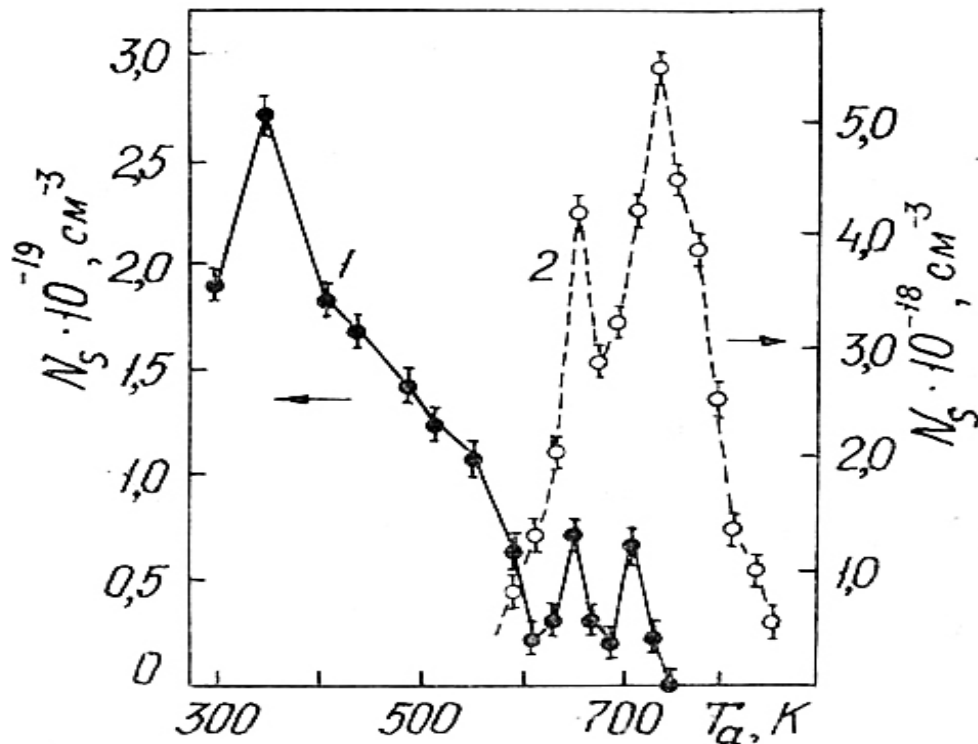


Рис. 6.2. Залежність інтенсивності спектра ЕПР нейтральних центрів D^0 з $g \cong 2,019$ (1) і негативно заряджених центрів D^- з $g \cong 2,003$ (2) від температури відпалу T_a в інтервалі температура $20 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_a \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$.

В роботі була виявлена сильно немонотонна залежність спінової густини $N_S(T_a)$ від температури відпалу, що містить кілька цікавих особливостей, тому має сенс розглянути цю залежність більш детально. На рис. 6.2. представлені графіки зміни спінової густини $N_S(T_a)$ для обох типів центрів в залежності від температури відпалу півок. Можна виділити три етапи змін $N_S(T_a)$ з ростом температури відпалу. Як видно з малюнка, крива $N_S(T_a)$ для центрів D^0 в інтервалі температур відпалу $20 \leq T_a \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ має чітко виражений одиночний порівняно вузький пік поблизу температури відпалу $T_a = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, розташований на вершині базисного (фонового) широкого піку з вершиною поблизу тієї ж температури. Таким чином, криві $N_S(T_a)$ для D^0 - центрів в інтервалі температур відпалу $70 - 340 \text{ }^\circ\text{C}$ мають вигляд суперпозиції двох суміщених піків N_S (широкого і вузького) з максимумами поблизу однієї і тієї температури відпалу $T_a = 70 \text{ }^\circ\text{C}$. З ростом температури відпалу спінова густина D^0 - центрів спочатку зростає від значення $\sim 1.9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, отриманого для початкового зразка з $T_a = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, до максимального значення $\sim 2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ поблизу вершини одиночного піку кривої $N_S(T_a)$. При подальшому зростанні температури відпалу спінова густина різко падає до величини $N_S \cong 1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для $T_a = 130 \text{ }^\circ\text{C}$. В інтервалі температур $130 - 240 \text{ }^\circ\text{C}$ спінова густина майже лінійно зменшується з ростом T_a . При $T_a > 240 \text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається різке зменшення $N_S(T_a)$ до значення $\sim 2.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для $T_a = 340 \text{ }^\circ\text{C}$. Отримана на першому етапі відпалу немонотонна залежність інтенсивності спектра ЕПР обірваних зв'язків добре узгоджується з аналогічним дослідженням, проведеним раніше в роботі [243]. Відсутність пікової особливості поблизу $T_a \cong 70 \text{ }^\circ\text{C}$ в отриманих в даній роботі залежностях відношення інтенсивностей двох типів рентгенівських гало чітко вказує на те, що дана сингулярність кривої $N_S(T_a)$ безпосередньо пов'язана

з добре відомою сінгулярністю густини станів ОЗ вблизі урвня Фермі [240, 241]. Як видно з рис. 6.2, на другому етапі відпалу в інтервалі температур $300\text{ }^{\circ}\text{C} < T_a < 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ також формується широка пікова особливість концентраційної залежності густини спінів $N_S(T_a)$ неспарених електронів, локалізованих на валентних обірваних зв'язках в плівках аморфного германію, поблизу $T_a \approx 450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Існують дві важливі відмінності концентраційних залежностей густини спінів $N_S(T_a)$ для ОЗ, виміряних в низькотемпературному $20\text{ }^{\circ}\text{C} < T_a < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ і високотемпературному етапі відпалу плівок. Максимальна концентрація спінів на першому етапі на порядок вище максимуму $N_S(T_a)$, отриманого на другому етапі. Відрізняються і форми кривих $N_S(T_a)$.

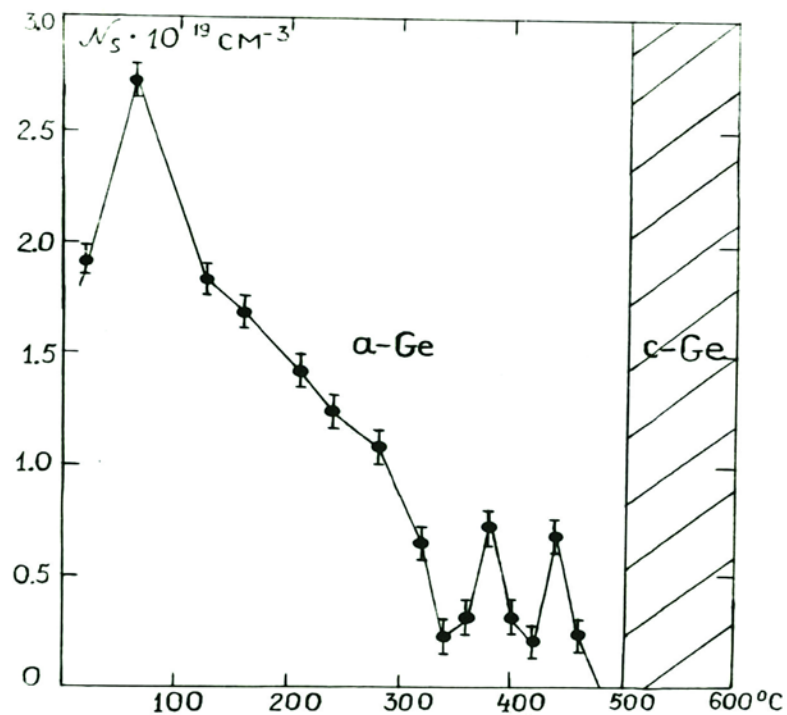


Рис. 6.3. Трансформація спінової густини обірваних зв'язків a - Ge при переході 2D сітки обірваних зв'язків при температурі відпалу $T_a = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ від сітки типу I до сітки типу II. Розщеплення спінової густини обірваних зв'язків поблизу $T_a = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ на другому етапі відпалу. Заштрихованная область при температурах $T > T_{cr} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ відповідає закристалізованому стану c - Ge плівок.

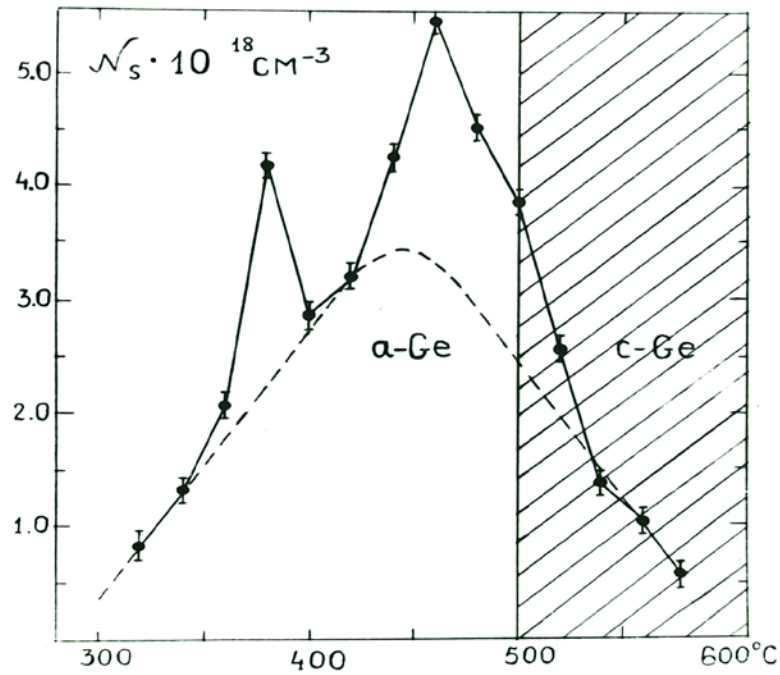


Рис. 6.4. Розщеплення інтенсивності спектра ЕПР негативно заряджених центрів D^- поблизу $T_a = 450^\circ\text{C}$ на другому етапі відпалу плівок. Заштрихована область при температурах $T > T_{cr} = 500^\circ\text{C}$ відповідає закристалізованому стану β -Ge плівок.

На рис. 6.3. і 6.4. показано еволюцію інтенсивності спектра ЕПР парамагнітних центрів D^0 і D^- на другому і третьому етапах відпалу плівок в інтервалі температур $340 - 600^\circ\text{C}$ при переході зразків в фазу кристалічного β -Ge. Найбільш цікавою особливістю цих двох малюнків 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 $T_a = 450^\circ\text{C}$, розташовані поблизу температури $T_{cr} \cong 500^\circ\text{C}$ кристалізації плівок α -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 . При температурах відпалу $T_a > T_{cr}$, відповідних третьому етапу відпалу, сигнал ЕПР з $g \cong 2,019$ не спостерігался, тоді як ЕПР центрів D^- , відповідних електронам захопленим на валентних зв'язках атомів

германію, спостерігався і в закристалізованому стані плівок з концентрацією спінів $N_S \cong 3.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для температури $T_a = 580 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис.6.4). Існування двох вузьких піків інтенсивності спектра ЕПР парамагнітних центрів D^0 і D^- на другому етапі відпалу плівок $a\text{-Ge}$, мабуть, також свідчить на користь наявності двох видів сингулярностей в розподілі густини станів центрів D^0 і D^- в забороненій зоні $a\text{-Ge}$ поблизу температури кристалізації зразків.

Таким чином, аналіз експериментальних результатів дослідження еволюції спектра ЕПР і дифракції рентгенівських променів в відпалених плівках $a\text{-Ge}$ з ростом температури відпалу дозволяє виділити три основних інтервали температур відпалу. На першому етапі відпалу ($70 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_a \leq 340 \text{ }^\circ\text{C}$) в аморфній плівці існують тільки нейтральні парамагнітні центри типу D^0 з односительно невисокою концентрацією неспарених спінів $N_S \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, локалізованих на обірваних зв'язках атомів германію. На другому етапі відпалу ($340 \text{ }^\circ\text{C} \leq T_a \leq 500 \text{ }^\circ\text{C}$) в плівці $a\text{-Ge}$ співіснують два типи парамагнітних центрів: нейтральні ПЦ типу D^0 і негативно заряджені ПЦ типу D^- з неспареним спіном, самозахопленим на валентному зв'язку електрона (полярон малого радіусу). Середня спінова густина 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 $T_a \geq 500 \text{ }^\circ\text{C}$ в закристалізованому стані плівок ЕПР центрів D^0 не бул зареєстрован. 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.

В даний час загально визнано, що обірвані зв'язки в $a\text{-Ge}$, Si і їх сплавах викликані великими внутрішніми напруженнями. Передбачається, що вони пов'язані, в основному, ні з точковими дефектами типу мультівакансій, а виникають переважно на поверхні мезоскопічних утворень типу мікропор або кристалітів, що утворюють добре розвинену внутрішню поверхню у вигляді 2D сіток обірваних зв'язків, властивості яких істотно залежать від технології отримання зразків. Різке зменшення спінової густини обірваних зв'язків, що спостерігається при характерних температурах відпалу, зазвичай відносять за

рахунок реконструкції внутрішньої поверхні. Слід зазначити збіг температури різкого зменшення спінової густини обірваних зв'язків, що спостерігається нами в плівках a -Ge, з температурою реконструкції атомарно чистої поверхні (111) кристалічного германію [245]. Ці уявлення знайшли свій подальший розвиток в кластерній моделі [246], згідно з якою передбачається існування мікронеоднорідностей структури типу кластерів з упорядкованим розташуванням структурних одиниць, які можна розглядати як зародки кристалічної фази. Кластери ці представляються авторам роботи [246] у вигляді багатогранників. Відповідно до цієї моделі обірвані зв'язки можуть бути локалізовані на гранях або ребрах кластерів. Різде зменшення спінової густини обірваних зв'язків до мінімуму поблизу ~ 340 °C при відпалі плівок a -Si, a -Si : H було пояснено орієнтаційним упорядкуванням кластерів [247]. Існування в відпалених плівках a -Ge двох видів мікронеоднорідностей добре узгоджується з розглянутими літературними даними. У даній роботі передбачається існування в досліджених зразках кластерів кубічного типу, які обумовлюють розвиток I-гало і перетворюються в кінцевому підсумку в зародки нормальної кристалічної фази Ge. Кластери другого виду, відповідні метастабільної гексагональної модифікації Ge, проявляються на другому етапі відпалу плівок a -Ge в вузькому інтервалі температур отжига 340 °C $\leq T_a \leq 500$ °C і швидко перетворюються в нормальну кристалічну фазу. Можна припустити, що в сітці валентних зв'язків відпалених плівок a - Ge, досліджених в даній роботі, поряд з безперервною однорідною сіткою з рівномірним випадковим розподілом сеткообразующих тетраедрів по дієдричеськім кутам $\Phi = 0$ і $\Phi = 60^\circ$ існують мікронеоднорідності у вигляді двох типів кластерів, що складаються з упорядкованих тетраедрів з одним з двох можливих дієдричеськіх кутів. Кластери можна представити у вигляді 2D зародків кристалічної фази Ge, довільно орієнтованих в товщі аморфної плівки. При відпалі відбувається перехід від випадково орієнтованих у просторі кластерів до їх впорядкованої орієнтації в (111) площинах, що призводить до формування при температурах вище 340 °C квазідвовимірних областей макроскопічних розмірів сильно спотворених кристалічних поверхонь.

При $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається поява рентгенівських рефлексів, відповідних кристалічній поверхні (111). Таким чином, різке збільшення інтенсивності І-гало дебаєграми при $340\text{ }^{\circ}\text{C}$, мабуть, слід пов'язати з перебудовою сильно спотвореної кристалічної поверхні (111) до менш спотвореної кристалічної поверхні типу (2×1) . Можна також припустити, що відпал плівок при температурах T_a вище $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ призводить до зміни розмірності кластерів, тобто до переходу квазідвовимірних кластерів атомів a -Ge до тривимірних, що природно супроводжується зменшенням інтенсивності рентгенівських рефлексів від двовимірних областей.

Цікавим є провести аналіз виявлених в даній роботі сингулярностей інтенсивностей спектрів ЕПР парамагнітних центрів D^0 і D^{\cdot} на основі існуючих літературних даних. Відомо, що ЕПР використовувався для вивчення дефектів структури в a -Ge, Si вперше в [242]. За дослідженням ЕПР в a -Si, починаючи з роботи [247] опубліковано дуже багато статей, тоді як кількість публікацій по ЕПР в аморфному германії значно менше [243]. Результати цих робіт в основному підтверджують дані [242]: сигнал ЕПР в a -Ge з g -фактором між 2.019 і 2.023 з шириною лінії ΔH від 35 до 39 Е зазвичай відносять до обірваних зв'язків. У більшості цих досліджень зміна резонансу за рахунок зсуву рівня Фермі було обмежено високою щільністю станів ОЗ в щілині. Однак в деяких випадках це вдалося зробити. Так наприклад, гідрування плівки a -Ge дозволило зменшити N_S від 10^{19} до 10^{18} , що супроводжується зміною ширини лінії спектра ЕПР з $g \cong 2.019$ від 32 до 38 Е. Через малу густину дефектів гідрогенізовані зразки виявилися чутливими до допування. Для легованого бором зразка було отримано ЕПР з $g \cong 2,019$ и $\Delta H \cong 36$ Е, тоді як в зразку легованому фосфором спостерігався спектр з $g \cong 2,011$ и $\Delta H \cong 31$ Е. В гідрованих зразках легування фосфором може помітно зрушити E_F в сторону зони провідності, що супроводжується зменшенням енергії активації провідності. Було отримано, що в матеріалах з малої спінової густиною $N_S \cong 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ можна отримати набагато більше зменшення енергії активації при легуванні як фосфором, так і бором.

У роботах [249, 250] було досліджено зміну спектра ЕПР в a -Si, Ge за рахунок зрушень E_F до зони провідності і валентної зони внаслідок легування зразків фосфором і бором. Було показано, що концентрація парамагнітних центрів істотно залежить від ступеня легування. Має місце перехід від одного типу центрів до іншого, що пояснюється зміщенням E_F в забороненій зоні при легуванні. У a -Si знайдені три типи парамагнітних центрів: 1) D^- центр, відповідний електрону локалізованому на валентному зв'язку ($g \cong 2.004$); 2) D^+ центр, відповідний дірці локалізованої на валентному зв'язку ($g \cong 2.011$); 3) D^0 центр, відповідний обірваному зв'язку ($g \cong 2.0055$). У a -Ge також були знайдені три типи парамагнітних центрів: 1) D^- центр, відповідний електрону локалізованому на валентному зв'язку ($g \cong 2.012$, $\Delta H \cong 33$ Е); 2) D^+ центр, відповідний дірці локалізованої на валентному зв'язку ($g \cong 2.0535$, $\Delta H \cong 112$ Е); 3) D^0 центр, відповідний обірваному зв'язку ($g \cong 2.0225$, $\Delta H \cong 39$ Е). Знайдено, що D^0 центри, відповідні обірваним зв'язкам в a -Ge, мають концентрацію порядку 10^{19} см $^{-3}$ і парамагнітні. На діаграмі розподілу густини станів ОЗ по енергії цим центрам відповідають два малих піку, зміщених від центру забороненої зони до зони провідності. Рівень Фермі зазвичай розташований між ними. На думку авторів, ці центри є "м'якими", тобто відповідають випадку слабкої локалізації носіїв заряду. Характерною особливістю отриманого в [249, 250] спектра ЕПР обірваних зв'язків, є незалежність g -фактора і ширини лінії від температури аж до 300 К.

В роботі [249] досліджувалися ЕПР і провідність a -Ge : Н, легуваного фосфором і бором. Нелеговані і помірно легувані зразки показували звичайний сигнал з $g \cong 2.0225$ завдяки обірваним зв'язкам. Однак при високому рівні легування були виявлені дві нові лінії: добавка бору призводить до резонансу з $g \cong 2.0535$ і шириною лінії $\Delta H \cong 112$ Е, тоді як добавка фосфору приводила до появи сигналу з $g \cong 2.0120$ і $\Delta H \cong 33$ Е. Ці лінії були віднесені до дірки і електрону, локалізованим в хвостах валентної зони і зони провідності відповідно. Ширина ліній всіх резонансів є комбінацією випадкового розподілу

g - фактора і значно меншою залишковою шириною, викликані недозволеною надтонкою взаємодією. Знайдено просте співвідношення між g - фактором і шириною лінії, яке пояснює їх залежність від ступеня легування. Порівняння між даними ЕПР в a - Ge : Н і a - Si : Н показують, що зрушення g - факторів і ширини ліній трьох резонансів для a - Ge більше в шість разів, ніж для a - Si. Так як розподіл спінових станів по енергії в забороненій щілині є важливою проблемою в фізиці аморфних напівпровідників, автори [250] побудували модель густини станів парамагнітних центрів D^0 і D^- в щілині рухливості a - Ge : Н на основі експериментально отриманої залежності спінової густини парамагнітних центрів N_S в легованих зразках a - Ge : Н від активаційної енергії провідності E_σ . З отриманої залежності $N_S(E_\sigma)$ чітко видно існування широкого піку розподілу спінових станів обірваних зв'язків поблизу середини щілини (поблизу енергії $E_\sigma \approx 0.5$ еВ). Ширина піку дозволила визначити кореляційну енергію обірваних зв'язків $U_0 \cong 0.1$ еВ.

При сильному легуванні зразків a - Ge : Н фосфором з'являвся додатковий сигнал ЕПР з $g \cong 2.0120$ и $\Delta H \cong 33$ Е. Передбачається, що новий спектр ЕПР пов'язаний з локалізованими станами електронів в експоненційних хвостах зони провідності. На відміну від обірваних зв'язків спінова густина цих станів $N_S(E_\sigma)$ різко зростала в міру наближення рівня Фермі до дна зони провідності. З залежностей спінової густини досліджених в [249] парамагнітних центрів від енергії активації провідності E_σ була отримана модель розподілу густини станів в щілині рухливості легованих донорами і акцепторами зразків a - Ge : Н. Локалізовані стани в хвостах валентної зони і зони провідності являються більш "м'якими" центрами ніж ОЗ і мають відповідно малу, але позитивну енергію кореляції $U_c \cong 5 \cdot 10^{-3}$ еВ і $U_v \cong 3 \cdot 10^{-2}$ еВ. Важливим для нас експериментальним результатом отриманим в [249] є існування двох добре дозволених піків парамагнітних локалізованих станів поблизу рівня E_F зміщеного в сторону зони провідності, що належать центрам D^0 і D^- в щілині рухливості a - Ge. Піки ненасичених зв'язків D^0 і D^- локалізовані по енергії над серединою щілини на відстані $U_0 \cong 0.1$ еВ. Так як їх щільність приблизно

дорівнює $10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$, то становище рівня Фермі нелегованого матеріалу визначається цими дефектними станами. На думку авторів [249], рівень Фермі нелегованого α -Ge лежить посередині між піками станів D^0 і D^- , тобто на 0.44 еВ нижче дна зони провідності. Ця величина знаходиться в хорошій відповідності з отриманою в роботі активационної енергією провідності $E_{\sigma} \cong 0.47$ еВ. В роботі [250] була досліджена температурна залежність величини g -фактора, ширини лінії, спінової густини і спін-решітчної релаксації для трьох різних ПЦ в легovanому фосфором і бором α -Ge. Було отримано, що g -фактор і ширина ліній ЕПР обірваних зв'язків не залежать від температури. У той же час, g -фактор і особливо ширина лінії електронів локалізованих в хвості зони провідності в зразках легovanих фосфором сильно зростають із зростанням температури вище 150 К в сильно легovanих фосфором образцах. Збільшення ширини ліній ЕПР локалізованих електронів віднесено до зв'язку їх спінів з електронами, які мають розширений стан, що призводить до коротких часів спін-решітчної релаксації. У зразках легovanих бором g -фактор і ширина ліній ЕПР дірок локалізованих в хвості валентної зони зменшуються з ростом температури вище 100 К. Сильну температурну залежність двох видів спектра ЕПР автори пояснили температурної залежністю положення рівня Фермі $E_F(T)$ в хвостах зон провідності і валентної.

6.2. Неоднорідне феромагнітне впорядкування спінів обірваних зв'язків в відпалених плівках α -Ge

6.2.1. Ознаки неоднорідного феромагнетизму в відпалених плівках α -Ge

Парамагнетизм плівок α -Ge, Si викликаний в основному наявністю обірваних зв'язків (OЗ) і в даний час добре вивчений [249]. Більшість вимірювань проводилось на відпалених або гідрогенізованих зразках зі зниженою концентрацією OЗ, в яких спіні неспарених електронів, локалізованих на OЗ, розглядалися як ізольовані. Однак густина N_8 спінів для

ОЗ в невідпалених плівках *a*-Ge, Si в деяких випадках буває досить висока і може досягати значень $10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [240]. У таких зразках можливе існування кластерів близько розташованих спінів, пов'язаних обмінною взаємодією, а також виникнення магнітного впорядкування при досить низьких температурах. Так наприклад, в плівках *a*-Ge, Si з $N_S \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, отриманих раніше різними способами, встановлено наявність антиферомагнітного упорядкування більшості спінів при температурах нижче 8 К [251]. В опромінену іонами Ne^+ і Ar^+ кристалічному Si в поверхневому шарі товщиною 100 Å зі спінової $N_S \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ був виявлений перехід в феромагнітний стан при температурах нижче 140 К [252]. В роботі [253] вперше методом магнітного резонансу виявлено феромагнітне впорядкування частини спінів неспарених електронів при температурах нижче $T_c \cong 170 \text{ К}$ в відпалених товстих плівках *a*-Ge, отриманих методом катодного розпилення кристалічної підкладки германію в атмосфері аргону.

Початкові плівки *a*-Ge товщиною 20 - 30 мкм були отримані методом катодного розпилення в атмосфері аргону з осадженням розпорошеного матеріалу на скляні підкладки. Структура плівок контролювалася рентгенівським методом шляхом аналізу дифракційної картини, отриманої на рентгенограмах в Fe - випромінюванні в камері Дебая при кімнатній температурі. Відпал плівок проводився в вакуумі 10^{-6} Тор в інтервалі температур 20 – 580 °С. Для вивчення температурної залежності спектрів магнітного резонансу скляні підкладки стравлювалися плавиковою кислотою, після чого плівки подрібнювалися. Запис спектрів проводився на супергетеродинному радіоспектрометрі на частоті 9.2 ГГц. Зразки у вигляді подрібнених плівок поміщалися в тефлонову капсулу нагрівача [254] в пучність H_{102} моди прямокутного резонатора, поміщеного в гелевий кріостат між полюсами електромагніту. Контроль температури нагрівача здійснювався за допомогою електронного стабілізатора температури з точністю не гірше ± 0.1 град. Для теплообміну між нагрівачем і зразком в кріостат напускався гелій.

У всіх досліджених плівках a - Ge при 300 К спостерігався сигнал ЕПР в вигляді одиночної асиметричної лінії поглинання з параметрами $g = 2,019 \pm 0,005$ і $\Delta H = 37 \pm 2$ Е, близькими до добре відомого спектру поглинання, викликаного неспареними електронами локалізованими на обірваних зв'язках атомів Ge. Густина ізольованих спінів N_s в різних плівках змінювалася від 10^{19} до 10^{20} см⁻³ в залежності від товщини плівок і температури підкладки при напиленні. З ростом температури відпалу N_s немонотонно зменшувалася, і при температурах відпалу $T_a \geq 500$ °С, коли плівки виявлялися закристилізовані, сигнал ЕПР з $g \cong 2,019$ не спостерігался.

Добре відомо, що параметри спектра ЕПР обірваних зв'язків в плівках a - Ge, Si практично не змінюються в інтервалі температур вимірювання 50 - 300 К [250]. До такого ж висновку прийшли і ми при аналізі ЕПР обірваних зв'язків серії плівок a - Ge, відпалених в інтервалі температур $20 \leq T_a \leq 580$ К [244]. Однак при дослідженні температурної залежності спектра ЕПР обірваних зв'язків в плівці з $T_a = 70$ °С [253] вперше були виявлені аномалії спектра 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 °С ($N_s \cong 2.5 \cdot 10^{19}$ см⁻³), при температурах зразка нижче 200 К було виявлено розщеплення спектру ЕПР на дві компоненти: вузьку лінію з $g \cong 2,019$, $\Delta H \cong 37$ Е, відповідну ізольованим спінам обірваних зв'язків, і лінію додаткового поглинання (рис. 6.5). При подальшому зниженні температури зразка в інтервалі температур 160-180 К відбувалося звуження лінії ЕПР обірваних зв'язків і зменшення її інтенсивності в кілька разів. При цьому інтегральна інтенсивність I додаткового поглинання зростала від нуля до величини в десятки разів переважаючої інтегральну інтенсивність I_0 залишкового сигналу ЕПР (рис. 6.6). Положення в магнітному полі і ширина лінії ЕПР з $g \cong 2,019$ при $T < 170$ К не залежали від змін температури, що узгоджується з відомою поведінкою спектра ЕПР ізольованих обірваних зв'язків при низьких температурах [250]. У той же час основні параметри і температурна залежність додаткового НВЧ поглинання мають всі характерні ознаки

феромагнітного резонансу (ФМР). Цікавим є більш детально розглянути незвичайні зміни додаткового резонансу, досліджені раніше в роботі [253] в інтервалі температур 77 - 200 К, які можна розділити на три основних етапи. На першому етапі еволюції магнітного резонансу ОЗ зі зниженням температури плівки в інтервалі $170 \text{ К} < T \leq 200 \text{ К}$ спочатку відбувається розщеплення спектру ЕПР на дві лінії. Як видно з рис. 6.5а, при 190 К вихідна лінія з $g \cong 2,019$ залишається незмінною, а додатковий магнітний резонанс має вигляд слабкої вузької лінії з $g \cong 2,04$, злегка зрушеною в більш низькі поля.

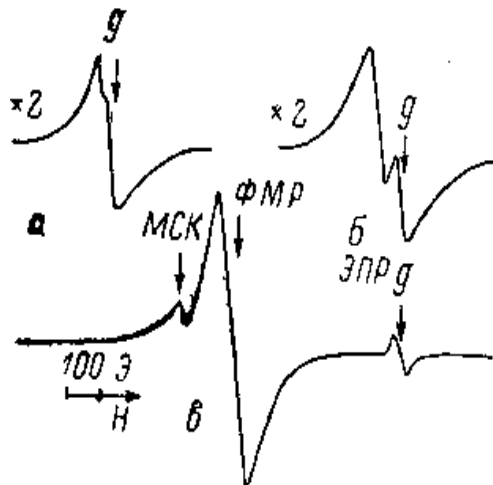


Рис.6.5. Вид спектру магнітного резонанса в плівці *a*-Ge при температурах: *a*- 190 К; *б* - 170 К; *в* - 100К.

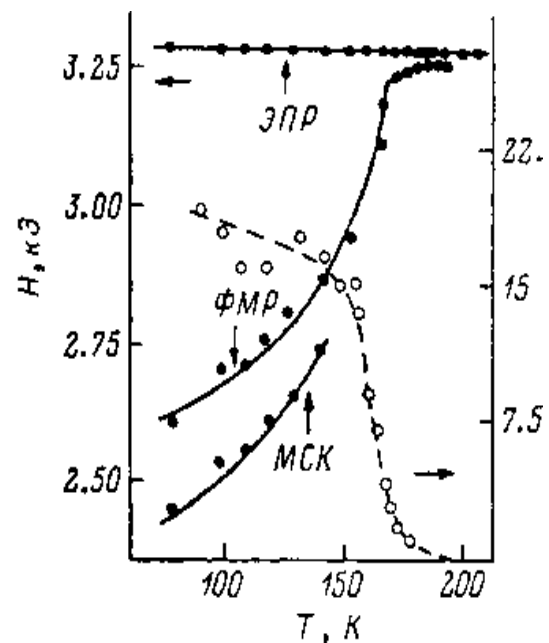


Рис. 6.6. Температурна залежність резонансних полів для ЕПР, ФМР, МСК і відношення I/I_0 в плівці *a*-Ge.

При подальшому зниженні температури g - фактор лінії ЕПР обірваних зв'язків залишається постійним, в той же час відбувається її звуження і падіння інтенсивності. Значно більш серйозних змін зазнає додатковий резонанс. На малюнках 6.5 і 6.6 чітко показано, що при $T \approx 170 \text{ К}$ додаткова лінія поглинання помітно змістилася в більш низькі поля; при цьому інтенсивність і ширина лінії сильно вирости з пониженням температури. Більш радикальні зміни

спектра магнітного резонансу були виявлені при зниженні температури в інтервалі $150 \text{ K} \leq T \leq 170 \text{ K}$. Як видно з рис. 6.5 і 6.6, при температурах зразка нижче 170 K відбувалося різке зміщення додаткового резонансу в малі магнітні поля на сотні ерстед, що супроводжується її розширенням і розщепленням при температурах нижче 150 K . Слід особливо відзначити стрибок відношення інтегральних інтенсивностей двох резонансів, що спостерігався в цьому інтервалі температур (рис. 6.6). При температурах нижче 150 K зміни параметрів додаткового магнітного резонансу відбувалися більш плавно. Форма і положення в магнітному полі лінії додаткового поглинання при низьких температурах сильно залежали від напрямку зміни зовнішнього постійного магнітного поля при записах магнітних резонансів (польовий гістерезис). Таким чином, отримана в даній роботі температурна залежність нового магнітного резонансу не відповідає звичайній поведінці спектра ЕПР. Перераховані особливості додаткового резонансного НВЧ поглинання дозволили ідентифікувати його як ФМР, що виникає при температурах нижче критичної температури $T_c \cong 170 \text{ K}$ початку переходу відпаленої парамагнітної плівки α -Ge в неоднорідний феромагнітний стан. Інтенсивний сигнал ФМР спостерігався в плівці також і після її відпалу при $130 \text{ }^\circ\text{C}$, однак подальше підвищення T_a призвело до повного зникнення додаткового сигналу. В інших досліджених при 77 K плівках α -Ge додатковий магнітний резонанс або мав малу інтенсивність, або повністю був відсутній. Узкий пік резонансного НВЧ поглинання, що з'являється на низькопольовому хвості сигналу ФМР при температурах нижче 150 K був віднесений до порушення в неоднорідній феромагнітної плівці α -Ge магнітостатичного коливання (МСК). Порівняння інтенсивностей сигналів ЕПР до і після упорядкування дозволяє стверджувати, що при $T < T_c$ колективізуються близько 80% спінів.

Відомо, що розподіл спінової густини ОЗ в плівках α -Ge вкрай неоднорідний. Згідно з літературними даними, а також результатами наших ЕПР і рентгенівських досліджень, можна стверджувати, що ОЗ в α -Ge розташовані на поверхні мікропор або в периферійних областях

мікронеоднородностей структури типу кластерів атомів Ge з упорядкованою кубічною або гексагональною щільною упаковкою, т. е. займають відносно малий сумарний обсяг в немагнітній матриці α -Ge. В цьому випадку реальна спінова густина ОЗ в окремих мікрообластях значно перевершує середнє N_s , отримане за даними ЕПР про кількість ізольованих спінів у всьому об'ємі зразка, і може бути порядку 10^{21} см^{-3} . При таких концентраціях спінів досить імовірно ферромагнітне впорядкування частини спінів при досить низьких температурах, яке повинно супроводжуватися появою неоднорідної намагніченості $\mathbf{M}_s(\mathbf{r}, T)$ всередині зразка.

Вузька лінія додаткового поглинання що спостерігалась нами при $T < 200 \text{ К}$ має форму близьку до лоренцевої. Ми вважаємо, що ця лінія відповідає ФМР магнітних кластерів, пов'язаних між собою обмінною взаємодією, здатною істотно звузити неоднорідне розширену лінію ФМР [255]. Відомо, що резонансне поле H_0 для ФМР в неоднорідному ферромагнетике визначається співвідношенням $\omega = \gamma [H_0 + H_i(r)]$, де $H_i(r)$ - внутрішнє постійне магнітне поле, обумовлене полями анізотропії та розмагнічування, викликаними наявністю немагнітних фаз, пор і інших видів неоднорідностей намагніченості в ферромагнетике. Згідно з моделлю Шлеманна [256], поле $H_i(r)$ в неоднорідному ферромагнетике пропорційно величині $\mathbf{M}_s(\mathbf{r}, T)$ в зразку. У зв'язку з цим різке зміщення лінії ФМР, виявлене нами при температурах нижче 170 К , очевидно, пов'язано з появою в плівці α -Ge в результаті неоднорідного ферромагнітного упорядкування спінів ОЗ внутрішнього поля $H_i(r)$, що досягає при 77 К величини 650 Е , пропорційній величині $\mathbf{M}_s(\mathbf{r}, T)$ в зразку. Слід зазначити, що в дослідях, проведених в різний час, спостерігався розкид по інтенсивності лінії ФМР і відповідно в температурах магнітного впорядкування, що, мабуть, пов'язано зі змінами густини спінів в магнітних кластерах. Характерною ознакою існування неоднорідного ферромагнетизму в відпалених плівках α -Ge є також наявність польового гістерезису лінії ФМР. Розщеплення лінії ФМР при температурах нижче 150 К відбувалося аналогічно виявленому раніше розщепленню ФМР в малих ферромагнітних сферах [257] і

пов'язане з порушенням в плівці a -Ge поряд з ФМР магнітостатичних коливань. З ростом температури зразка від 77 К лінія ФМР при температурах вище 170 К трансформується в більш вузьку, відносно слабку лінію з g -фактором, майже не залежним від температури, яка зникає вище 200 К. У цьому інтервалі температур, мабуть, існують кластери ОЗ з ближнім магнітним порядком, для яких резонансне поле ФМР визначається тільки гіромагнітним відношенням. Таким чином, температурні залежності виявленого нами додаткового магнітного резонансу добре узгоджуються з відомими в літературі особливостями ФМР в неоднорідних ферромагнетиках.

Відомо, що в кластерах обірваних зв'язків в плівках a -Ge, Si може існувати слабка АФМ і досить сильна ФМ обмінна взаємодія, які призводять до існування в зразках при досить низьких температурах неоднорідного АФМ і ФМ порядку. Який вид неоднорідного магнітного порядку буде виникати і домінувати зі зниженням температури аморфних плівок залежить від багатьох факторів, що залежать від технології їх отримання - температури відпалу, вихідної мікроструктури зразків, концентрації дефектів і їх зарядового стану, товщини плівок і т.д. В роботі [251] були досліджені температурні залежності dc магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ напилених плівок a -Ge товщиною 3 мкм, відпалених в інтервалі температур $50 \leq T_a \leq 425$ °С. У зразках з $T_a = 50$ °С і 100 °С були виявлені характерні ознаки АФМ впорядкування спінів ОЗ з щільністю спінів $N_s \sim 10^{19}$ см⁻³ при температурах нижче температур Нееля $T_N \cong 7.5$ К і $T_N \cong 0.5$ К відповідно. У плівках, відпалених при більш високій температурі ($N_s \sim 10^{18}$ см⁻³), антиферромагнітне впорядкування не було виявлено.

В роботі [251] були розглянуті кілька моделей пояснення низькотемпературного АФМ впорядкування спінів в відпалених плівках a -Ge поблизу абсолютного нуля температур. В рамках моделі спінових кластерів, система з N_s спінів розглядається як набір N_s / n невзаємодіючих кластерів з n спінів. При цьому можливі три випадки різного розподілу спінів. Згідно найпростішої моделі, система спінів складається з випадково розташованих

невзаємодіючих пар з АФМ обміном J_{ij} . Обмін створює синглетний двоелектронний основний стан пар і тріплетний збуджений стан. При високих температурах тріплетний стан заселен, що призводить до парамагнітного внеску в сприйнятливості, яка дотримується закону Кюрі-Вейсса. При низьких температурах сприйнятливості $\chi(T)$ відхиляється від закону Кюрі-Вейсса, через температурну залежність населеності триплетного стану. При $kT \approx J_{ij}$ відбувається спустошення триплетного стану, що викликає швидку розбіжність $\chi^{-1}(T)$ при $T \rightarrow 0$. Виникаючий при цьому мінімум кривої $\chi^{-1}(T)$ не є наслідком кооперативної АФМ взаємодії, а вказує лише на існування короткодіючого АФ магнітного порядку. Більш реалістичну модель можна отримати, замінивши J_{ij} гаусовим розподілом значень АФМ обміну близько енергії J_0 , що призводить до кількісних поправок моделі спінових кластерів. Модель значно поліпшується, якщо в ній врахувати випадковий розподіл відстаней між магнітними центрами. Аналіз експериментальних залежностей $\chi^{-1}(T)$ з використанням моделі спінових кластерів дозволив показати, що спінова система a - Ge, Si не відповідає моделі спінових пар з однорідним випадковим розподілом спінів. Неоднорідність розподілу спінів за зразком підтверджується також тим, що в невідпалених плівках при температурах нижче T_N існує загиб експериментальної кривої $\chi^{-1}(T)$ вниз. Це вказує на наявність в зразку невзаємодіючих спінів, які вносять парамагнітну компоненту магнітної сприйнятливості в $\chi^{-1}(T)$, домінуючу при низьких температурах. Для пояснення поведінки низькотемпературної магнітної сприйнятливості плівок a - Ge, Si в роботі [251] були розглянуті також модель спінового скла і модель Хаббарда. На основі порівняння результатів експерименту з результатами теоретичних моделей, був зроблений висновок, що всі моделі, засновані на випадковому розподілі енергій обміну, призводять до розбіжності з експериментом. Тому було висловлено припущення, що більша частина спінів пов'язаних АФМ обміном в невідпаленому a - Ge, Si зібрана в кластери. Однак існують і невзаємодіючі спіні, що призводить до появи низькотемпературного максимуму температурної залежності магнітної сприйнятливості $\chi^{-1}(T)$. Таким

чином, поява ознак АФМ стану при температурах поблизу $T = 0$ можна пояснити тільки існуванням в відпалених плівках a - Ge, Si кластерів обірваних зв'язків з дуже слабкою АФМ взаємодією. Значно більший інтерес представляють ознаки високотемпературного ФМ обірваних зв'язків, виявленого вперше в роботах при дослідженні температурних залежностей спектра ЕПР і dc провідності аморфних плівок a - Si і a - Si: Ge [258, 259]. В роботі [258] було встановлено тісний зв'язок між змінами спінової щільності і провідністю плівок із зростанням T_a . Раніше, на основі досліджень ЕПР і провідності було встановлено, що спінова густина ОЗ в відпалених плівках a - Ge, Si пропорційна щільності станів на рівні Фермі N_F , а провідність при температурах $T \leq 300$ К підкоряється закону Мотта: $\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/2}]$. З отриманих в [258] при кімнатній температурі залежностях спінової густини $N_s(T_a)$ і $\sigma(T_a)$ в відпалених плівках a - Si від температури відпалу T_a видна хороша кореляція цих графіків. З аналізу отриманих експериментальних результатів, автори роблять висновок, що обірвані зв'язки зникають монотонно зі зростанням температури відпалу до 300 - 400 °С. При подальшому зростанні температури відпалу формується нова сітка ОЗ з набагато меншою спіновою щільністю. Збільшення $N_s(T_a)$ при температурах вище 400 °С відбувається за рахунок утворення ОЗ навколо кристалітів в процесі кристалізації аморфних плівок. За даними експерименту була побудована залежність густини станів на рівні Фермі $N_F(T_a)$ і борівського радіуса локалізованих на E_F сосостояній $a_F(T_a)$ від температури відпалу. З ростом T_a до 300 °С відбувається різке падіння кривої $N_F(T_a)$. Для зразків відпалених при температурах 300 - 400 °С перенесення заряду здійснюється носіями на протяжних станах, що знаходяться за краєм рухливості, що призводить до різкого зменшення N_F . В цьому випадку провідність визначається виразом $\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-\Delta E/kT]$ з $\Delta E \approx 0.5$ еВ. У цій області температур відпалу виявлений інтенсивний пік борівського радіуса $a_F(T_a)$. Дослідження температурних залежностей інтенсивності спектра ЕПР обірваних зв'язків в відпалених плівках a - Si з $g \cong 2,005$, $\Delta H \cong 34$ Е показало, що $I_S(T) \propto 1/T$ в широкому інтервалі температур.

Це свідчить про відсутність значної обмінної взаємодії в досліджених зразках. Однак дослідження температурних залежностей інтенсивності лінії ЕПР обірваних зв'язків, проведених в роботі [259] в аморфних плівках a - Si - Ge з товщиною 1 мкм, відпалених при різних температурах T_a , показало, що неспарені спіні охоплені сильною феромагнітною взаємодією. В результаті ФМ взаємодії отримана температурна залежність інтенсивності I_S сигналу ЕПР в інтервалі температур 150 - 300 К описується характерним для феромагнетиків законом Кюрі - Вейсса $I_S \propto 1 / (T - \theta)$, де температура θ позитивна величина, яка змінювалася в залежності від температури відпалу від 40 К до 135 К. Температурні залежності спектра ЕПР вказують на те, що спіні розподілені неоднорідно і розташовані на малих відстанях між собою. Температурні залежності плівок a - Si, відпалених при тих же режимах демонструють тільки парамагнетизм обірваних зв'язків. Автори [259] припускають, що причиною високотемпературного феромагнетизму в аморфних плівках a - Si-Ge є неоднорідний розподіл обірваних зв'язків за зразком, що призводить до існування областей з дуже високою локальною спіновою густиною. На думку автора [260], температурна залежність $I_S \propto 1 / (T - \theta)$ яка спостерігається в відпалених плівках a - Si-Ge, характерна для феромагнетиків в області температур вище T_c , може бути пов'язана зі створенням в зразках протягом відпалу різних станів дефектів мікроструктур спінів, що мають різні часи релаксації.

Можливість виникнення феромагнетизму при температурах нижче 140 К в Si, імплантованому низькоенергетичними іонами Ar і Ne з енергією 50 кеВ, аргументувалася на основі температурної залежності ЕПР з $g \cong 2,005$ при високій (до 10^{21} см⁻³) концентрації неспарених електронів [252]. Раніше було встановлено, що при певних дозах опромінення кристалічного кремнію іонами середніх енергій спостерігається його перехід в аморфний стан. При цьому в спектрі ЕПР з'являється ізотропна лінія з $g \cong 2,005$, пов'язана з парамагнітними радіаційними дефектами (VV- центри). Було отримано, що при надвеликих дозах опромінення іонами Ne⁺ і Ar⁺, ще значно перевищують дозу

аморфизации, в тонкому ($\sim 100 \text{ \AA}$) приповерхневому шарі Si концентрація дефектів N_{VV} досягає значення 10^{21} см^{-3} . Збільшення N_{VV} при надвеликих дозах опромінення супроводжується розширенням лінії ЕПР, яке можна пояснити виникненням обмінної взаємодії між VV -центрами. Тому можна було очікувати прояви в цих зразках магнітного впорядкування. На основі аналізу температурної залежності величини зворотної інтенсивності спектра ЕПР $I_S^{-1}(T)$, автори встановили існування двох шарів I і II в зразках опроміненого Si з різною концентрацією парамагнітних центрів. Було встановлено, що високотемпературна ділянка кривої $I_S^{-1}(T)$, для $T > 150 \text{ К}$ добре описується законом Кюрі-Вейсса - $I_S \propto 1 / (T - \theta)$, де температура θ позитивна величина, тоді як при температурах $T < 140 \text{ К}$ виконується закон Кюрі. Стрибок інтенсивності поблизу 140 К автори пояснюють тим, що в області температур вище 140 К вклад в ЕПР вносять обидва дефектних шару I і II. При $T \approx 140 \text{ К}$ в шарі I з високою концентрацією VV -центрів відбувається магнітне впорядкування, і він перестає брати участь в ЕПР. Інтенсивність сигналу зменшується. При температурах $T < 140 \text{ К}$ інтенсивність ЕПР визначається тільки шаром II, де упорядкування немає через низьку концентрацію парамагнітних центрів. Тому залежність $I_S^{-1}(T)$ підкоряється закону Кюрі. Зняття шару з підвищеною концентрацією дефектів призвело до зникнення стрибка на кривій $I_S^{-1}(T)$, і вона добре описувалася законом Кюрі. Наведені в [252] результати дозволяють зробити висновок, що був виявлений ферромагнізм кремнію в аморфізованому опроміненні поверхневому шарі з парамагнітної температурою Кюрі θ , що досягає 140 К . Було також встановлено, що θ змінюється зі зміною ступеня дефектності шару, яка визначається дозою опромінення іонами Ne^+ і Ar^+ .

Відомо, що концентрація неспарених спінів N_s в аморфному кремнії a -Si сильно залежить від способу його отримання, і зазвичай знаходиться в інтервалі $10^{19} \div 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Однак при опроміненні кристалічного кремнію іонами інертних газів дозами, що значно перевищують дозу аморфизації, в тонкому приповерхневому шарі вона досягає значення $N_s \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$, що

супроводжувалося феромагнітним впорядкуванням спінів парамагнітних центрів [252]. В роботі [261] було досліджено зміну типу магнітного впорядкування у міру зростання концентрації неспарених спінів. При низьких концентраціях N_s в a - Si і a - Ge упорядкування немає при всіх досліджених температурах. Виняток становлять плівки аморфного кремнію, отримані розкладанням силану ($N_s = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) і містять значну концентрацію водню. У міру збільшення щільності неспарених спінів спостерігається перехід до аніферомагнітного, а потім до феромагнітного упорядкування. При цьому феромагнітне упорядкування в a - Si спостерігається тільки в плівках, отриманих методом імплантації іонів інертних газів в кристалічній кремній. Шар кремнію, підданий бомбардуванню іонами інертного газу з дозами які значно перевищують дозу аморфізації, неоднорідний по глибині. Це призводить до ряду особливостей в поведінці температурної залежності провідності і сигналу ЕПР, обумовленого обірваними зв'язками. В роботі [262] була зроблена спроба вивчення ролі імплантованого неону в формуванні шарів аморфного кремнію з аномально високою густиною обірваних зв'язків і виникнення в них феромагнітного упорядкування. В основному в роботі обговорювалося питання про утворення решітчатого з'єднання Si_xNe_y в процесі опромінення кристалічного кремнію іонами Ne^+ при надвеликих дозах. Були зроблені висновки про те, що утворення і накопичення дефектів вакансионного типу при опроміненні призводить спочатку до аморфізації кремнію, а потім до утворення стійкого решітчатого з'єднання Si_xNe_y при заповненні пустот атомами неону в аморфному кремнії. Зроблено висновок, що більш висока густина обірваних зв'язків в шарі насиченому неоном в порівнянні з аморфним станом є причиною спостережуваного в [252] переходу опроміненого шару в феромагнітний стан. Однак процеси, що відбуваються в таких шарах при надвисоких дозах опромінення Si, були не зрозумілі до кінця і в подальшому будуть потрібні більш докладні дослідження.

Відносно недавні спостереження макроскопічної петлі гістерезиса за допомогою сквид - магнітометра дозволили визначити магнітне впорядкування

("квазіферромагнетизм") при кімнатній температурі в кремнії, опромінену немагнітними іонами Si і Ar з енергією 50 кеВ і нейтронами [263]. Більш цікавий результат був отриманий в кремнії, імплантованому високоенергетичними іонами Kr^+ і He^+ з енергією 5.68 GeV і 210 MeV відповідно [264]. У опромінених зразках кристалічного кремнію було виявлено при кімнатній температурі локальне ферромагнітне впорядкування методом магнітного резонансу (МР). В опромінених зразках зареєстрован спектр МР у вигляді суперпозиції ряду вузьких ліній ЕПР відомих радіаційних дефектів і двох ліній МР з $g \approx 2.2$ і $\Delta H \approx 300$ Е для іонів Kr^+ і $\Delta H \approx 200$ Е іонів He^+ , а також широкої лінії з $g \approx 3.4$ і $\Delta H \approx 3$ кЕ. Трансформація інтенсивності і форми сигналу МР з $g \approx 2.2$ при наступних записах спектра з інтервалом 8 хвилин була пояснена авторами статті проявом магнітної акомодатії, що спостерігається в магнітовпорядкованих матеріалах і приводить до залежності сигналів від попередніх магнітних впливів. Було виявлено також відмінність резонансного магнітного поля широких ліній при реєстрації МР з наростаючою і спадаючою зміною магнітного поля. Величина такого "гістерезису" залежала від орієнтації зразка в магнітному полі і становила 200 – 400 Е для центрів з $g \approx 2.2$. Аналогічні ефекти спостерігалися для зразка кремнію, імплантованого іонами Kr. Відомо, що високо енергетична імплантація призводить в монокристалі кремнію до утворення уздовж іонних треків гетерогенної дефектної структури, що має більш низьку атомну густину в порівнянні з матрицею. При цьому формується кілька типів просторово розділених дефектних субструктур, оточених монокристалічною матрицею. Природно припускати, що саме в субструктурі з підвищеним ступенем розупорядкування зосереджені ділянки з підвищеною локальною густиною неспарених електронів. Як було показано в оглядовій статті [265], присвяченій дослідженням високотемпературного ферромагнетизму в вуглецевих структурах, це є необхідною передумовою високотемпературного магнітного впорядкування острівцевого типу в з'єднаннях, що мистять тільки *p*- і *s*- електрони.

6.3. Висновки до розділу 6

1. Вперше була виявлена і досліджена еволюція двох типів сіток обірваних валентних зв'язків в відпалених плівках аморфного германію. Встановлено тісний зв'язок між змінами мікроструктури плівок і магнітними властивостями зразків. Відповідно до класифікації дефектів в a -Ge, виявлений сигнал ЕПР з $g = 2,019$ пов'язаний з нейтральними парамагнітними дефектами типу D^0 , відповідних обірваним валентним зв'язкам атомів германію з одним неспареним електроном на орбіталі що "бовтається". Таким центрам на діаграмі густини квантових станів відповідають два невеликих піку. Рівень Фермі "закріплений" між піками спінової густини $N_S(E)$ поблизу середини енергетичної щілини.

2. На першому етапі відпалу ($70\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_a \leq 340\text{ }^{\circ}\text{C}$) в аморфній плівці існують тільки нейтральні парамагнітні центри типу D^0 з односительно невисокою концентрацією неспарених спінів $N_S \sim 10^{19}\text{ см}^{-3}$, локалізованих на обірваних зв'язках атомів германію. На другому етапі відпалу ($340\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_a \leq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) в плівці a -Ge співіснують два типи парамагнітних центрів: нейтральні ПЦ типу D^0 і негативно заряджені ПЦ типу D^- з неспареним спіном електрона самозахопленого на валентному зв'язку (полярон малого радіусу). Середня спінова густина 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 $T_a \geq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в закристалізованому стані плівок ЕПР центрів D^0 не була зареєстрована. 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 парамагнітних центрів D^0 в початковому зразку.

3. При дослідженні температурної залежності спектра ЕПР обірваних зв'язків в плівці з $T_a = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ було виявлено розщеплення спектра 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 поглинання. При подальшому зниженні температури зразка в інтервалі температур 160-180 К відбувалося звуження лінії ЕПР обірваних зв'язків і зменшення її інтенсивності в кілька разів, при цьому

інтегральна інтенсивність додаткового поглинання зростала від нуля до величини, в десятки разів переважаючій інтегральну інтенсивність залишкового сигналу ЕПР. Положення в магнітному полі і ширина лінії ЕПР з $g \cong 2,019$ при $T < 170$ К не залежали від змін температури. У той же час основні параметри і температурна залежність додаткового НВЧ поглинання, вперше виявленого в даній роботі, мають всі характерні ознаки ФМР. Причина ферромагнітного упорядкування спінів обірваних зв'язків при температурах нижче критичної позначки $T_c \approx 150$ К є їх висока густини і мала величина енергії кореляції електронів, локалізованих на обірваних валентних зв'язках в плівках α -Ge.

4. Показано, що додаткова лінія відповідає ФМР магнітних кластерів, пов'язаних між собою обмінною взаємодією, здатною істотно звузити неоднорідне розширену лінію ФМР. Відомо, що резонансне поле H_0 для ФМР в неоднорідному ферромагнетике визначається співвідношенням $\omega = \gamma [H_0 + H_i(r)]$, де $H_i(r)$ - внутрішнє постійне магнітне поле, обумовлене полями анізотропії та полями розмагнічування, викликаними наявністю немагнітних фаз, пор і інших видів неоднорідностей намагніченості в ферромагнетикі. Різке зміщення лінії ФМР, виявлене нами при температурах нижче 170 К пов'язано з появою в плівці α -Ge в результаті неоднорідного ферромагнітного упорядкування спінів ОЗ внутрішнього поля $H_i(r, T)$, що досягає при 77 К величини 650 Е, пропорційній величині $M_s(r, T)$ в зразку. Слід зазначити, що в дослідях, проведених в різний час, спостерігався розкид по інтенсивності лінії ФМР і відповідно в температурах магнітного впорядкування, що, мабуть, пов'язано зі змінами густини спінів в магнітних кластерах. Характерною ознакою існування неоднорідного ферромагнетизму в відпалених плівках α -Ge є також наявність польового гістерезису лінії ФМР. Розщеплення лінії ФМР при температурах нижче 150 К пов'язане з порушенням в плівці α -Ge поряд з ФМР магнітостатичних коливань.

ВИСНОВКИ

У дисертації експериментально досліджено еволюція низьковимірних структур з конкуруючими параметрами порядку в широкому інтервалі температур в декількох системах купратів, манганітів і аморфному германії. Змішаний основний стан низьковимірних електронних і магнітних структур з сильною взаємодією, в якому одночасно існують кілька конкуруючих параметрів порядку є нестійким до всякого роду зовнішніх впливів. Ця нестійкість призводить до електронних і магнітних фазових перетворень, індукованих як сильними, так і слабкими зовнішніми впливами. У дисертаційній роботі було виявлено високу чутливість купратів і манганітів до змін складу зразків і зовнішніх впливів. Особливо сильно це проявляється на межах фаз з конкуруючими параметрами порядку. Фазові перетворення супроводжувалися появою "гігантських" електронних і магнітних флуктуацій, що приводило до метастабільності фізичних властивостей досліджених в даній роботі матеріалів і отже можливості легко управляти ними за допомогою зовнішніх впливів.

До основних узагальнених результатів і висновків дисертації слід віднести такі:

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 - Хофа 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 $x_c = x_{\text{dm}} \approx 0.15$ 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 $x_{c2} \approx 0.5$.

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 магнітною анізотропією в ab -площинах. Фрустрація квазідвовимірних антиферомагнітних структур спінів Mn при значеннях середнього іонного радіуса іонів заміщення порядку $\langle r_A \rangle \cong 1.13 \text{ \AA}$ 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 $R_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) 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 $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ з $y = 0.5, 0.6$ і 0.7 при температурах нижче 50 K 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 K .

6. За даними ЕПР і рентгеноструктурного аналізу встановлено існування двох типів 2D сіток обірваних валентних зв'язків $a - \text{Ge}$ на поверхнях мікропор і мікрокристалітів, що виникають в процесі кристалізації плівок аморфного германію, викликаним їх відпалом в інтервалі температур $20 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$. Вперше виявлено характерні ознаки неоднорідного феромагнітного упорядкування неспарених спінів обірваних зв'язків германію при температурах нижче 170 K . 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kivelson S.A. Electronic liquid-crystal phases of a doped Mott insulator / S.A. Kivelson, E. Fradkin, V.J. Emery // Nature.-1998.-V.393, 11 June.- P.550-553.
2. Zaanen J. Current ideas on the origin of stripes / J. Zaanen // J. Phys. Chem. Solids. -1998.-V.59, №10-12.-P.1769-1773.
3. Stojkovic B.P. Charge ordering and Long-Range Interactions in Layered Transition Metal Oxides / B.P. Stojkovic, Z.G. Yu., A.R. Bishop, A.N. Castro Neto, N. Gronbech-Jensen // Phys. Rev. Lett.-1999.-V.82, №23.- P.4679-4682.
4. Hellberg C.S. Stripes and the t-J Model / C.S. Hellberg and E. Manousakis // Phys. Rev.Lett.-1999.-V.83, №1.-P.132-135.
5. Буханько Ф.Н. Влияние дефицита кислорода в керамике $(Y, Dy)Ba_2Cu_3O_y$ на структуру, сверхпроводимость и магнитные свойства / Ф.Н. Буханько, Н.А. Дорошенко, В.И. Каменев, Л. В. Лукьяненко, В.А. Мишин, Л. Т. Цымбал // Препринт ДонФТИ – 89 – 56, г. Донецк – 1989 г. –С. 17 – 28.
6. Буханько Ф.Н. Особенности рентгеновской дифракции на монокристалле $DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в ВТСП модификации / Ф.Н. Буханько, В.И. Каменев, В.А. Мишин, Л.Т. Цымбал, А.Н. Черкасов, Н. Е. Алексеевский, С.Ф. Ким, Г. Б. Тейтельбаум // Препринт ДонФТИ – 89 – 56, г. Донецк – 1989 г. –С. 29 - 41.
7. 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.
8. 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. – С. 1307 – 1310.
9. 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.

10. Bukhanko F.N. Micromagnetism of $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ compounds / F.N. Bukhanko, N.A. Doroshenko, V.I. Kamenev // Journal of Magnetism and Magnetic Materials.-2002.-V.242-245.- P. 1100-1102.
11. Mc Kinnon W.R. Oxygen intercalation in the perovskite superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ / W.R. Mc Kinnon, M.L. Post, L.S. Selwyn, and G. Pleizier, J.M. Tarascon, P. Barboux, L.H. Greene, and G.W. Hull // Phys. Rev. B.-1988.-V.38., №10.- P.6543-6551.
12. Semenovskaya S. and Khachatryan A.G. Structural transformations in nonstoichiometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\sigma}$ // Phys. Rev. B.-1992.-V.46, №10.- P.6511-6534.
13. Reyes-Gasga J. 3-D oxygen vacancy ordered superstructures in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ prepared by the constant stoichiometry cooling method / J. Reyes-Gasga, T. Krekels, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, W.H.M. Bruggink, M. Verweij, S. Amelinckx // Sol. St. Commun. -1989. -V.71, № 4.- P.269-273.
14. Шкловский Б.И. , Эфрос А.А. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
15. Efros A.L. Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold / A.L. Efros, B.J. Shklovskii // Phys. Stat. Sol. (b). -1976.-V. 76., № 2.- P.475-485.
16. Webmen J. Numerical simulation of electrical conductivity in microscopically inhomogeneous materials / J. Webmen, J. Jortner, M.H. Cohen // Phys. Rev. B.-1975.-V.11., № 8.- P. 2885-2892.
17. Dai P. Incommensurate magnetic fluctuations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ / P. Dai, H.A Mook., and F. Dogan // Phys. Rev. Lett.-1998.-V.80, № .-P.1738-1741.
18. Mook H.A. Charge fluctuations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ high-temperature superconductors / H.A Mook and F. Dogan // Nature.-1999.-V.401, 9 Sept.-P.145-147.
19. Lavrov A.N. Magnetoresistance in Heavily Underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$: Antiferromagnetic Correlations and Normal- State Transport / A.N. Lavrov, Y. Ando, K. Segava, and J.Takeya // Phys. Rev. Lett.-1999.-V.83, №7.-P.1419-1422.

20. Gnatchenko S.I. Formation and interaction of ferromagnetic clusters in antiferromagnetic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ films / S.I. Gnatchenko, A.M. Ratner, M. Baran, R. Szymczak, and H. Szymczak // *Phys. Rev. B.*-1997.-V.52, №6.-P.3876-3885.
21. Furrer A. Oxygen-vacancy-induced charge redistribution in the CuO planes of non-stoichiometric $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($0 < x < 1$) determined by neutron crystal-field spectroscopy/ A. Furrer and P. Allenspach // *J. Phys. C.*-1989.- V.4535, №23.- P.3715-3720.
22. Julien M.H. Charge Segregation, Cluster Spin Glass, and Superconductivity in $\text{La}_{1.94}\text{Sr}_{0.66}\text{CuO}_4$ / M.H. Julien, F. Borsa, P. Carretta, M. Horvatic, C. Berthier, and C.T. Lin // *Phys. Rev. Lett.*-1999.-V.83, №3.-P.604-607.
23. Salkova M.I. Implications of Charge Ordering for Single-Particle Properties of High-T Superconductors / M.I. Salkova, V.J. Emery, and S.A. Kivelson // *Phys. Rev. Lett.*-1996.-V.77, №1.-P.155-158.
24. Пашицкий Э.А. К вопросу о механизме высокотемпературной сверхпроводимости в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Э.А. Пашицкий // *ФТТ.*- 1989.- Т.31, № 1.- С. 46 – 55.
25. Ruppel S. The equilibrium magnetization of granular high temperature superconductors in low fields. I. The Meissner effect of $\text{YBa}(\text{Cu Fe})\text{O}$ / S. Ruppel, G. Michels, H. Geus, J. Kalenborn, W. Schlabitz, B. Roden and D. Wohlleben // *Physica C.*-1991.-V.174, № 1-3.- P.233-241.
26. Wohlleben D. The equilibrium magnetization of granular high temperature superconductors in low fields.II. The model / D. Wohlleben, G. Michels and S. Ruppel // *Physica C.*-1991.-V.174,1-3.-P.242-252.
27. Svedlindh P. Anti-Meissner effect in the BiSrCaCuO - system / P. Svedlindh, K. Niskanen, P. Nordblad, L. Lundgren, B. Lonnberg, T. Lundstrom // *Physica C.*-1989.- V.162-164, Part II.- P.1365-1366.
28. Braunisch W. Paramagnetic Meissner Effect in Bi High-Temperature Superconductors/ W. Braunisch, N. Knauf, V. Kataev, S. Neuhausen, A. Grutz, A. Kock, B. Roden, D. Khomskii, and D. Wohlleben // *Phys. Rev. Lett.*-1992.-V.68, № 12.- P.1908-1911.

29. Kataev V. Anomalous microwave absorption in Bi-2212 high temperature superconductors with the paramagnetic Meissner effect / V. Kataev, N. Knauf, W. Braunisch, R. Muller, R. Borowski, B. Roden, D. Khomskii // Письма в ЖЭТФ.-Т.58, 8.-С.656-661.
30. Shrivastava Keshav N. Para-Meissner oscillations in the magnetization of a high-temperature superconductor / Keshav N. Shrivastava // Phys. Lett. A.-1994.-V.188. - P.182-186.
31. Magnusson J. Time dependence of the paramagnetic Meissner effect : Comparison between model calculation and experiments / J. Magnusson, J.O. Andersson, M. Bjornander, P. Nordblad, and P. Svedlindh // Phys. Rev. B.-1995.-V.51, 18.- P.12776-12781.
32. Magnusson J. Flux noise in Bi Sr Ca Cu O displaying the paramagnetic Meissner effect : Evidence of spontaneous magnetic moments / J. Magnusson, P. Nordblad, and P. Svedlindh // Phys. Rev. B.-1998.-V.57, 17.-P.10929-10935.
33. Magnusson J. ac susceptibility of a paramagnetic Meissner effect sample / J. Magnusson, E. Papadopoulou, P. Svedlindh, P. Nordblad // Physica C.-1998.-V.297 .- P.317-325.
34. Буханько Ф. Н. Орбитальный парамагнетизм π - колец в Y-Ba-Cu-O керамике / Ф. Н. Буханько // СФХТ. –1995. –Т.8. -№3. –С.500-506.
35. Буханько Ф. Н. Орбитальный парамагнетизм Y-Ba-Cu-O керамики / Ф. Н. Буханько, Н. А. Дорошенко // Тез. докладов второй международной конференции “ Материаловедение высокотемпературных сверхпроводников” (26-29 сентября, 1995, Харьков, Украина).- С.19.
36. Буханько Ф. Н. Парамагнитный эффект Мейснера в смешанном состоянии Y-Ba-Cu-O керамики / Ф. Н. Буханько // ФНТ. –1996. –Т.22. -№ 6. –С. 701-704.
37. Bukhan'ko F. N. Orbital paramagnetism of Y-Ba-Cu-O ceramics / Bukhan'ko F. N., N. A Doroshenko // Functional Materials. –1996. –V.3. –No.3. –P.295 –299.
38. Bukhan'ko F. N. Paramagnetic Meissner effect in YBCO ceramic with (0- π) Josephson junctions / F. N. Bukhan'ko // Abstracts of The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM 96 (24-28 June, 1996, Poznan, Poland).- P.95.

39. Буханько Ф.Н. Магнитопрозрачная сверхпроводящая керамика / Буханько Ф.Н. Фельдман Э.П., Дорошенко Н.А. // Труды 7-й Международной Крымской Конференции “СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии ” (15-18 сентября, 1997, Севастополь, Украина) .- С.119-120.
40. Bukhan'ko F. N. Microwave paramagnetism of twin boundaries in htsc ceramics / F. N. Bukhan'ko // Proceedings of The Symposium on Micro- and Nanocryogenics (Satellite conference to LT22, 1-3 August, 1999, Jyvaskyla, Finland).- P.39.
41. Сонин Э.Б. Электродинамика джозефсоновской среды в высокотемпературных сверхпроводниках: импеданс в смешанном состоянии / Сонин Э.Б., Таганцев А.К. // ЖЭТФ.-1989.-Т.95, № 3.-С. 994-1004.
42. Bulaevskii L.N. On possibility of the spontaneous magnetic flux in a Josephson junction containing magnetic impurities / L.N. Bulaevskii, V.V. Kuzii and A.A. Sobyanin // Sol. State Commun.-1978.-V.25.- P.1053-1057.
43. Chen D.X. Magnetization of symmetric 0- π Josephson junctions / D.X. Chen and A. Hernando // Phys. Rev. B.-1994.-V.50, №50.-P.10107-10116.
44. Kusmartsev F.V. Orbital glass / F.V. Kusmartsev // Phys. Lett. A.-1992.-V.169, .- P.108-114.
45. Domiinguez D. Phenomenological Theory of the Paramagnetic Meissner Effect / D. Domiinguez, E.A. Jagla and C.A. Balseiro // Phys. Rev. Lett.- 1994.-V.72, № 17.- P.2773- 2776.
46. Kosterlitz J.M. Long range order and metastability in two dimensional solids and superfluids / J.M. Kosterlitz, D.J. Thouless // J.Phys.C.-1972.-V.5, №11.- P.L.124–L.126.
47. Kosterlitz J.M. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems / J.M. Kosterlitz, D.J. Thouless // J. Phys. C.-1973.-V.6, №7.-P.1181 - 1203.
48. Kosterlitz J.M. The critical properties of the two-dimensional XY-model / J.M. Kosterlitz // J. Phys. C.-1974.-V.7, № 6.- P. 1046 - 1060.

49. Nelson D.R. Universal Jump in the Superfluid Density of Two- Dimensional Superfluids / D.R. Nelson, J.M. Kosterlitz // Phys. Rev. Lett.-1977.-V.39, №19. -P. 1201-1204.
50. Rudnick I. Critical Surface Density of Superfluid component in He films / I. Rudnick //Phys. Rev. Lett.-1978.-V.40, № 22.-P. 1454-1455.
51. Bishop D.J. Study of the superfluid transition in two-dimensioal He films / D.J. Bishop, J.D. Reppy // Phys. Rev. Lett.-1978.-V.40, № 26.-P. 1727-1730.
52. Ambegaokar V. Dynamics of superfluid films / V. Ambegaokar, B.I. Halperin and D.R. Nelson, E.D. Siggia // Phys. Rev. B.-1980.-V.21, № 5.-P. 1806-1826.
53. Pearl J. Current distribution in superconducting film carrying quantized fluxoids / J. Pearl // Appl. Phys. Lett.-1964.-V.5, № 4.-P. 65-66.
54. Beasley M.R. Possibility of vortex-antivortex pair dissociation in two-dimensional superconductors / M.R. Beasley, J.E. Mooij, T.P. Orlando // Phys. Rev. Lett.-1979.-V.42, № 17.- P. 1165-1168.
55. Halperin B.I. Resistive transition in superconducting films / B.I. Halperin and D.R. Nelson // J. Low Temp. Phys.-1979.-V.36, № 5/6.- P. 599-615.
56. Kadin A.M. Renormalization and the Kosterlitz-Thouless transition in two-dimensional superconductor / A.M. Kadin, K. Epstein, A.M. Goldman // Phys. Rev. B.-1983.-V.27, № 11.-P. 6691-6702.
57. Hebard A.F. Evidence for the Kosterlitz-Thouless transition in thin superconducting aluminium films / A.F. Hebard, A.T. Fiory // Phys. Rev. Lett.-1980.-V.44, № 4.-P. 291-294.
58. Lozovik Yu.E. Kosterlitz-Thouless-like transition in granular superconducting films / Yu.E. Lozovik, S.G. Akopov //Solid State Communs.-1980.-V.35, № 9.-P. 693- 697.
59. Bancel P.A. Search for vortex unbinding in two-dimensional superconductors / P.A. Bancel, K.E. Gray // Phys. Rev. Lett.-1981.-V.46, № 2.-P. 148-152.
60. Epstein K. Kosterlitz-Thouless transition in superconducting Hg(Xe) films / K. Epstein, A.M. Goldman, A.M. Kadin // Physica BC.-1982.-V.109-110.-P. 2087-2089.

61. Epstein K. Renormalization effects near the vortex-unbinding transition of two-dimensional superconductors / K. Epstein, A.M. Goldman, A.M. Kadin // Phys. Rev. B.-1982.-V.26, № 7.-P. 3950-3953.
62. Hebard A.F. Vortex dynamics in two-dimensional superconductors / A.F. Hebard, A.T. Fiory // Physica BC.-1982.-V.109-110.-P. 1637-1648.
63. Hebard A.F. Critical exponent measurements of a two-dimensional superconductor / A.F. Hebard, A.T. Fiory // Phys. Rev. Lett.-1983.-V.50, № 20.-P. 1603 - 1606.
64. Fiory A.T. Superconducting phase transitions in indium/indium-oxide thin-film composites / A.T. Fiory, A.F. Hebard, W.I. Gierson // Phys. Rev. B.-1983.-V.28, № 9.- P. 5075-5087.
65. Hebard A.F. Possibility of the vortex-antivortex transition temperature of a thin-film superconductor being renormalized by disorder / A.F. Hebard, G. Kotliar // Phys. Rev. B.-1989.-V.39, № 7.-P. 4105-4118.
66. Bardeen J. Theory of the motion of vortices in superconductors / J. Bardeen, M.J. Stephen // Phys. Rev.-1965.-V.140, № 15.-P. A1197-A1207.
67. Stamp P.C.E. Kosterlitz-Thooless transition of fluxless solitons in superconducting YBa Cu O single crystals / P.C.E. Stamp., L. Forro, C. Ayache // Phys. Rev. B.-1988.-V.38, № 4.-P 2847-2850.
68. Dubson M.A. Non-ohmic dissipative regime in superconducting transition of polycrystalline YBa Cu O / M.A. Dubson, S.T. Herbert, J.J. Calabrese et al. // Phys. Rev. Lett.-1988.-V.60, № 11.- P 1061- 1064.
69. Kim Ju-Jin. Flux-creep dissipation in epitaxial YBa₂Cu₃O_{7- δ} film: Magnetic-field and electrical-current dependence / Ju-Jin Kim, Ho-kyun Lee, Jinwook Chung, Hyun Joon Shin, Hu Jong Lee, and Ja Kang Ku // Phys. Rev. B.-1991.-V.43.- P. 2962.
70. Mikheenko P.N. Manifestation of two-dimensionality in the current-voltage characteristics of YBa₂Cu₃O_x films / P.N. Mikheenko and I.S. Aboliosheva// Physica C.-1993.-V.214.-P. 393-402.

71. Srivastava P.K. Inductive conductance measurements of YBaCuO films / P.K. Srivastava, P. Debely, H.E. Hintermann, C. Leemann, J. Weber, O. Caccivio, P. Martinoli, H.R. Ott // *Physica C*.-1988.-V.153-155.-P. 1443-1444.
72. Gasparov V.A. Berezinskii-Kosterlitz-Thouless transition and fluctuation paraconductivity in $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ single crystal films / V.A. Gasparov // *Physica C*.-1991.- V.178, № 4–6.- P.449-455.
73. Буханько Ф. Н. Фазовый переход развязывания вихрей в $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ керамике / Ф. Н. Буханько // *ФТВД*. –1998. –Т.8. -№4. –С. 115-121.
74. Martin S. Vortex- Pair Excitation near the superconducting transition of Bi- Sr- Ca- Cu- O crystals / S. Martin, A.T. Fiory, R.M. Fleming, G.P. Espinosa, A.S. Cooper // *Phys. Rev. Lett.*-1989.-V.62, № 6.-P. 677-680.
75. Cataudella V. Simple estimates for vortex fluctuations in connection with High-T superconductors / V. Cataudella, P. Minnhagen // *Physica C*.-1990.-V.166, № 5/6 . -P. 442-450.
76. Yeh N.C. Quazi-two-dimensional phase fluctuations in bulk monocrystal superconductor YBa Cu O / N.C. Yeh, C.C. Tseuei // *Phys. Rev. B*.-1989.-V.39, № 13.- P. 9708-9711.
77. Глазман Л.И. Критическое поведение слоистых сверхпроводников / Л.И., Глазман, А.Е. Кошелев // *ЖЭТФ*.-1990.-Т.97, № 4.-С. 1371-1378.
78. Остроумов Н.Н. Флуктуационный сдвиг T_c и ширина критической области в высокотемпературных сверхпроводниках /Н.Н. Остроумов, А.Соколов// *ФТТ*.-1995.-Т.37, № 9.-С. 2635-2637.
79. Fisher D.S. Thermal fluctuations, quenched disorder, phase transitions and transport in type-2 superconductors / D.S. Fisher, M.P.A. Fisher, D.A. Huse // *Phys. Rev. B*.-1991.-V.43, № 1-A.-P. 130-159.
80. Артеменко С.Н. Изменение знака эффекта Холла при сверхпроводящем переходе в монокристаллах Bi-Ca-Sr-Cu-O / С.Н. Артеменко, И.Г.Горлова, Ю.И. Латышев // *Письма в ЖЭТФ*.-1989.-Т.49, № 6.-С. 352-355.

81. Артеменко С.Н. Скачок Нельсона- Костерлитца в монокристаллах Bi Sr Ca Cu O / С.Н. Артеменко, И.Г. Горлова, Ю.И. Латышев // Письма в ЖЭТФ.- 1989.- Т.49, №10.-С. 566-569.
82. Горлова И.Г. Эквивалентность влияния слабого магнитного поля и тока на сопротивление монокристаллов Bi-Sr-Ca-Cu-O / И.Г. Горлова, Ю.И. Латышев // Письма в ЖЭТФ.-1990.-Т.51, № 4.- С. 197-200.
83. Minnhagen P. The two-dimensional Coulomb gas, vortex unbinding, and superfluid-superconducting films / Minnhagen P. // Rev. Mod. Phys.-1987.-V.59, № 4. - P. 1001-1066
84. Jonsson A. New Critical Point for Two Dimensional XY- Type Models / Jonsson A., Minnhagen P., and Nylen M. // Phys. Rev. Lett.-1993.-V.70, № 9. -P. 1327-1330.
85. Abraham D.W. Resistive transition in two-dimensional arrays of superconducting weak links / D.W. Abraham, C.J. Lobb, M. Tinkham, T.M. Klapwijk // Phys. Rev. B.- 1982.-V.26, № 9.- P. 5268-5271.
86. Lobb C.J. Theoretical interpretation of resistive transition data from arrays of superconducting weak links / C.J. Lobb, D.W. Abraham and M. Tinkham // Phys. Rev. B.-1983.-V.27, № 1.-P. 150-157.
87. Fazio R. Charge and vortex dynamics in arrays of tunnel junctions / R. Fazio, G. Schon // Phys. Rev. B.-1991.-V.43, № 7.-P. 5307-5320.
88. Li Q. Temperature-, magnetic-field, and power-dependent microwave resistance of YBa Cu O / Li Q., Rigby K.W., and Rzchowski M.S // Phys. Rev. B.-1989.-V.39, № 10.- P. 6607-6611.
89. Фишер Э. Наблюдение фазового перехода типа Костерлитца-Таулесса в композитном сверхпроводнике $(\text{NbTi})\text{-Cu}$ / Э. Фишер, И.С. Хухарева // ЖЭТФ.- 1989.-Т.95,№ 3. - С. 877-891.
90. Martynovich A.Yu. First-Order Kosterlitz-Thouless phase transition in layered high-T superconductor under magnetic induction / A.Yu. Martynovich // Physica C.-1994.-V.227.- p. 22-30.

91. Fisher D.S. Flux-lattice melting in thin-film superconductors / D.S. Fisher // Phys. Rev. B.- 1980.- V.22, 3.- P. 1190 - 1199.
92. Nelson D.R. Theory melted flux liquids / D.R. Nelson, H.S. Seung // Phys. Rev. B.- 1989.- V. 39, 13.- P. 9153 - 9173.
93. Fisher D.S. Thermal fluctuations, quenched disorder, phase transitions, and transport in type-2 superconductors / D.S. Fisher, M.P.A. Fisher, D.A. Huse // Phys. Rev. B.- 1991.- V. 43, 1.- P. 130 - 159.
94. Gammel P.L. Evidence from mechanical measurements for flux-lattice melting in single-crystal YBa Cu O and Bi Sr Ca Cu O / P.L. Gammel, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszzak, D.J. Bishop // Phys. Rev. Lett.- 1988.- V.61, 14.-P. 1666 - 1669.
95. Gammel P.L. SQUID picovoltometry of YBa₂Cu₃O₇ single crystals: Evidence for a finite-temperature phase transition in the high-field vortex state/ P.L. Gammel, L.F. Schneemeyer, and D.J. Bishop // Phys. Rev. Lett.-1991.-V.66.- P.953-956.
96. Nelson D.R. Boson localization and pinning by correlated disorder in high-temperature superconductors / D.R. Nelson and V.M. Vinokur // Phys. Rev. Lett.- 1992.-V.68.- P.2398-2401.
97. Farrell D.E. Experimental Evidence for Flux-Lattice Melting / D.E. Farrell, J.P. Rice and D.M. Ginsberg // Phys. Rev. Lett.-1991.-V.67, 9.-P. 1165-1168.
98. Safar H. Experimental Evidence for a Multicritical Point in the Magnetic Phase Diagram for the Mixed State of Clean, Untwinned YBa Cu O / H. Safar, P.L.Gammel, D.A. Huse and D.J. Bishop, W.C. Lee, J. Giapintzakis, and D.M. Ginsberg // Phys. Rev. Lett.-1993.-V.70, 24.-P.3800 - 3803.
99. Kwok W.K. Suppression of the First Order Vortex Melting Transition by Intrinsic Pinning in YBa Cu O / W.K. Kwok , J. Fendrich, U. Welp, S. Fleshler, J. Downey, and G.W. Grabtree // Phys. Rev. Lett.-1994.-V.72, 7.-P.1088 -1091.
100. Kwok W.K. Vortex Liquid Disorder and the First Order Transition in YBa Cu O / W.K. Kwok , J. Fendrich, U. Welp, S. Fleshler, J. Downey, and G.W. Grabtree // Phys. Rev. Lett.-1994.-V.72, 7.-P.1092- 1095.

101. Bulaevskii L.N. Evaporation of a single vortex line in a weakly coupled multilayered superconductor / L.N. Bulaevskii, S.V. Meshkov // Phys. Rev. B.-1991.-V.43, № 4.-P. 3728-3731.
102. Artemenko S.N. Flux vortices in layered high-T superconductors and Berezinskii-Kosterlitz-Thouless transition in low magnetic field / S.N. Artemenko and A.N. Kruglov // Physica C.-1991.-V.173, № 1.-P. 125-129.
103. Abeles B. Effect of charging energy on superconductivity in granular metal films // Phys. Rev. B.-1977.-V.15, № 5.-P. 2828-2829.
104. Ефетов К.Б. Фазовый переход в гранулированных сверхпроводниках / К.Б. Ефетов // ЖЭТФ.-1980.-Т.78, № 5.-С.2017-2032.
105. Doniach S. Quantum fluctuations in two-dimensional superconductors / S. Doniach // Phys.Rev. B.- 1981.- V.24, № 9.-P. 5063-5070.
106. Fazio R.and Schon G. Charge and vortex dynamics in arrays of tunnel junctions // Phys. Rev. B.- 1991.- V.43, № 7.- P.5307-5320.
107. Ophelia K. S. Sharp Magnetoabsorption Resonances in the Vortex State of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ / K. S. Ophelia, N. P. Tsui, Y. Ong, Y. Matsuda, F. Yan, and J. B. Peterson. // Phys.Rev.Lett.- 1994.-V.73, № 5.-P.724-727.
108. Matsuda Y. Collective Josephson Plasma Resonance in the Vortex State of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ / Y. Matsuda, M. B. Gaifullin, and K. Kumagai, K. Kadowaki and T. Mochiku // Phys.Rev.Lett.-1995.-V.75, № 24.- P.4512 –4515.
109. Ophelia K. S. Excitation of Josephson Plasma Mode in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ in an Oblique Field / K. S. Ophelia, N. P. Tsui, and Y. Ong, J. B. Peterson // Phys. Rev. Lett.- 1996.-V.76, №5.- P.819-822.
110. Bulaevskii L. N. Low Frequency Magneto- optical Properties of Josephson-Coupled Superconductors / L. N. Bulaevskii, and M. P. Maley, M. Tachiki // Phys. Rev. Lett.-1995.-V.74, № 5.- P.801-804.

111. Gurevich A. Charge Effects and Josephson Plasma Resonance on Planar Defects in High-Temperature Superconductors / A. Gurevich and M. Tachiki // Phys. Rev. Lett.-1999.-V.83, № 1.- P.183-186.
112. Bukhan'ko F. N. First order phase transition in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ceramics / F. N. Bukhan'ko // Abstract Book of The International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors (Satellite conference to LT 22, 28th July- 2nd August, 1999, Stockholm, Sweden) .- P.207.
113. Bukhan'ko F. N. First order phase transition in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ Ceramics / F. N. Bukhan'ko // Program and Abstracts of The International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors (20-25 February, 2000, Houston, Texas, USA).- P.225.
114. Bukhan'ko F. N. Microwave excitation of Josephson plasma mode in vortex liquid state of YBaCuO ceramics/ F. N. Bukhan'ko //Conference Programme and Abstracts of The International Conference on Electron Transport in Mesoscopic Systems (Satellite conference to LT 22, 12-15 August, 1999,Goteborg, Sweden).- P. 162
115. Bukhan'ko F. N. Microwave excitation of Josephson plasma mode in vortex liquid state of Y-Ba-Cu-O ceramics / F. N. Bukhan'ko //Abstracts of the 44th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials (15-18 November,1999, San Jose, California, USA).- P. 353.
116. Bukhan'ko F. N. Microwave excitation of Josephson plasma mode and Swihart waves in vortex state of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ceramics / F. N. Bukhan'ko // Program and Abstracts of the 6th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors (20-25 February, 2000, Houston, Texas, USA).- P.52.
117. Bukhan'ko F. N. Quantum fluctuations of charge in superconducting nanostructures with Josephson tunnel / F. N. Bukhan'ko // Programme and Abstracts of the 18th General Conference of the Condensed Matter Division (13-17 March, 2000, Montreux, Switzerland)

118. Bukhanko F.N. Microwave excitation of Josephson plasma mode and Swihart waves in vortex state of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ceramics / F.N. Bukhanko // *Physica C-2000*. – V.341-348.-P. 1171-1172.
119. Казей З.А. Кооперативный эффект Яна-Теллера в гранатах / З.А. Казей, П. Новак, В.И. Соколов // *ЖЭТФ*.-1982.-Т.23., №.4.-С.1483-1499.
120. Кугель К.И. Суперобменное упорядочение вырожденных орбиталей и магнитная структура диэлектриков с ян-теллеровскими ионами / К.И. Кугель, Хомский Д.И. // *Письма в ЖЭТФ*.-1972.-Т.15., №.10.,-С.629-632.
121. Хомский Д.И. Кристаллическая структура и магнитные свойства веществ с орбитальным вырождением / Д.И. Хомский, К.И. Кугель // *ЖЭТФ*.-1973.-Т.64., №.10.- С.1429-1435.
122. Кугель К.И. Эффект Яна-Теллера и магнетизм : соединения переходных металлов / К.И. Кугель, Д.И. Хомский // *УФН*.-1982.-Т.136., №.4.-С. 621-664.
123. Wollan E.O. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$ / E.O. Wollan, and W.C. Koehler // *Phys. Rev.* –1955.-V.100., №.2.-P.545-563.
124. Goodenough J.H. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$ / J.H.Goodenough // *Phys. Rev.* –1955.-V.100., №.2.-P.564-572.
125. Matsumoto G. Study of $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$. II. Magnetic Properties/ G. Matsumoto // *J. Phys. Soc Jap.*-1970.-V.29.,№.3.-P.615-621.
126. Schiffer P. Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / P.Schiffer, A.P. Ramirez, W. Bao, and S.W. Cheong // *Phys. Rev. Lett.*-1995.-V.75., №.18.-P. 3336-3339.
127. Urushibara A. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura // *Phys. Rev. B*.-1995.-V.51.,№20.-P.14103-14109.
128. Mitchell J.F. Structural phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: Relationship to magnetic and transport properties/ J.F. Mitchell, D.N. Argyriou, C.D. Potter, D.G.

Hinks, J.D. Jorgensen and S.D. Bader // Phys. Rev. B.-1996.-V.54.,№9.-P.6172-6183.

129. Alonso J.A. Magnetic structures of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ perovskites ($\delta = 0.11, 0.15, 0.26$) / J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais and A.Munoz // Sol. State Commun.-1997.- V.102., №1.-P.7-12.

130. Martinez J.L. Phase diagram on $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / J.L., Martinez, A. de Andres, M. Garcia-Hernandez, C. Prieto, J.M. Alonso, E. Herrerj , J. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi // JMMM.- 1999.-V.196-197.-P.520-521.

131. Zener C. Interaction between the d -Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure / C. Zener // Phys. Rev.-1951.-V.10.-P.403.

132. Anderson P.W. Considerations on Double Exchange / P.W. Anderson and H. Hasegava // Phys. Rev.-1955.-V.100. - P.675.

133. De Gennes P.G. Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals / P.G. De Gennes // Phys. Rev.-1960.- V.118, №1. - P.141-151.

134. Millis A.J. Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / A.J. Millis, P.B. Littlewood, and B.I. Shraiman // Phys. Rev. Lett.-1995. - V.74. - P.5144 - 5147.

135. Roder H. Lattice Effects in the Colossal-Magnetoresistance Manganites / H. Roder, J. Zang, and A.R. Bishop // Phys. Rev. Lett. - 1996.- V.76.- P.1356 - 1359.

136. Yamada Y. Polaron Ordering in Low-Doping $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / Y. Yamada, O. Hino, S. Nohdo, R. Kanao., T. Inami, S. Katano // Phys. Rev. Lett.-1996.-V.77.,№5.- P.904-907.

137. Van Aken Bas B. Orbital-Order-Induced Metal-Insulator Transition in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / Bas B. Van Aken, Oana D. Jurchescu, Auke Meetsma, Y. Tomioka, Y. Tokura, and Thomas T. M. Palstra // Phys. Rev. Lett.- 2003.- V.90.- P. 066403 - 066407.

138. Radaelli P.G. Simultaneous Structural, Magnetic, and Electronic Transitions in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with $x=0,25$ and $0,50$ / P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.W.

Cheong, P.E. Schiffer, and A.P. Ramirez // Phys. Rev. Lett.-1995.-V.75., №.24.- P.4488-4491.

139. Ramirez A.P. Thermodynamic and Electron Diffraction Signatures of Charge and Spin Ordering in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / A.P. Ramirez, P. Schiffer, S.W. Cheong, C.H. Chen, W. Bao, T.T.M. Palstra, P.L. Gammel, Bishop D.J., and B. Zegarski // Phys. Rev. Lett.-1996.-V.76., №.17.-P.3188-3191.

140. Chen C.H. Commensurate to Incommensurate Charge Ordering and Its Real-Space Images in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ / C.H. Chen and S.W. Cheong // Phys. Rev. Lett.-1996.-V.76., №.21.-P.4042-4045.

141. Radaelli P.G. Charge, orbital, and magnetic ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ / P.G. Radaelli, D.E. Cox, M. Marezio, S.W. Cheong // Phys. Rev. B.-1997.-V.55., №.5.- P.3015-3023.

142. Endoh Y. Transition between Two Ferromagnetic States Driven by Orbital Ordering in $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ / Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, S. Okamoto, Y. Murakami, A. Nishizawa, T. Fukuda, H. Kimura, H. Nojiri, K. Kaneko, and S. Maekawa // Phys. Rev. Lett.- 1999.- V.82.,№71.- P.4328-4331.

143. Mizokawa T. Unrestricted Hartree-Fock study of transition-metal oxides: Spin and orbital ordering in perovskite-type lattice / T. Mizokawa and A. Fujimori // Phys. Rev. B.-1995.-V.51.,№18.-P.12880-12883.

144. Uhlenbruck S. Interplay between Charge Order, Magnetism, and Structure in $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ / S. Uhlenbruck, R. Teipen, R. Klingeler, B. Buchner, O. Friedt, M. Hocker, H. Kierspel, T. Niemoller, I. Pinsard, A. Revcolevschi, and R. Gross // Phys. Rev. Lett.-1999.- V.82.,№ 1.- P.185-188.

145. Dai P. Short-Range Polaron Correlations in the Ferromagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / P. Dai, J.A. Fernandez-Baca, N. Wakabayashi, E.W. Plummer, Y. Tomioka, and Y. Tokura // Phys. Rev. Lett. -2000.- V.85.- P.2553-2556.

146. Буханько Ф.Н. Влияние локальных деформаций кристаллической решетки на магнетизм допированных $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 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.

147. Буханько Ф.Н. Влияние деформаций кристаллической решётки $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}$) манганитов на структурные, электронные и магнитные фазовые превращения /Ф.Н. Буханько// Тезисы докладов на 11-ой Международной конференции Высокие давления-2010, Фундаментальные и прикладные аспекты, НР 2010, (26 -30 сентября, 2010, Судак, Украина).- С. 31.
148. Буханько Ф.Н. Фазовые превращения в $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq y \leq 1$) манганитах / Ф.Н. Буханько // Физика и техника высоких давлений .- 2012.- Т. 22, № 3.- С. 134-165.
149. Буханько Ф.Н. Фазовые превращения в манганитах $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, индуцированные искажениями кристаллической решётки / Ф.Н. Буханько // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2013.- Т.143, №4.- С.681-694.
150. Radaelli P.G. Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.25, 0.30$) / P.G. Radaelli and G. Iannone, M. Marezio, H.Y. Hwang and S-W. Cheong, J.D. Jorgensen and D.N. Argyriou // Phys. Rev. B . – 1997.- V. 56, № 13.- P. 8265-8276.
151. Prado F. Evolution of the Highly Distorted Orthorhombic Structure and the magnetic Order in $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ Perovskite / F. Prado, R.D. Sanchez, A. Caneiro, M.T. Causa, and M. Tovar // J. Solid State Chem.. – 1999.- V.146.- P.418 -427.
152. Chuang Y.D. Fermi Surface Nesting and Nanoscale Fluctuating Charge/Orbital Ordering in Colossal Magnetoresistive Oxides / Y.D. Chuang, A.D. Gromko, D.S. Dessau, T. Kimura, Y. Tokura // Science.- 2001.- V. 292. -P. 1509-1512.
153. Saniz R. Orbital mixing and nesting in the bilayer manganites $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ / R. Saniz, M.R. Norman, and A.J. Freeman, // Phys. Rev. Lett.- 2008. –V.101, - P. 236402-236405.
154. Sun Z. Quasiparticlelike Peaks, Kinks, and Electron-Phonon Coupling at the $(\pi, 0)$ Regions in the CMR Oxide $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ / Z. Sun, Y.-D. Chuang, A.V. Fedorov et al // Phys. Rev. Lett.- 2006.- V. 97. -P. 056401-056404.

155. Mannela N. Polaron coherence condensation as the mechanism for colossal magnetoresistance in layered manganites / N. Mannela, W.L. Yang, K. Tanaka et al., // *Phys. Rev. B.*- 2007.- V. 76. -P. 233102.
156. de Jong S. Quasiparticles and anomalous temperature dependence of the low-lying states in the colossal magnetoresistant oxide $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.36$) from angle-resolved photoemission / S. de Jong, Y. Huang, I. Santoso et al., // *Phys. Rev. B.*-2007.-V. 76. - P. 235117().
157. Sun Z. A local metallic state in globally insulating $\text{La}_{1.24}\text{Sr}_{1.76}\text{Mn}_2\text{O}_7$ well above the metal-insulator transition / Z. Sun, J.F. Douglas, A.V. Fedorov et al. // *Nature Physics.* – 2007. – V. 3. – P. 248.
158. Sun Z. Electronic structure of the metallic ground state of $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ for $x \approx 0.59$ and comparison with $x = 0.36, 0.38$ compounds as revealed by angle-resolved photoemission / Z. Sun, J.F. Douglas, Q. Wang et al., // *Phys. Rev. B.*- 2008.- V. 78. -P. 075101.
159. Cuk T. A review of electron-phonon coupling seen in the high- T_c superconductors by angle-resolved photoemission studies / T. Cuk, D.H. Lu, X.J. Zhou et al. // *phys. stat. sol. (b)* . – 2005. – V. 242. – P. 11-29.
160. Salafranca J. Electron-lattice coupling and partial nesting as the origin of Fermi-Arcs in manganites / J. Salafranca, G. Alvarez, and E. Dagotto // *Phys. Rev. B.*-2009.- V. 80, -P.155133-155147.
161. Goodenough John B. Rare earth - manganese perovskites./ John B. Goodenough // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.*- 2003.-V. 33.- P. 249-351.
162. Tokura Y. Critical features of colossal magnetoresistive manganites / Y. Tokura // *Rep. Prog. Phys.*.- 2006.- V. 69.- P. 797-851.
163. Zhao Guo-meng. Electrical Transport in the Ferromagnetic State of Manganites: Small-Polaron Metallic Conduction at Low Temperatures / Guo-meng Zhao, V. Smolyaninova, W. Prellier, and H. Keller // *Phys. Rev. Lett.*- 2000.-V. 84. -P. 6086-6089.

164. Alexandrov A.S. Evidence for polaronic Fermi liquid in manganites / A.S. Alexandrov, Guo-meng Zhao, H. Keller et al. // Phys. Rev. B.- 2001.- V. 64.- P.140404.
165. Kimura T. Distorted perovskite with e_g^1 configuration as a frustrated spin system / T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K.T. Takahashi, K. Ishizaka, and Y. Tokura // Phys.Rev. B.- 2003.-V.68.- P. 060403.
166. Goto T. Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites / T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez, and Y. Tokura // Phys. Rev. Lett.- 2004.- V.92. - P.257201-257204.
167. Kajimoto R. Magnetic structure of $TbMnO_3$ by neutron diffraction / R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Shintani, T. Kimura, and Y. Tokura. // Phys.Rev. B.- 2004.-V. 70. - P. 012401.
168. Arima T. Magnetic-field-induced transition in the lattice modulation of colossal magnetoelectric $GdMnO_3$ and $TbMnO_3$ compounds / T. Arima, T. Goto, Y. Yamasaki, S. Miyasaka, K. Ishii, M. Tsubota, T. Inami, Y. Murakami, and Y. Tokura // Phys.Rev. B.- 2005.- V.72.- P. 100102 (R).
169. Goto T. Anticorrelation between ferromagnetism and ferroelectricity in perovskite manganites / T. Goto, Y. Yamasaki, H. Watanabe, T. Kimura, and Y. Tokura // Phys. Rev. B.- 2005.-V. 72.- P. 220403.
170. Kenzelmann M. Magnetic Inversion Symmetry Breaking and Ferroelectricity in $TbMnO_3$ / M. Kenzelmann, A.B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S.B. Kim, C.L. Zhang, S.-W. Cheong, O.P. Vajk, and J.W. Lynn // Phys. Rev. Lett.- 2005.-V. 95. - P. 087206-087209.
171. Kajimoto R. Unconventional Ferroelectric Transition in the Multiferroic Compound $TbMnO_3$ Revealed by the Absence of an Anomaly in c - Polarized Phonon Dispersion / R. Kajimoto, H. Sagayama, K. Sasai, T. Fukuda, S. Tsutsui, T. Arima, K. Hirota, Y. Mitsui, H. Yoshizawa, A.Q.R. Baron, Y. Yamasaki, and Y. Tokura // Phys. Rev. Lett.- 2009.- V. 102. - P.247602-247605.

172. Буханько Ф.Н. Модулированные квазидвумерные антиферромагнитные структуры в манганитах $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ / Ф.Н. Буханько // Физика твёрдого тела. – 2014.- Т.56, № 3.- С. 463-475.
173. Dyakonov V. Structural and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) / 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 –1 - 024418 –12.
174. Dyakonov V. Lattice distortion effect on structure and spin ordering of Mn ions in $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_3$ 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, and T. Jaworska-Golab // Phys. Rev. B.- 2008.-V. 77.-P.-214428-1-214428-12.
175. Bak Per. Ising model with solitons, phasons, and "the devil's staircase" / Per Bak, J. von Boehm // Phys. Rev. B.- 1980.-V. 21. - P. 5297-5308.
176. Ю.А. Изюмов. Дифракция нейтронов на длинно-периодических структурах / Энергоатомиздат, М. (1987). 199 с.
177. Bartholin H. Magnetic Properties of CeSb / H. Bartholin, D. Florence, W. Tcheng-si, O. Vogt // Phys. Stat. Sol. (a).- 1975.-V. 29. - P. 275-279.
178. Rossat-Mignod R. Phase diagram and magnetic structures of CeSb / R. Rossat-Mignod, P. Burlet, and J. Villain, H. Bartholin, Wang Tcheng-Si, and D. Florence, O. Vogt // Phys. Rev. B.- 1977.-V. 16,- P. 440-461 .
179. De Gennes P.-G., Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals / P.-G. De Gennes // Phys. Rev. -1960.- V.118. №1.- P.141-151.
180. Hotta T. / T. Hotta, M. Moragheby, A. Feiguin, A. Moreo, S. Yunoki, and E. Dagotto // Phys. Rev. Lett.- 2003.-V. 90. - P.247203-247206.
181. Salafranca T. Phase diagram and incommensurate phases in undoped manganites / T. Salafranca and L. Brey // Phys. Rev. B. -2006. – V.73. - P. 024422.

182. С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
183. Fisher Michael E. Spin Flop, Supersolids, and Bicritical and Tetracritical Points / Michael E. Fisher and David R. Nelson, // Phys. Rev. Lett.- 1974.- V. 32, - P.1350-1353.
184. Kosterlitz J.M. Bicritical and tetracritical points in anisotropic antiferromagnetic systems / J.M. Kosterlitz, David R. Nelson, and Michael E. Fisher // Phys.Rev. B. - 1976. -V. 13, - P. 412-432.
185. Landau D.P. Phase diagrams and critical behavior of a two-dimensional anisotropic Heisenberg antiferromagnet / D.P. Landau, K. Binder // Phys.Rev. B.- 1981. - V. 24. -P. 1391-1403.
186. Holtschneider M. Two-dimensional anisotropic Heisenberg antiferromagnet in a magnet field / M. Holtschneider, W. Selke, and R. Leidl // Phys. Rev. B.- 2005.- V. 72.- P. 064443.
187. Zhou C. Hidden zero-temperature bicritical point in the two-dimensional anisotropic Heisenberg model: Monte Carlo simulations and proper finite-size scaling / C. Zhou, D.P. Landau, and T.C. Schulthess, // Phys. Rev. B.- 2006. -V. 74. - P. 064407.
188. Pelissetto Andrea. Multicritical behavior of two-dimensional anisotropic antiferromagnets in a magnetic field / Andrea Pelissetto and Ettore Vicari // Phys. Rev. B. - 2007.- V. 76. - P. 024436.
189. Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. Физматлит, М. (2007). 631 с.
190. Noda Y. Quantum Phase Transitions to Charge-Ordered and Wigner-Crystal States under the Interplay of Lattice Commensurability and Long-Range Coulomb Interactions / Y. Noda and M. Imada // Phys. Rev. Lett.-2002.-V. 89, № 17.-P. 176803-1- 176803-4.
191. Morita M. Nonmagnetic Insulating States near the Mott Transitions on Lattices with Geometrical Frustration and Implications for k -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ / M. Morita, S. Watanabe and M. Imada // J. Phys. Soc. Jpn.- 2002.-V. 71.- P. 2109 – 2112.

192. Imada Masatoshi. Universality classes of metal-insulator transitions in strongly correlated electron systems and mechanism of high-temperature superconductivity / Masatoshi Imada // *Phys. Rev. B.*- 2005.-V.72.- P. 075113-1 -. 075113-1 8.
193. Brink J. Charge and Orbital Order in Half-Doped Manganites / J. Brink, G. Khaliullin, D. Khomskii // *Phys. Rev. Lett.*- 1999. – V. 83.- P. 5118 – 5121.
194. Park J. Magnetic ordering and spin-liquid state of YMnO_3 / J. Park, J.-G. Park, G.S. Jeon, H.-Y. Choi, C. Lee, W. Jo, R. Bewley, K.A. Mc Ewen and T.G. Perring // *Phys. Rev. B.* – 2003.- V. 68. – P. 104426.
195. Буханько Ф.Н. Фазовые превращения в манганитах $\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, индуцированные искажениями кристаллической решётки / Ф.Н. Буханько // *ЖЭТФ.*- 2013.- Т.143, №3.- С.681-694.
196. Буханько Ф.Н. Модулированные квазидвумерные антиферромагнитные структуры в манганитах $\text{La}_{1-y}\text{Nd}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ / Ф.Н. Буханько // *ФТТ.*- 2014.- Т.56, №3.-С.463-475.
197. Prado F. Evolution of the Highly Distorted Orthorhombic Structure and the magnetic Order in $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ Perovskite / F. Prado, R.D. Sanchez, A. Caneiro, M.T. Causa, and M. Tovar // *J. Solid State Chem.*. – 1999.- V.146.- P.418 -427.
198. Topfer J. $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ Revisited / J. Topfer and J.B. Goodenough // *J. Solid State Chem.* – 1997. – V. 130. – P. 117.
199. Буханько Ф.Н. Флуктуации параметров порядка в $R_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ манганитах вблизи фазового перехода металл-диэлектрик / Ф.Н. Буханько, А.Ф. Буханько // *ФТТ.*- 2013. - Т.55, №6.- С. 1093-1102.
200. Hotta T. Unveiling New Magnetic Phases of Undoped and Doped Manganites / T. Hotta, M. Moraghebi, A. Feiguin, A. Moreo, S. Yunoki, and E. Dagotto // *Phys. Rev. Lett.*- 2003.- V. 90. – P. 247203-1- 247203-4.
201. Aliaga H. Theoretical study of half-doped models for manganites : Fragility of CE phase with disorder, two types of colossal magnetoresistance, and charge-ordered states for elctron-doped materials/ H. Aliaga, D. Magnoux, A. Moreo, D. Poilblank, S. Yunoki, and E. Dagotto // *Phys. Rev. B.*- 2003.- V. 68.- P. 104405-1-104405-14.

202. Watanabe K. Quantum spin-liquid behavior in the spin-1/2 random Heisenberg antiferromagnet on the triangular lattice / K. Watanabe, H. Kawamura, H. Nakano, T. Sakai // J. Phys. Soc. Jpn.- 2014. – V.83. – P. 034714.
203. Balents Leon. Spin liquids in frustrated magnets / Leon Balents // Nature. – 2010. – V. 464. – P. 199.
204. Dutton S.E. Quantum Spin Liquid in Frustrated One-Dimensional LiCuSbO_4 / S.E. Dutton, M. Kumar, M. Mourigal, Z.G. Soos, J.-J. Wen, C.L. Broholm, N.H. Andersen, Q. Huang, M. Zbiri, R. Toft-Petersen, and R.J. Cava // Phys. Rev. Lett.- 2012.-V. 108.- P. 187206 - 187209.
205. Ye F. Electronically smecticlike liquid-crystal phase in a nearly half-doped manganite / F. Ye, J. A. Fernandez-Baca, P. Dai, J.W. Lynn, H. Kawano-Furukawa, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, and Y. Tokura // Phys. Rev. B,- 2005.-V. 72.- P. 212404.
206. Lynn J.W. Order and dynamics of intrinsic nanoscale inhomogeneities in manganites / J.W. Lynn, D.N. Argyriou, Y. Ren, Y. Chen, Y.M. Mukovskii, and D.A. Shulyatev // Phys. Rev. B.- 2007.-V. 76.- P. 014437.
207. Efremov D.V. Orbital ordering in manganites in the band approach / D.V. Efremov and D.I. Khomskii // Phys. Rev. B.- 2005.- V.72.- P. 012402.
208. Hensel J.C. The Electron-Hole Liquid in Semiconductors : Experimental Aspects / J.C. Hensel, T.G. Phillips, G.A. Thomas // Solid State Physics.- 1978.- V.32.- P. 87-314.
209. Буханько Ф.Н. Конденсация электрон-дырочной жидкости в самодопированных $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ манганитах с некогерентными ян-теллеровскими искажениями кристаллической решётки /Ф.Н. Буханько, В.И. Каменев, В.П.Дьяконов , С.В. Васильев,З.Ф. Кравченко, А.С. Чёрный, Е.Н. Хацько, А.И. Рыкова // Сборник трудов XII Международного симпозиума " Порядок, беспорядок и свойства оксидов " (17-22 сентября 2009 г., г. Ростов-на Дону-п. Лоо, Россия).- С. 127 – 130.
210. Bukhanko F.N. Low-temperature phase separation of excitonic gas and strong-bound electron-hole liquid in self-doped manganites / F.N. Bukhanko // Abstract

Book of The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, SCES 2010, (June 27 – July 2, 2010 Santa Fe, USA).

211. Bukhanko F.N. Condensation of electron-hole liquid in doped manganites / F.N. Bukhanko // Abstract Book of The 9th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano Materials, EXCON' 10, (11 – 16 July, 2010, Brisbane, USA).

212. F.N. Bukhanko, Experimental evidences of Fermi surface nesting in self-doped manganites/ Abstract Book of The 2nd Interational Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications, ISAMMA10, (12 – 16 July, 2010, Sendai, Japan).

213. Буханько Ф.Н. Сосуществование спиновой и электронно-дырочной квантовых жидкостей в фрустрированных манганитах $\text{La}_{1-y}\text{Sm}_y\text{MnO}_{3+\delta}$. / Ф.Н. Буханько, А.Ф.. Буханько // ФТТ.- 2015.- Т.57, №6. - С.1098 - 1111.

214. Келдыш Л.В. Электронно-дырочные капли в полупроводниках / Л.В. Келдыш // УФН.- 1970.-Т.100. – С. 514-517.

215. Beni G. Electron-Hole Liquids in Polar Semiconductors / G. Beni and T.M. Rice // Phys. Rev. Lett.- 1976.- V. 37.- P. 874-877.

216. Hardy V. Observation of spontaneous magnetization jumps in manganites / V. Hardy, , A. Maignan, S. Hebert , C. Yaicle, C. Martin, M. Hervieu, M.R. Lees , G. Rowlands, D. Mc K.. Paul, and B. Raveau // Phys.Rev. B.- 2003.-V. 68. - P. 220402.

217. Тодрис Б.М. Особенности P - T - H диаграммы твердого раствора $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ / Б.М. Тодрис, Е.А. Дворников, Ф.Н. Буханько, В.И. Вальков // Физика низких температур. – 2009.-Т.54, № 2. – С. 998 – 1003.

218. Bukhanko F.N. Irreversible Phase Transition in $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ Ceramics Induced by Strong External Magnetic Field / F.N. Bukhanko // Abstract Book of The 55th Magnetism and Magnetic Materials Conference, MMM 2010 (14 – 18 November, 2010, Atlanta, USA).

219. Bukhanko F.N., Short-range charge and orbital correlations in paramagnetic phase of almost half-doped $(\text{Sm}_{0,5}\text{Gd}_{0,5})_{0,55}\text{Sr}_{0,45}\text{MnO}_3$ manganite / F.N. Bukhanko //

Abstract Book of The 20th Soft Magnetic Materials Conference 2011, SMM-20, (September 18-22, 2011, Kos island, Greece).- S01-P0501.

220. Bukhanko F. N. Metamagnetic Phase Transitions in $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ Ceramics / F.N. Bukhanko // Physics Research International Journal, vol. 2012, Article ID 632016, 7 pages, 2012.

221. Буханько Ф.Н. Метамагнитные фазовые переходы в $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ -керамике, индуцированные статическими и импульсными полями / Ф.Н. Буханько. // Физика твёрдого тела. – 2012.- Т. 54, № 6. – С. 1128 – 1135.

222. Tomioka Y. Critical control of competition between metallic ferromagnetism and charge/orbital correlation in single crystals of perovskite manganites / Y. Tomioka, Y. Okimoto, J.H. Jung, R. Kumai, and Y. Tokura // Phys. Rev. B.- 2003. -V. 68. - P. 094417.

223. Kalinov A.V. Possible spin-glass state in SmSr-manganites as the origin of the magnetization jumps / A.V. Kalinov, L.M. Fisher, I.F. Voloshin, N.A. Babushkina, D.I. Khomskii and T.T.M. Palstra // J. Magn. Magn. Mater. – 2006.-V.300.- P. 399.

224. Rana D.S. Field-induced abrupt change in magnetization of the manganite compounds $(\text{LaR})_{0.45}(\text{CaSr})_{0.55}\text{MnO}_3$ (R=Eu and Tb) / D.S. Rana, D.G. Kuberkar and S.K. Malic // Phys. Rev. B.- 2006.-V.73. -P. 064407 .

225. Rana D.S. Magnetic avalanchelike behavior in the disordered manganite $(\text{Eu}_{0.4}\text{La}_{0.1})(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.1})\text{MnO}_3$ / D.S. Rana and S.K. Malic // Phys. Rev. B.- 2006.-V.74, -P. 052407.

226. Yu Li. Metamagnetic phase transitions in perovskite manganites / Yu Li, Jipeng Miao, Yu Sui , Q. Cheng, W. Zhang, X. Wang, W. Su, // J. Alloys and Comp.- 2008.-V. 458.- P. 11.

227. Kalinov A.V. Correlation of phase diagrams and spontaneous magnetization jumps in low-bandwidth manganites / A.V. Kalinov, L.M. Fisher, I.F. Voloshin, N.A. Babushkina, C. Martin and A. Mfignan, // J. Phys. –2009.- V.150. - P. 042081.

228. Tokura Y. Critical features of colossal magnetoresistive manganites / Y. Tokura // *Rep. Prog. Phys.* – 2006. - V. 69.- P.797-851.
229. Murakami S. Colossal Magnetoresistance in Manganites as a Multicritical Phenomenon / S. Murakami and N. Nagaosa // *Phys. Rev. Lett.*, - 2003.- V.90. - P. 197201-197204.
230. Motome Y. Competing Orders and Disorder-Induced Insulator to Metal Transition in Manganites / Y. Motome, N. Furukawa, and N. Nagaosa, // *Phys. Rev. Lett.* - 2003.-V.91. - P. 167204-167207.
231. Буханько Ф.Н. Бикритическое поведение фазовых превращений в $R_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ манганитах вблизи перехода металл-диэлектрик, обусловленное деформациями решётки / Ф.Н. Буханько // Тезисы докладов на 11-ой Международной конференции Высокие давления-2010, Фундаментальные и прикладные аспекты, НР2010, (26 -30 сентября,2010,Судак,Украина).- С. 30.
232. Буханько Ф.Н. Флуктуации параметров порядка в $R_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ манганитах вблизи фазового перехода металл-диэлектрик / Ф.Н. Буханько, А.Ф. Буханько // *ФТТ.*- 2013.-Т.55, №6.- С. 1093-1102.
233. Griffiths R.B. Nonanalytic behavior above the critical point in a random Ising ferromagnet / R.B. Griffiths, // *Phys. Rev. Lett.*, -1969. - V. 23, № 1. - P. 17 -19.
234. Salamon M.B. Colossal Magnetoresistance is a Griffiths Singularity / M.B. Salamon and P. Lin, S.H. Chun // *Phys. Rev. Lett.* -2002.-V.88, № 19. -P.197203-1. - 197203-4.
235. Magen C. Observation of a Griffiths-like Phase in the Magnetocaloric Compound $Tb_5Si_2Ge_2$ / C. Magen, P.A. Algarabel, L. Morellon *et al.*, // *Phys. Rev. Lett.*,- V. 96, -P.167201-1 - 167201-4 (2006).
236. Burgy J. Relevance of Cooperative Lattice Effects and Stress Fields in Phase-Separation Theories for CMR Manganites / J. Burgy, A. Moreo, and E. Dagotto // *Phys. Rev. Lett.* -2004.- V. 92, № 9, -P. 097202-1 - 097202-4.
237. Vojta Thomas. Quantum Griffiths effects in itinerant Heisenberg magnets / Thomas Vojta, Jorg Schmalian // *Phys. Rev. B.*-2005.-V. 72. - P.045438.

238. Zvyagin A.A. Quantum phase transitions in low-dimensional quantum spin systems with incommensurate magnetic structures / A.A. Zvyagin // *Phys. Rev. B.*- 2005.- V.72.- P. 064419.
239. Sandvik Anders W. Quantum Criticality and Percolation in Dimer-Diluted Two-Dimensional Antiferromagnets / Anders W. Sandvik // *Phys. Rev. Lett.*- 2006.-V. 96. - P. 207201-207204.
240. Мотт Н., Дэвис Э.. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.:Мир, 1982, т. 2. 290 с.
241. Соломон. Аморфные полупроводники, М.: Мир, 1979.- 238 с.
242. Brodsky M. H. Electron Spin Resonance in Amorphous Silicon, Germanium, and Silicon Carbide / M. H. Brodsky and R. S. Title // *Phys. Rev. Lett.*- 1969.- V.23, № 11.-P.581-584.
243. Agarwal S. C. Nature of Localized States in Amorphous Semiconductors—A Study by Electron Spin Resonance / S. C. Agarwal // *Phys. Rev. B.*-1973.-V.7.-№ 2.- P. 685.
244. 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.
245. Литовченко В.Г. Основы физики полупроводниковых слоистых систем.- Киев, 1980.-282с.
246. Phillips J.C. Structure of Amorphous $(\text{Ge},\text{Si})_{1-x}\text{Y}_x$ Alloys / J.C. Phillips // *Phys. Rev. Lett.* -1979.- V. 42, №17.- P. 1151-1154.
247. Phillips J.C. Submicrostructural clusters and doping of amorphous silicon / J.C. Phillips // *J. Appl. Phys.* -1986.- V. 59, № 2.- P. 383.
248. Spear W.E. Substitutional doping of amorphous silicon / W.E. Spear, P.G. Le Comber // *Sol. St. Commun.*- 1975. – V. 17.- P. 1193.
249. Stutzmann M. Electron spin resonance of doped glow-discharge amorphous germanium / M. Stutzmann, J. Stuke, H. Dersch // *Phys. St. Sol. (b).*- 1983.-V. 115, № 1. -P. 141-151.

250. Stutzmann M. Temperature Dependence of ESR Spectra of Doped Amorphous Germanium / M. Stutzmann, J. Stuke // *Phys. St. Sol. (b)*.- 1983. – V. 120, N 1. -P. 225-234.
251. Hudgens S. J. Low-temperature magnetic properties of amorphous germanium and silicon / S. J. Hudgens // *Phys. Rev. B*.- 1976. – V.14, №4. - P. 1547—1556.
252. Хохлов А. Ф., Павлов П. В. Ферромагнетизм кремния, обусловленный радиационными дефектами / А. Ф.Хохлов, П. В. Павлов // *Письма в ЖЭТФ*.- 1976. - Т. 24, № 4. - С. 238-240.
253. Буханько Ф.Н. Ферромагнитное упорядочение спинов оборванных связей в аморфном германии / Ф.Н. Буханько // *ФТТ*.- 1988.- Т.30, № 9.- С.2854-2856.
254. Браташевский Ю.А. Приспособление для температурных исследований спектров электронного парамагнитного резонанса / Ю.А. Браташевский, Ф.Н. Буханько, О.З. Шапиро // *ПТЭ*.- 1974.- № 1.- С. 241.
255. Geschwind S. Narrowing Effect of Dipole Forces on Inhomogeneously Broadened Lines / S. Geschwind, A. M. Clogston// *Phys. Rev. B*. – 1957. – V.108, N 1.- P. 49-53.
256. Гуревич А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973. 591 с.
257. White R. L. Multiple Ferromagnetic Resonance in Ferrite Spheres / R. L. White, I. H. Solt // *Phys. Rev. B*. – 1956. - V. 104, № 1. - P. 56—62.
258. Hasegawa S. Connection between ESR and electrical conduction in amorphous Si films / S. Hasegawa, S. Yazaki, and T. Shimizu // *Solid State Commun.*- 1997.- V. 23. – P. 41.
259. Hasegawa S. Ferromagnetic interaction between spins in amorphous Si-Ge films / S. Hasegawa, S. Yazaki, and T. Shimizu // *Solid State Commun.*- 1997.- V. 23.- P. 901.
260. Dumas J. Analysis of the intensity of the ESR line in amorphous Si-Ge films / J. Dumas // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1979. – V. 86. - K75.
261. Khokhlov A.F. Dependence of Magnetic Ordering Temperature in Amorphous Semiconductors on Paramagnetic Centre Concentration/A.F. Khokhlov, A.I. Mashin,

A.M. Satanin, Phys. St. Sol. (b). – 1981. – V.105. – P.129.

262. Хохлов А.Ф. О роли неона в образовании магнитно-упорядоченных слоев в кремнии при сверхбольших дозах облучения / А.Ф. Хохлов, А.А. Ежевский, А.И. Машин, Д.А. Хохлов // ФТП. – 1995. – Т. 29. – С. 2113.

263. Dubroca T. Quasiferromagnetism in semiconductors / T. Dubroca, J. Hack, R.E. Hummel, and A. Angerhofer // Appl. Phys. Lett.- 2006. – V. 88. – P. 182504.

264. Адашкевич С.В. Локальное магнитное упорядочение в кремнии, имплантированном высокоэнергетичными ионами / С.В. Адашкевич, Н.М. Лапчук, В.Ф. Стельмах, Г.Г. Федорук, Е.Н. Шумся // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т.84. – С. 642.

265. Макарова Т.Л. Магнитные свойства углеродных структур / Т.Л. Макарова // ФТП. – 2004. – Т.38. – С. 641.