НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МАТЕРИАЛОВ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ ФГБОУ ВО «МИРЭА – РОССИЙСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Матасов Антон Владимирович

ЭФФЕКТ ПОРОГОВОГО ПО ЭЛЕКТРИЧЕСКОМУ ПОЛЮ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ИЗ ВЫСОКООМНОГО В НИЗКООМНОЕ СОСТОЯНИЕ В ОБРАЗЦАХ $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ СО СТРУКТУРОЙ ДЕЛАФОССИТА

Специальность 1.3.11 – Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор

Буш А.А.

Москва 2025

Оглавление

Введение 4
Раздел 1. Обзор литературы 10
1.1 Прозрачные проводящие оксиды 10
1.2 Кристаллическая структура делафоссита 11
1.2.1 Структурные параметры $CuCrO_2$ 15
1.3 Полупроводниковые свойства $CuCrO_2$ 16
1.3.1 Зонная структура $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ 17
1.3.2. Оптические свойства $CuCrO_2$ 20
1.3.3. Образование собственных дефектов $CuCrO_2$ 21
1.3.3.1 Стехиометрия $Cu_{1-x}Cr_{1-y}O_{2+z}$ 25
1.3.4 Особенности электропроводимости $CuCrO_2$ 27
1.4 Особенности диэлектрических свойств $CuCrO_2$ 31
1.5 Другие свойства $CuCrO_2$ 37
1.6 Свойства твердых растворов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ 38
1.7 Выводы из литературного обзора, постановка целей и задач исследований 39
Раздел 2. Методы получения и изучения образцов 42
2.1. Получение керамических и монокристаллических образцов 42
2.2. Рентгенофазовый анализ 44
2.3. Рентгеноструктурный анализ 45
2.4. Сканирующая электронная микроскопия 46
2.5. Оже-электронная спектроскопия 46
2.6. Термогравиметрический анализ 46
2.7. Мёссбауэровская спектроскопия 47
2.8. Диэлектрические измерения 47
2.9. Измерения электросопротивления на постоянном токе 48
Раздел 3. Обнаружение эффекта порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние в керамических образцах фазы 3R-$CuCrO_2$ 50
3.1. Введение 50

3.2. Синтез керамических образцов $CuCrO_2$ 51
3.3. Рентгенофазовый анализ 51
3.4. Термогравиметрический анализ 52
3.5. Мёссбауэрская спектроскопия 54
3.6. Диэлектрические свойства 56
3.7. Измерения электросопротивления на постоянном токе 58
3.8 Обоснование выбора поляронного механизма проводимости для качественного объяснения особенностей свойств керамики $CuCrO_2$ 65
3.8. Заключение к разделу 3 72
Раздел 4. Синтез керамических образцов 3R-$CuCr_{1-x}Al_xO_2$, определение их кристаллической структуры, микроструктуры, электропроводящих свойств 74
4.1. Введение 74
4.2. Синтез образцов 74
4.3. Рентгенофазовый анализ 75
4.4. Сканирующая электронная микроскопия 77
4.5. Измерение электросопротивления на постоянном токе 81
4.6. Заключение к разделу 4 86
Раздел 5. Рост кристаллов 3R-$CuCrO_2$, определение их кристаллической структуры, диэлектрических и электропроводящих свойств 88
5.1. Введение 88
5.2. Синтез образцов 89
5.3. Рентгенофазовый анализ 89
5.4. Рентгеноструктурный анализ 91
5.5. Оже-электронная спектроскопия 93
5.6. Диэлектрические свойства 95
5.7. Измерение электросопротивления на постоянном токе 96
5.8. Заключение к разделу 5 99
Основные результаты и выводы 101
Список цитируемой литературы 103

Введение

Актуальность темы исследования:

Фаза со структурой делафоссита $CuCrO_2$ обладает весьма интересными с научной и прикладной точек зрения свойствами (полупроводниковыми, каталитическими, фото-, магнито-, термоэлектрическими и др.), поэтому она интенсивно исследуется последние десятилетия [1–161]. Одним из наиболее перспективных направлений возможных применений этой фазы является использование ее для создания прозрачного проводящего оксида с проводимостью *p*-типа [1–8]. Прозрачные проводящие оксиды (ППО) представляют особой класс материалов, для которых одновременно характерны высокие значения электропроводности и прозрачности в видимом диапазоне. На рынке прозрачной электроники в качестве таких материалов доминируют полупроводники *n*-типа In_2O_3, ZnO, SnO_2 и т. п. Они используются в качестве электродов для фотоэлектрических элементов, активного слоя прозрачных тонкопленочных транзисторов, УФ-светодиодов, газовых датчиков и других прозрачных электронных устройств [6, 9–12]. Несмотря на достаточное наличие коммерчески успешных фаз ППО *n*-типа, подходящий аналог с проводимостью *p*-типа, необходимый для создания *p–n*-переходов, на данный момент отсутствует [6, 9]. Разработка таких материалов позволила бы создавать приборы прозрачной электроники нового поколения, способствуя изготовлению полностью прозрачных активных устройств, основанных на *p–n*-переходах, комплементарных транзисторах [10–12]. Было исследовано большое количество материалов в качестве возможных ППО p-типа [7, 13–42], однако они демонстрируют либо низкую проводимость, либо низкую прозрачность. Одним из наиболее перспективных соединений для применения в качестве ППО *p*-типа является фаза со структурой делафосита $CuCrO_2$ с наилучшими зарегистрированными на данный момент значениями электропроводимости 278 $См \cdot см^{-1}$ при комнатной температуре и с пропусканием 69% в видимом диапазоне [33].

Тем не менее, стоит отметить ряд важных вопросов, касающихся данных о величине запрещенной зоны [43–51], диэлектрических свойствах [52–57], нелинейности электропроводности остается слабо или совсем не изученными, приводимые в литературе данные по этим вопросам во многих случаях противоречивы. Остаются до конца не решенными вопросы, связанные с внутренними дефектами, которые определяют концентрацию основных носителей заряда, механизм электропроводности. Таким образом, актуальность исследования настоящего диссертационного исследования определяется необходимостью изучения нелинейных свойств электропроводимости, полупроводниковых и диэлектрических свойств фазы $CuCrO_2$ и твердых растворов на ее основе $CuCr_{1-x}Al_xO_2$. Такие исследования

будут способствовать развитию теоретической и прикладной электротехники, физики конденсированного состояния, раскрытию особенностей механизмов, определяющих диэлектрические и проводящие свойства рассматриваемых фаз, созданию научных основ синтеза новых материалов с заданными физическими свойствами, получению новых материалов, перспективных для применений в электронной технике.

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

Цель работы: Получение керамических и монокристаллических образцов фазы $CuCrO_2$ со структурой делафоссита, керамических образцов твердых растворов на ее основе $CuCr_{1-x}Al_xO_2$, изучение их кристаллической структуры, диэлектрических и нелинейных электрических свойств.

Задачи работы:

– определение режимов синтеза, получение керамических и монокристаллических образцов $CuCrO_2$, керамических образцов твердых растворов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$, изучение термической устойчивости и фазовых переходов $CuCrO_2$ методами дериватографического анализа и мёссбауэровской спектроскопии;

– изучение особенностей атомно-кристаллической структуры монокристаллов $CuCrO_2$ методом рентгеноструктурного анализа, кристаллической структуры и микроструктуры керамических образцов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии; определение стехиометрии фаз в синтезированных образцах методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и оже-спектроскопии;

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

Объекты исследований. Объектами исследований являлись: керамические и монокристаллические образцы фазы $CuCrO_2$, керамические образцы твердых растворов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ со структурой делафоссита.

Выбор указанных фаз в качестве объектов исследований обусловлен недостаточной изученностью их полупроводниковых, диэлектрических свойств, нелинейных свойств электропроводимости, а также проявления поляронного механизма проводимости у $CuCrO_2$ и $CuAlO_2$, что делает их перспективными для создания приборов прозрачной электроники нового поколения.

Научная новизна работы:

К новым научным результатам работы относятся следующие:

1. В результате выполненного рентгеноструктурного анализа монокристаллов уточнены параметры кристаллической структуры ромбоэдрической модификации фазы $CuCrO_2$ при 293 К. Впервые определена заселенность позиций Cu, Cr, O, разностная электронная плотность. Впервые получены структурные данные для 3R-$CuCrO_2$ при T=120 К.

2. Впервые обнаружен эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние в керамических и монокристаллических образцах 3R-$CuCrO_2$. Это переключение проявляется в виде выраженных скачков электросопротивления, значительной нелинейности электропроводимости и S-образных вольт-амперных характеристик (ВАХ). Наблюдаемые особенности электропроводящих свойств впервые качественно объясняются поляронным состоянием носителей заряда в изучаемых фазах и переходом поляронов под действием температуры и внешнего электрического поля в квазисвободное состояние.

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

4. Установлено, что при высокотемпературном твердофазном синтезе керамических образцов в системе $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ образуется неограниченный ряд твердых растворов со структурой ромбоэдрического делафоссита. Получены новые данные о влиянии химического состава таких твердых растворов на их структурные и электропроводящие свойства. Установлено, что изменение состава твердых растворов не оказывает выраженного влияния на эффект переключения сопротивления.

Практическая значимость работы:

Полученные экспериментальные результаты диссертационной работы по изучению физико-химических процессов, определяющих нелинейные

свойства проводимости керамических $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ и монокристаллических образцов $CuCrO_2$ имеют научную и практическую значимость, а результаты исследования их структурных и электрофизических характеристик, позволяют получать фазы с характеристиками, которые перспективны для создания приборов прозрачной электроники нового поколения. Сравнительно низкие величины критического напряжения переключения делают полученные фазы перспективными для применений их в качестве активных элементов переключающих устройств, индуктивных элементов, управляемых электрическим полем, релаксационных генераторов и др.

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

Полученные и охарактеризованные в процессе выполнения работы керамические $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ и монокристаллические образцы $CuCrO_2$ использовались при проведении фундаментальных научных и прикладных исследований в ряде ведущих научных и научно-производственных организаций страны: РТУ МИРЭА, НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ, институте физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, физико-технологическом институте имени К.А. Валиева РАН, институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Обеспечение этих исследований подходящими образцами позволило получить ряд новых приоритетных научных результатов.

<u>Основные положения, выносимые на защиту:</u>

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

2. Керамические и монокристаллические образцы 3R-$CuCrO_2$, а также керамические образцы твердых растворов 3R-$CuCr_{1-x}Al_xO_2$ характеризуются полупроводниковым характером проводимости. При температурах $T \lesssim 200$ К проводимость осуществляется по прыжковому механизму с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи энергии Ферми, подчиняясь закону Мотта $\rho=\rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$. При температурах $T \gtrsim 200$ К

проводимость осуществляется по термоактивационному механизму и подчиняется закону Аррениуса $\rho=\rho_0\cdot\exp(E_A/k_BT)$ с энергией активации E_A=0.30(2) эВ для керамики $CuCrO_2$ и E_A=0.47(4) эВ для монокристаллов.

3. Увеличение напряженности электрического поля выше 1 кВ/см вызывает в керамических и монокристаллических образцах 3R-$CuCrO_2$, а также в керамических образцах твердых растворов 3R-$CuCr_{1-x}Al_xO_2$ пороговое по электрическому полю обратимое переключение из высокоомного в низкоомное состояние, которое проявляется в области температур 90–275 K в виде скачков электросопротивления до 6 порядков величины, а также в виде S-образных ВАХ. Особенности переключения, диэлектрических и полупроводниковых свойств качественно объясняются поляронным состоянием носителей заряда в изучаемых фазах и переходом поляронов под действием температуры и внешнего электрического поля в квазисвободное состояние с резким ростом их подвижности.

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

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

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 7 печатных работах, 3 статьи входящих в базу данных Web of Science и Scopus, и 4 прочих публикаций в рецензируемых изданиях. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора.

Обозначение направлений, постановка задач исследований и анализ полученных результатов проведены диссертантом совместно с научным

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

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти разделов, раздела, в котором изложены основные результаты и выводы, а также списка цитированной литературы в количестве 166 наименований. Общий объем диссертации составляет 118 страниц, включающих 47 рисунков и 12 таблиц.

Основное содержание работы

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

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

Во втором разделе дано описание основных экспериментальных методов и оборудования, используемых при исследованиях в диссертационной работе.

В третьем – пятом разделах приводятся и обсуждаются экспериментальные результаты по синтезу и изучению керамических образцов $CuCrO_2$ (раздел 3), $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ (раздел 4); монокристаллических образцов $CuCrO_2$ (раздел 5) со структурой делафоссита.

Раздел 1. Обзор литературы
1.1 Прозрачные проводящие оксиды

Одновременное наличие у материала высокой электропроводимости и широкой запрещенной зоны является востребованным, однако зачастую взаимоисключающим свойством. В данном случае прозрачные проводящие оксиды (ППО) представляют собой особый класс материалов, для которых присуще оба этих свойства. В зависимости от донорного или акцепторного уровня энергии в запрещенной зоне ППО проявляют полупроводниковую проводимость *n* или *p* типа с концентрацией носителей заряда около 10^{16}–10^{21} $см^{-3}$и для них характерна оптическая ширина запрещенной зоны около 3 эВ. Наиболее используемыми в промышленных масштабах ППО являются легированный Sn In_2O_3, легированный Al ZnO и легированный F SnO_2. Данные оксиды проявляют полупроводниковую проводимость *n*-типа. Среди них можно выделить In_2O_3 с электропроводностью около 10^3 См*$см^{-1}$ и оптической прозрачностью выше 80% в видимом диапазоне [58, 59]. ППО *n*-типа доминируют на рынке прозрачной электроники благодаря двум основным приложениям: во-первых, в качестве прозрачных электродов для плоских дисплеев и фотоэлектрических элементов, а во-вторых, в качестве активного слоя для прозрачных тонкопленочных транзисторов, УФ-светодиодов, газовых датчиков или других прозрачных электронных устройств [1, 2]. Не смотря на достаточное наличие ППО *n*-типа с перечисленными свойствами, на данный момент отсутствует соответствующий аналог с проводимостью *p*-типа [3–8]. ППО *p*-типа с похожими свойствами открыло бы новую эру в прозрачной электронике, способствуя изготовлению полностью прозрачных активных устройств, основанных на *p*–*n*-переходах [6, 9], комплементарных транзисторах [12–14]. Это открытие позволило бы создавать новый ряд невидимых электронных устройств, включая умные окна [1], прозрачные УФ-светодиоды [60, 61], гетеропереходные солнечные элементы [62, 63], газовые датчики [64–66], электромагнитные экраны [67] и т. д. С момента первого сообщения о полупрозрачном оксиде *p*-типа, NiO [68], было исследовано большое количество материалов в качестве возможного ППО *p*-типа, подходящих для перечисленных применений [69]:

- Двойные оксиды: ZnO, In_2O_3, NiO, SnO/SnO_x, и β-Ga_2O_3;
- Смешанные оксиды: In_2O_3–Ag_2O;
- Оксиды на основе хрома: $LaCrO_3$, Cr_2O_3;
- Оксиды со структурой делафоссита;
- Халькогениды: LaCuOS и LaCuOSe;
- Оксиды со структурой шпинели: $NiCo_2O_4$, $ZnCo_2O_4$, $ZnIr_2O_4$, $ZnRh_2O_4$ и другие;
- Другие оксиды: Ba_2BiTaO_6, $SrCu_2O_2$, $Sr_3Cu_2Sc_2O_5S_2$, $La_{2/3}Sr_{1/3}VO_3$.

Исследованные материалы не полностью соответствуют требованиям ППО *p*-типа, поскольку они демонстрируют либо низкую проводимость, либо низкую прозрачность, необходимую для прикладных целей. Проблема улучшения оптоэлектронных свойств этих ППО *p*-типа возникает из-за их собственной электронной структуры. Край валентной зоны большинства оксидных материалов состоит из сильно локализованных 2p уровней кислорода из-за его большой электроотрицательности [7]. Высокоэлектроотрицательные атомы кислорода захватывают дырки, что приводит к их высоким значениям эффективной массы, а следовательно, и к плохим транспортным характеристикам [7, 70]. Для увеличения концентрации дырок в качестве носителей заряда при их образовании за счет точечных дефектов необходимо рассмотреть следующие условия [6, 71, 72]:

- Дефекты в кристаллической структуре, которые приводят к образованию дырок, должны обладать низкой энергией образования;
- Энергия ионизации этих дефектов должна принимать низкие значения;
- Энергия образования собственных дефектов, которые приводят к уничтожению дырок, должна принимать высокое значение.

Для применения в качестве ППО *p*-типа наиболее перспективной фазой со структурой делафоссита, которая обладает перечисленными условиями для увеличения концентрации дырок является фаза $CuCrO_2$. $CuCrO_2$ обеспечивает благоприятное ковалентное смешивание между Cr^{3+} и O^{2-}, высокую плотность состояний Cr^{3d} вблизи максимума валентной зоны и большую ширину запрещенной зоны. Оптоэлектрическими свойствами соединения легко управлять за счет изовалентного замещения позиции Cr [73–76]. $CuCrO_2$ имеет низкую температуру синтеза и высокую термическую стабильность на воздухе. На сегодняшний день самое высокое зарегистрированное значение электропроводимости для этой фазы, легированной Mg и N, составляет 278 См*см$^{-1}$ с пропусканием 69% в видимом диапазоне [33].

Свойства данной фазы главным образом определяются её составом и кристаллической структурой.

1.2 Кристаллическая структура делафоссита

Фазы $CuMO_2$ обладают интересными с научной и прикладной точек зрения свойствами: (термо)электрическими, оптическими, диэлектрическими, сегнетоэлектрическими, магнитоэлектрическими, магнитными, каталитическими, фотоэлектрохимическими и другими свойствами. Поэтому

весьма интенсивно исследуются последние десятилетия [42–161]. Свойства данных фаз главным образом определяются их составом и кристаллической структурой.

$CuMO_2$ относятся к многочисленному семейству соединений с общей формулой AMO_2 (A – одновалентные катионы Cu^+, Ag^+, Pd^+ или Pt^+, M – большинство трехвалентных переходных металлов, элементы III группы Al, Sc, Ga, Y, In, Tl, редкоземельные элементы или пары элементов типа $M^{2+}{}_{1/2}M^{4+}{}_{1/2}$, $M^{2+}{}_{2/3}M^{5+}{}_{1/3}$) с кристаллической структурой, изотипной структуре минерала делафоссита $CuFeO_2$ [77, 78]. Межатомное расстояние между катионами A довольно мало и составляет для большинства соединений от 2.8 до 3.0 Å. Структуру делафоссита можно представить как состоящую из двух чередующихся вдоль гексагональной оси *c* слоев: слоя катионов A^+ в виде плоской треугольной решетки и слоя $[MO_2]^-$, образованного связанными общими ребрами октаэдрами MO_6. Каждый ион A^+ в структуре линейно координирован двумя ионами O^{2-}. Ион кислорода находится в псевдотетраэдрической координации с одним катионом A и тремя катионами M – M_3AO.

Объединив всю информацию об ионном радиусе соединений AMO_2, можно построить карту возможных образующихся кристаллических структур для данной формульной единицы (рисунок 1.1). Структура делафоссита стабильна только для четырех ионов в позиции A, в то время как для катиона M имеется множество вариантов.

В таблице 1.1 представлены структурные данные всех известных соединений делафоссита. Параметры решетки кристаллической структуры сильно влияют на ионные радиусы катионов A и M. Как показано на рисунке 1.2, на ось *a* сильное влияние оказывают ионные радиусы катиона M, тогда как ось *c* в основном определяется длиной связи O–A–O. Из-за отталкивающего характера катионов M^{3+} вдоль общих октаэдрических ребер происходит искажение, приводящее к сокращению межатомного расстояния между анионами кислорода. По мере увеличения радиуса катиона M расстояние M–O увеличивается, в то время как расстояние O–O остается относительно неизменным. Таким образом, увеличение размера катиона M мало влияет на параметр решетки по оси *c*.

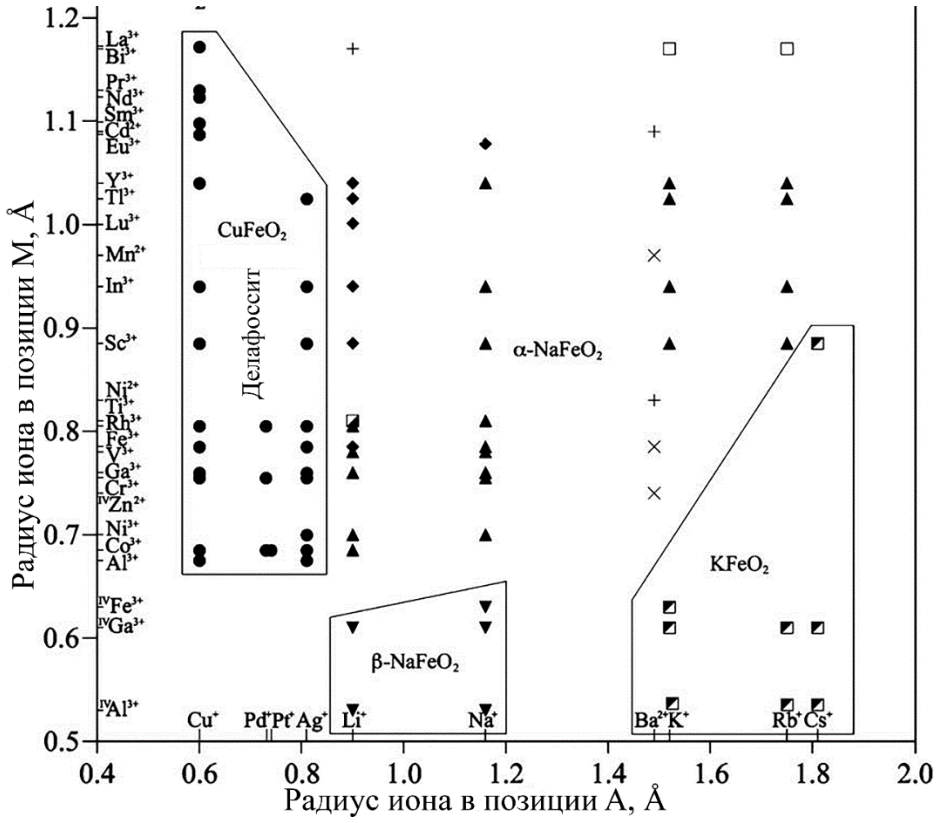


Рис. 1.1. Кристаллические структуры для различных радиусов ионов A и M для формульной единицы AMO_2 [78].

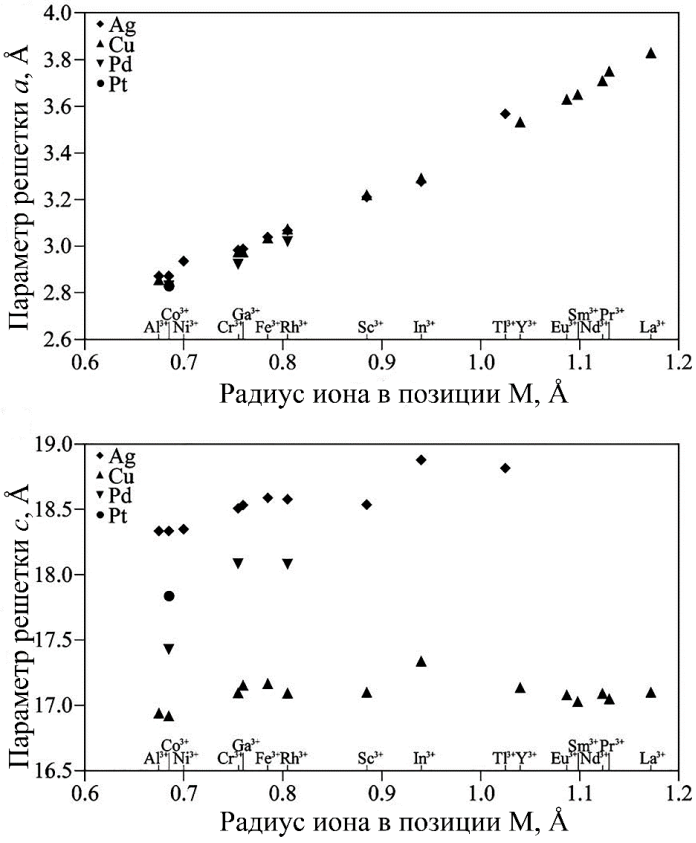


Рис. 1.2. Зависимость параметров решетки *a* и *c* от ионных радиусов A и M для всех известных делафосситов [78].

Соединение	Пр. гр.	*a*, Å	*c*, Å	Ссылка
$AgAlO_2$	R-3m	2.8729	18.336	[79]
$AgCoO_2$	R-3m	2.890	18.27	[79]
$AgCrO_2$	R-3m	2.9843	18.511	[79]
$AgFeO_2$	R-3m	3.0391	18.59	[79]
$AgGaO_2$	R-3m	2.9889	18.534	[79]
$AgInO_2$	R-3m	3.2772	18.881	[79]
$AgNiO_2$	R-3m	2.936	18.35	[80]
$AgRhO_2$	R-3m	3.0684	18.579	[79]
$AgScO_2$	R-3m	3.2112	18.538	[81]
$AgTlO_2$	R-3m	3.568	18.818	[81]
$CuAlO_2$	R-3m	2.8571	16.94	[79]
$CuAlO_2$	$P6_3/mmc$	2.863	11.314	[82]
$CuCoO_2$	R-3m	2.8488	16.92	[79]
$CuCrO_2$	R-3m	2.975	17.096	[79]
$CuEuO_2$	R-3m	3.63	17.08	[82]
$CuFeO_2$	R-3m	3.0351	17.166	[82]
$CuGaO_2$	R-3m	2.975	17.154	[82]
$CuInO_2$	R-3m	3.2922	17.338	[82]
$CuLaO_2$	R-3m	3.83	17.10	[83]
$CuNdO_2$	R-3m	3.71	17.09	[83]
$CuPrO_2$	R-3m	3.75	17.05	[83]
$CuRhO_2$	R-3m	3.074	17.094	[82]
$CuScO_2$	R-3m	3.2204	17.0999	[82]
$CuScO_2$	$P6_3/mmc$	3.223	11.413	[82]
$CuSmO_2$	R-3m	3.65	17.03	[83]
$CuYO_2$	R-3m	3.533	17.136	[82]
$CuYO_2$	$P6_3/mmc$	3.531	11.418	[80]
$PdCoO_2$	R-3m	2.83	17.43	[79]
$PdCrO_2$	R-3m	2.9239	18.087	[79]
$PdRhO_2$	R-3m	3.0209	18.083	[79]
$PtCoO_2$	R-3m	2.83	17.84	[79]

Таблица 1.1. Параметры решетки соединений со структурой делафоссита.

В зависимости от способа чередования в структуре двойных слоев L = [A][MO_2], могут образовываться две политипные формы (рисунок 1.3): гексагональный 2H-политип с чередующимися слоями L, повернутыми на 180° относительно друг друга L1L2 (пространственная группа (пр. гр.) $P6_3/mmc$) или ромбоэдрический 3R-политип с последовательным чередованием трех

слоев L1L2L3, ориентированных в одном направлении, но смещенных относительно друг друга (пр. гр. R-3m) [78, 84]. Наиболее распространенным является ромбоэдрический политип. Фазы $CuMO_2$, M = Al, Sc, Cr, Y могут кристаллизоваться в обоих политипах [78, 84].

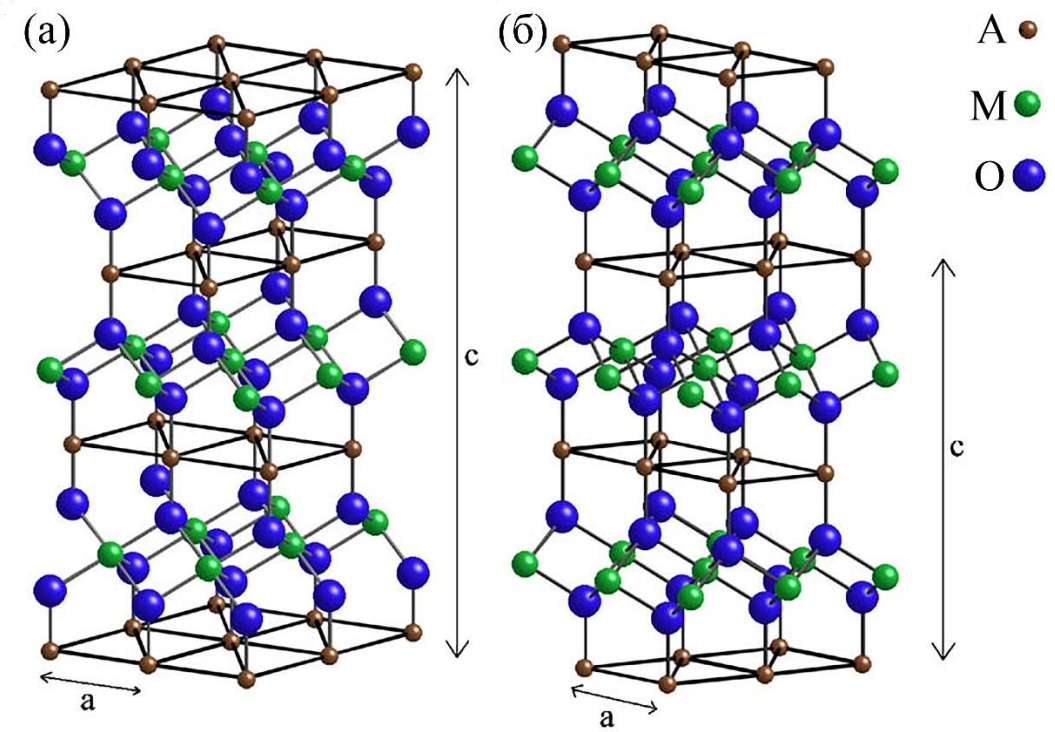


Рис. 1.3. Кристаллическая структура делафоссита. (а) ромбоэдрический политип 3R, пр. гр. R-3m; (б) гексагональный политип 2H, пр. гр. $P6_3/mmc$. [78].

Среди этих соединений можно выделить $CuCrO_2$, $CuAlO_2$ как фазы, в которых наблюдается пребывание носителей заряда в виде поляронов малого радиуса [40, 44, 45, 47, 57, 69, 74, 86].

1.2.1 Структурные параметры $CuCrO_2$

Первыми исследователями, которые с помощью рентгеноструктурного анализа изучили кристаллическую структуру ромбоэдрического и гексагонального политипа $CuCrO_2$ являлись O. Crottaz и F. Kübel. В своих работах [84, 87] они исследовали кристаллы, полученные раствор расплавным методом из смеси $K_2Cr_2O_7$ и CuO с весовым соотношением 4:1 в платиновом тигле при увеличении температуры расплава до 1133 К.

Были определены позиции Вайкоффа атомов, их координаты x, y, z, факторы тепловых колебаний U_{11}, U_{12}, U_{13}, U_{22}, U_{23}, U_{33} (таблица 1.2), длины химической связи (таблица 1.3).

Стоит отметить, что в своих работах [84, 88] для получения гексоганального политипа 2H-$CuCrO_2$ исследователи заключили, что

необходимо проводить быструю закалку ромбоэдрического политипа 3R-$CuCrO_2$ от 1100°C до комнатной температуры.

Атом и его позиция Вайкоффа		x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
2H-$CuCrO_2$, a=2.980(1)Å, c=11.360(1)Å										
Cu	2c	1/3	2/3	1/4	0.0127(1)	U_{11}	0.0043(2)	$U_{11}/2$	0	0
Cr	2a	0	0	0	0.0046(1)	U_{11}	0.0044(2)	$U_{11}/2$	0	0
O	4f	1/3	2/3	0.0881(2)	0.007(3)	U_{11}	0.004(7)	$U_{11}/2$	0	0
3R-$CuCrO_2$, a=2.980(3)Å, c=17.050(4)Å										
Cu	3a	0	0	0	0.0143(1)	U_{11}	0.0073(1)	$U_{11}/2$	0	0
Cr	3b	0	0	1/2	0.0059(1)	U_{11}	0.0069(1)	$U_{11}/2$	0	0
O	6c	0	0	0.10792(8)	0.008(4)	U_{11}	0.008(8)	$U_{11}/2$	0	0

Таблица 1.2. Позиции Вайкоффа атомов Cu, Cr, O, их координаты x, y, z, факторы тепловых колебаний U_{11}, U_{12}, U_{13}, U_{22}, U_{23}, U_{33} для 2H и 3R-политипов $CuCrO_2$ [84, 87].

Связь	Длина связи, Å	
	Grottaz, 2H-$CuCrO_2$	Grottaz, 3R-$CuCrO_2$
Cu-O	1.83896	1.84036
Cu-Cu	2.98175	2.98115
Cr-O	1.99159	1.99147
Cr-Cr	2.98175	2.98115

Таблица 1.3. Длины связи для 2H и 3R-политипов $CuCrO_2$ [84].

Полученные O. Crottaz и F. Kübel структурные параметры для 2H и 3R-политипов $CuCrO_2$ подтверждаются высоким качеством параметров моделей, определяющих кристаллическую структуру: коэффициент надежности которых R ($F > 2\sigma(F)$) составляет для 2H – 0.0142, для 3R – 0.0210. Однако большое количество параметров, таких как заселенность позиций Cu, Cr, O, разность электронной плотности и другие, отсутствуют в данном исследовании и требуется уточнение кристаллической структуры.

1.3 Полупроводниковые свойства $CuCrO_2$

Тонкопленочные и объемные керамические образцы $CuCrO_2$ привлекают значительный исследовательский интерес благодаря тому, что

данные фазы обладают высокой полупроводниковой проводимостью *p*-типа без допирования и оптической прозрачностью в видимом диапазоне [88].

Полупроводниковая природа проводимости $CuCrO_2$ описывается с использованием данных о зонной структуре, полученных из расчетов теории функционала плотности [3, 5, 6, 40, 69, 89–93], а также данных оптической и рентгеновской спектроскопии [43–51]. Ключевую роль на свойства проводимости данной фазы оказывают собственные дефекты, возникающие в кристаллической структуре.

1.3.1 Зонная структура $CuCr_{1-x}Al_xO_2$

Результаты исследовательских работ по применению теории функционала плотности для расчета зонной структуры $CuCrO_2$ отличаются друг от друга, что выражается в возможном теоретическом разбросе значений прямой (2–4 эВ) и непрямой (1–3 эВ) запрещенной зоны E_g [69], что связано с выбором различных потенциалов при расчетах (Таблица 1.4).

Потенциал	Прямая E_g, эВ	Непрямая E_g, эВ	Ссылка
GGA	1.97	1.12	[94]
sX-LDA	3.1	2.9	[94]
PBE	-	1.06	[74]
PBE+U	-	2.06	[74]
HSE06	-	3.09	[74]
GGA	-	2.14	[95]
PBE	1.83	1.06	[43]
PBE+U	2.39	1.70	[43]
PBE	1.3	0.96	[96]
GW	3.42	3.29	[96]
GW	3.42	3.42	[97]
GGA+U	2.55	2.04	[49]
PBE+U	1.72	1.67	[43]

Таблица 1.4. Рассчитанные значения прямой и непрямой запрещенной зоны с помощью теории функционала плотности для $CuCrO_2$.

Исследования твердых растоворов делафосситов крайне важно для понимания особенностей свойств чистой фазы $CuCrO_2$, управления данными свойствами. Единственной работой по изучению зонной структуры твердых растворов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ (x=0, 0.5, 1) с применением теории функционала плотности является работа D. O. Scanlon и его коллег [98]. Авторы используют градиентно-корректированный функционал Пердью-Берка-Эрнцерхофа [99] с

поправками на локальные кулоновские взаимодействия для сильно коррелированных систем (GGA+U). Все расчеты проводились на восьмиатомных гексагональных элементарных ячейках с использованием k-точечной сетки Монкхорста-Пака 9*9*5. Результаты расчета зонной структуры представлены на рисунках 1.4-1.6.

Согласно результатам оптимизации параметров кристаллической решетки для $CuCrO_2$ установлено, что длина связи Cu-O составляет 1.84 Å, Cr-O – 2.03 Å. В зонной структуре определена непрямая запрещенная зона со значением 2.04 эВ, в то время как прямая запрещенная зона составляет 2.55 эВ и располагается между высокосимметричными точками М-Г. Минимум зоны проводимости находится между точками L и A, а максимум валентной зоны расположен в точке M (рисунок 1.4).

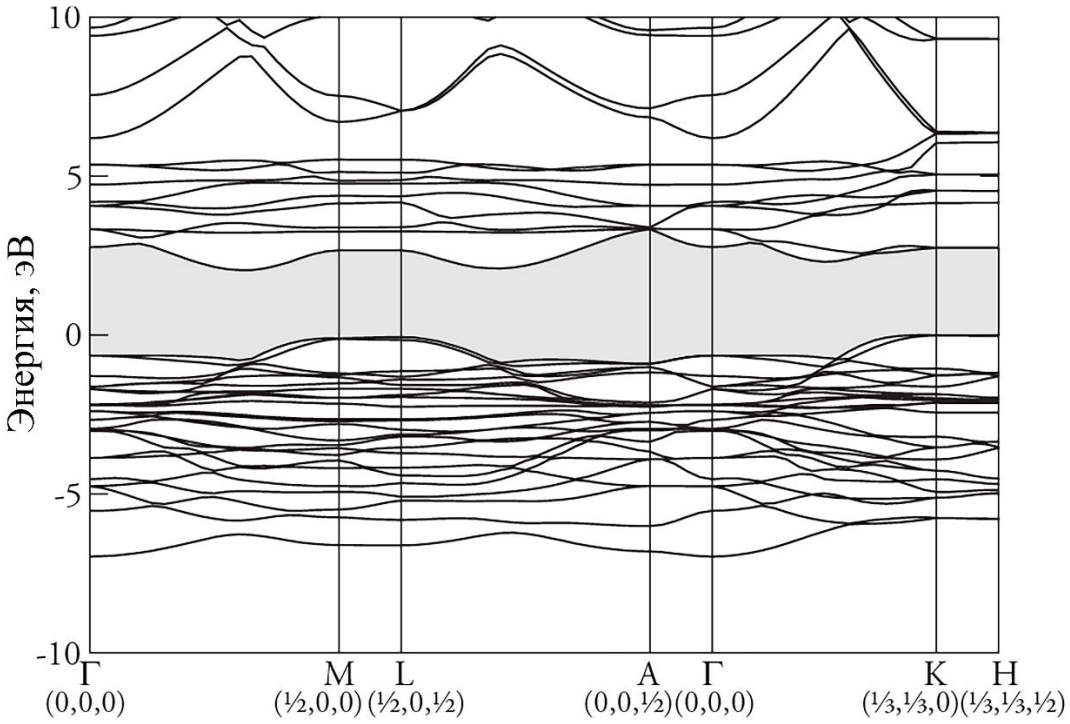


Рис. 1.4. Электронная зонная структура $CuCrO_2$ вдоль точек высокой симметрии [98].

Замещение Al подрешетки Cr в чередующихся слоях *ab* оказывает существенное влияние на кристаллическую структуру. Атомы кислорода теперь существуют в двух позициях: O1 – кислород, расположенный между Cu и Cr, и O2 – кислород, который координирован с Cu и Al. Длина связи Cu-O1 увеличивается до 1.85 Å по сравнению с расстоянием Cu-O в $CuCrO_2$, тогда как длина связи Cu-O2 не изменяется. Длина связи Al-O2 составляет 1.96 Å, Cr-O – 2.01 Å. Рассчитанная запрещенная зона является непрямой и составляет 2.2 эВ. Зонная структура на рисунке 1.5 позволяет заключить, что минимум зоны проводимости располагается вдоль линии от L до A, при этом максимум валентной зоны появляется вдоль линии от Г до K, близко к точке K. В том же

направлении, но ближе к Г имеется прямая запрещенная зона 2.8 эВ, а вторая прямая щель 2.8 эВ обнаружена вдоль L-A вблизи L.

В $CuAlO_2$ ионы Cu линейно координированы с двумя эквидистантными атомами кислорода на расстоянии 1.866 Å. Длины связи Al-O в Al-центрированных координационных октаэдрах составляют 1.928 Å. Рассчитанная зонная структура показана на рисунке 1.6. Минимум зоны проводимости находится в точке Г, а максимум валентной зоны находится вдоль H-K. Запрещенная зона является непрямой и составляет 2.2 эВ. Наименьшая прямая запрещенная зона находится в точке Г и составляет 3.1 эВ.

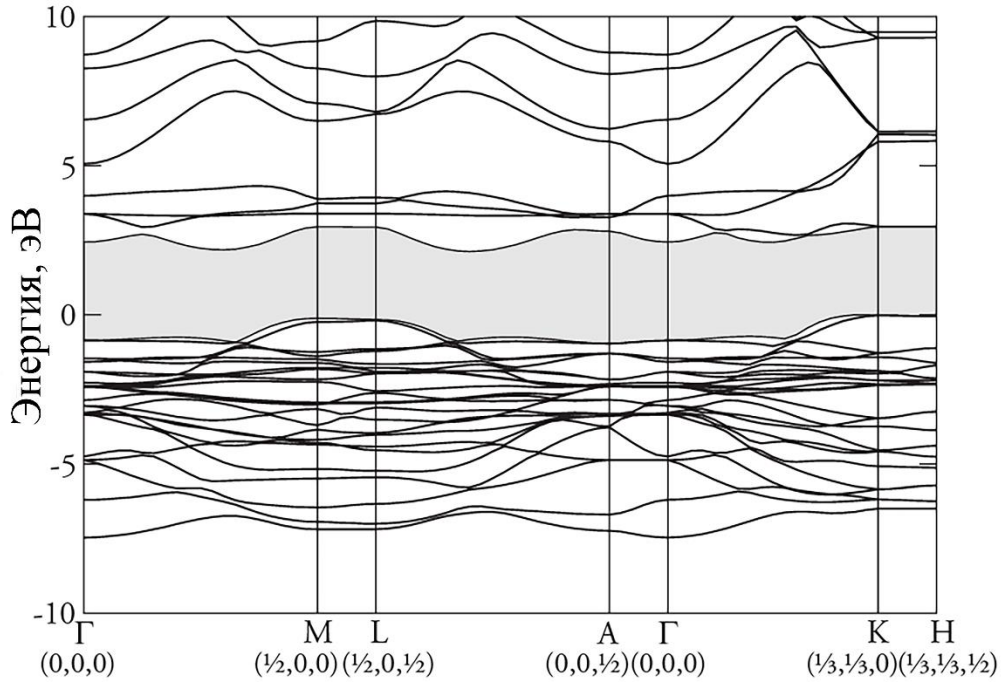


Рис. 1.5. Электронная зонная структура $CuCr_{0.5}Al_{0.5}O_2$ вдоль точек высокой симметрии [98].

Несмотря на имеющиеся работы по расчету зонной структуры с помощью теории функционала плотности, природа высокой полупроводниковой проводимости p-типа в рамках данных результатов не объясняется.

Помимо различия расчетных значений прямой и непрямой запрещенной зоны $CuCrO_2$ в рамках теории функционала плотности, также наблюдаются несоответствия экспериментальных значений, полученных с помощью оптической и рентгеновской спектроскопии. Значения прямой запрещенной зоны варьируются в пределах 2.9–3.6 эВ, непрямая запрещенная зона изменяется в диапазоне 1.3–2.8 эВ [43–51]. Такое значительное отличие данных, по-видимому, вызвано различными условиями и методами синтеза $CuCrO_2$.

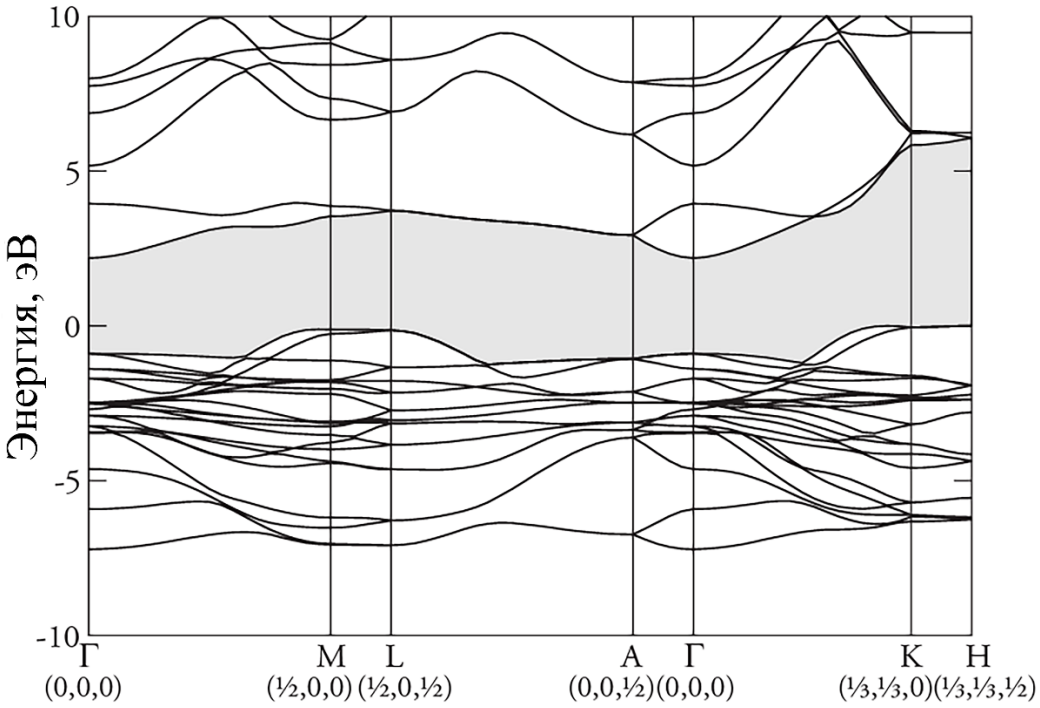


Рис. 1.6. Электронная зонная структура $CuAlO_2$ вдоль точек высокой симметрии [98].

1.3.2. Оптические свойства $CuCrO_2$

В видимом диапазоне длин волн типичные значения коэффициента пропускания для тонких пленок $CuCrO_2$ находятся в диапазоне 30–70%. Однако для более точного сравнения оптических свойств данный параметр не является надежным, так как зависит от толщины пленки по закону Ламберта $I(d) = I_0\exp(-\alpha d)$). Процессы поглощения также зависят от морфологии пленок, которые определяются методами осаждения и последующей обработкой. Таким образом, для характеристики и сравнения оптического отклика тонких пленок в основном используется оптическая ширина запрещенной зоны, поскольку это внутреннее свойство материала, не зависящее от геометрии пленки. Первые определенные экспериментально значения о запрещенной зоне $CuCrO_2$, основанные на фотоэлектрохимических измерениях [100], указывают на существование одной непрямой запрещенной зоны с величиной 1.28 эВ и двумя прямыми переходами 3.08, 3.35 эВ. Однако последующие измерения оптической ширины запрещенных зон пленок $CuCrO_2$ отличаются друг от друга (Таблица 1.5). Значительное отличие экспериментальных значений прямой и непрямой запрещенной зоны, по-видимому, вызвано различными условиями и методами синтеза пленок $CuCrO_2$.

Оптическое поглощение, появляющееся около 3 эВ, обусловлено переходом зона-зона $Cu^{3d}+O^{2p} \rightarrow Cr^{3d}+O^{2p}$. Поглощение около 2 эВ связано с переходом $Cr^{3d}(t_{2g}) \rightarrow Cr^{3d}(t_{eg})$, который происходит за счет расщепления уровней энергии d-орбиталей октаэдрическим кристаллическим полем [101].

Метод синтеза	Прямая E_g, эВ	Непрямая E_g, эВ
Магнетронное напыление	3.05-3.42	-
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	3.62	-
Распылительный пиролиз	-	2.4
Импульсное лазерное напыление	3.17-3.2	-
Химическое осаждение из газовой фазы	2.31-3.21	-
Золь-гель метод	2.9-3.14	2.79
Атомно-слоевое осаждение	3.09	-

Таблица 1.5. Экспериментальные значения прямой и непрямой запрещенной зоны пленок $CuCrO_2$, выращенных различными методами [69].

1.3.3. Образование собственных дефектов $CuCrO_2$

Помимо использования теории функционала плотности для расчета зонной структуры $CuCrO_2$, данная теория применяется для расчета энергии образования внутренних и внешних дефектов кристаллической структуры и их влияния на формирование энергетических уровней в запрещенной зоне, что позволяет объяснить полупроводниковую проводимость *p*-типа [102].

Можно выделить работу Fang Zhi-Jie и его коллег [102], результат которой позволяет заключить, что доминирующими собственными дефектами в $CuCrO_2$, ответственными за проводимость *p*-типа, являются вакансии меди V'_{Cu} и/или межузельные атомы кислорода O''_i.

Расчеты полной энергии образования дефектов в этом исследовании выполнены с использованием метода псевдопотенциала (PAW) [103, 104] в приближении локальной плотности (LDA) [105–108]. В расчете используется суперячейка, содержащая 48 атомов. Энергия отсечки для базиса плоских волн составляла 400 эВ. Для построения зоны Бриллюэна использовали множество k-точек Монкхорста-Пака 2×2×2 [109, 110]. Расчеты зонной структуры выполнялись с использованием элементарной ячейки из четырех атомов, а

расчеты полной энергии с использованием суперячейки из 48 атомов. Чтобы ввести внешние дефекты в $CuCrO_2$, Be, Mg и Ca, а также Si, Ge и Sn заменялись на Cu или Cr.

Энергия образования дефекта значительно зависит от атомного химического потенциала, а также от электронной энергии Ферми [111].

$$\Delta H_f(\alpha, q) = \Delta E(\alpha, q) + n_{Cu}\mu_{Cu} + n_O\mu_O + n_{Cr}\mu_{Cr} + n_A\mu_A + qE_F, \quad (1.1)$$

где

$$\Delta E(\alpha, q) = E(\alpha, q) - E_0(CuCrO_2) + n_{Cu}\mu_{Cu}^0 + n_O\mu_O^0 + n_{Cr}\mu_{Cr}^0 + n_A\mu_A^0 + qE_{VBM} \quad (1.2)$$

Здесь $E(\alpha, q)$ — полная энергия суперячейки, содержащей дефект α в зарядовом состоянии q. $E_0(CuCrO_2)$ — полная энергия той же суперячейки, свободной от дефектов. n_{Cu}, n_O, n_{Cr} и n_A — количество Cu, O, Cr и легирующих примесей соответственно. μ_{Cu}^0, μ_{Cr}^0, μ_A^0, μ_O^0 — стандартные химические потенциалы или полная энергия основного состояния Cu (ГЦК), Cr (ГЦК), легирующего атома и кислорода соответственно. E_F — энергия Ферми, измеренная от максимума валентной зоны E_{VBM}.

Уровень энергии дефекта $\varepsilon_\alpha(q/q')$ определяется как значение уровня Ферми, при котором энергия образования q равна энергии образования q':

$$\varepsilon_\alpha(q/q') = [\Delta E(\alpha, q) - \Delta E(\alpha, q')]/(q' - q) \quad (1.3)$$

Для $CuCrO_2$ диапазон химических потенциалов атомов, из которых состоит соединение, может быть определен с учетом следующих факторов:

1) Химические потенциалы всех атомов, входящих в состав соединения, должны быть меньше или равны нулю для возможности образования фазы.
2) Химические потенциала атомов должны удовлетворять формульной единице: $\mu_{Cu} + \mu_{Cr} + 2\mu_O = \Delta H_f(CuCrO_2)$; $n\mu_A + m\mu_O \leq \Delta H_f(A_nO_m)$.

Для вычисленных значений энергий образования $\Delta H_f(Cr_2O_3) = -9.55$ эВ и $\Delta H_f(Cu_2O) = -1.41$ эВ определены следующие ограничения на значения химических потенциалов атомов, входящих в состав $CuCrO_2$: $-0.71 \leq \mu_{Cu} \leq 0$, $-1.41 \leq \mu_O \leq 0$, $-5.58 \leq \mu_{Cr} \leq -3.47$.

В таблице 1.6 приведены рассчитанные энергии образования собственных дефектов акцепторного типа в терминах $\Delta E(\alpha, q)$ согласно уравнению (1.2) и уровни энергии дефекта в запрещенной зоне $\varepsilon_\alpha(q/q')$ согласно уравнению (1.3). Значения энергии образования собственных

дефектов V_{Cu}, O_i и O_{Cu} при условии q = 0, принимают значения −1,69, −2,19 и −0,89 эВ соответственно, что означает, что эти дефекты могут возникать самопроизвольно в $CuCrO_2$. Кроме того, учитывая положение уровня энергии дефекта в запрещенной зоне, установлено, что V_{Cu}, O_i и O_{Cu} имеют уровни энергии перехода на 0.83, 1.25 и 1.03 эВ выше максимума валентной зоны соответственно. Расположение уровня энергии имеет решающее значение для концентрации носителей заряда. Чем ближе уровень к максимуму валентной зоны, тем более сильный вклад в акцепторный механизм проводимости может внести дефект.

Согласно таблице 1.6 можно заключить, что собственными дефектами акцепторного типа, которые могут образовываться спонтанно, за счет отрицательной энергии образования, являются V_{Cu}^0, V_{Cu}^-, O_i^0, O_i^-, O_{Cu}^0. При чем именно вакансии меди оказывают решающую роль для проводимости акцепторного типа за счет наибольшей близости дефектных уровней в запрещенной зоне к максимуму валентной зоны. Вакансии меди действуют как доноры дырок следующим образом: $V_{Cu} \rightarrow Cu^0 + h^+$ [74, 112]. Кислородные интеркаляции O_i в $CuCrO_{2+\delta}$ также улучшают акцепторную проводимость по реакции: $O_2 \rightarrow 2O_i + 4h^+$.

Дефект α	$\Delta E(\alpha, q)$/эВ	n_{Cu}	n_{Cr}	n_O	q
V_{Cu}^0	−1.69	+1	0	0	0
V_{Cu}^-	−0.86	+1	0	0	−1
Уровень энергии дефекта в запрещенной зоне (−/0) = E_v + 0.83 эВ					
V_{Cr}^0	1.87	+1	0	0	0
V_{Cr}^-	2.55	0	+1	0	−1
V_{Cr}^{2-}	3.38	0	+1	0	−2
V_{Cr}^{3-}	4.38	0	+1	0	−3
Уровень энергии дефекта в запрещенной зоне (−/0) = E_v + 0.68 эВ, (2−/−) = E_v + 0.83 эВ, (3−/2−) = E_v + 1.0 эВ					
O_{Cr}^0	6.41	0	+1	−1	0
O_{Cr}^-	7.44	0	+1	−1	−1
O_{Cr}^{2-}	9.39	0	+1	−1	−2
Уровень энергии дефекта в запрещенной зоне (−/0) = E_v + 1.03 эВ, (2−/−) = E_v + 1.95 эВ					
Cu_{Cr}^0	1.8	−1	+1	0	0
Cu_{Cr}^-	3.04	−1	+1	0	−1
Cu_{Cr}^{2-}	4.39	−1	+1	0	−2
Уровень энергии дефекта в запрещенной зоне (−/0) = E_v + 1.24 эВ, (2−/−) = E_v + 1.35 эВ					

O_i^0	−2.19	0	0	−1	0
O_i^-	−0.94	0	0	−1	−1
O_i^{2-}	0.48	0	0	−1	−2
Уровень энергии дефекта в запрещенной зоне (−/0) = E_v + 1.25 эВ, (2−/−) = E_v + 1.42 эВ					
O_{Cu}^0	−0.89	+1	0	−1	0
O_{Cu}^-	0.14	+1	0	−1	−1
O_{Cu}^{2-}	1.3	+1	0	−1	−2
Уровень энергии дефекта в запрещенной зоне (−/0) = E_v + 1.03 эВ, (2−/−) = E_v + 1.16 эВ					

Таблица 1.6. Энергии образования собственных дефектов акцепторного типа для $CuCrO_2$ [102].

В таблице 1.7 приведены рассчитанные энергии образования собственных дефектов донорного типа. Согласно таблице 1.5 можно заключить, что все виды собственных дефектов донорного типа имеют высокую энергию образования и глубокие уровни энергии перехода в $CuCrO_2$. Таким образом, без легирования $CuCrO_2$ не проявляет полупроводниковую проводимость n-типа.

Дефект α	$\Delta E(\alpha, q)$/эВ	n_{Cu}	n_{Cr}	n_O	q
V_O^0	3.01	0	0	+1	0
V_O^+	2.19	0	0	+1	+1
V_O^{2+}	1.44	0	0	+1	+2
Уровень энергии дефекта в запрещенной зоне (0/+) = E_c – 2.38 эВ, (+/2+) = E_c – 2.45 эВ					
Cr_{Cu}^0	3.55	+1	−1	0	0
Cr_{Cu}^+	2.2	+1	−1	0	+1
Cr_{Cu}^{2+}	0.95	+1	−1	0	+2
Уровень энергии дефекта в запрещенной зоне (0/+) = E_c – 1.85 эВ, (+/2+) = E_c – 1.95 эВ					
Cu_i^0	2.63	−1	0	0	0
Cu_i^+	1.08	−1	0	0	+1
Уровень энергии дефекта в запрещенной зоне (0/+) = E_c – 1.65 эВ					
Cr_i^0	5.83	0	−1	0	0
Cr_i^+	4.18	0	−1	0	+1
Cr_i^{2+}	2.67	0	−1	0	+2
Cr_i^{3+}	1.24	0	−1	0	+3
Уровень энергии дефекта в запрещенной зоне (0/+) = E_c – 1.55 эВ,					

(+/2+) = E_c – 1.69 эВ, (2+/3+) = E_c – 1.77 эВ					
Cr_O^0	7.37	0	−1	+1	0
Cr_O^+	6.08	0	−1	+1	+1
Cr_O^{2+}	4.91	0	−1	+1	+2
Cr_O^{3+}	3.92	0	−1	+1	+3
Уровень энергии дефекта в запрещенной зоне (0/+) = E_c – 1.91 эВ, (+/2+) = E_c – 2.03 эВ, (2+/3+) = E_c – 2.21 эВ					
Cu_O^0	6.44	−1	0	+1	0
Cu_O^+	5.09	−1	0	+1	+1
Cu_O^{2+}	4.03	−1	0	+1	+2
Cu_O^{3+}	3.08	−1	0	+1	+3
Уровень энергии дефекта в запрещенной зоне (0/+) = E_c – 1.85 эВ, (+/2+) = E_c – 2.14 эВ, (2+/3+) = E_c – 2.25 эВ					

Таблица 1.7. Энергии образования собственных дефектов донорного типа для $CuCrO_2$ [102].

1.3.3.1 Стехиометрия $Cu_{1-x}Cr_{1-y}O_{2+z}$

Особое внимание в последнее время уделяется нестехиометрическим фазам делафоссита $Cu_{1-x}Cr_{1-y}O_2$, которые характеризуются значительным избытком/дефицитом меди и/или хрома [113–116]. Несмотря на заметное отклонение от стандартной стехиометрии 1:1:2, данные рентгеноструктурного анализа все еще указывают на принадлежность данных фаз к структурному типу делафоссита. Стехиометрия образцов подтверждается данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Линг и соавторы [117] методом твердотельной реакции синтезировали пленки с дефицитом хрома ($CuCr_{1-x}O_2$; $0 < x < 0.1$). Минимальное сопротивление данных пленок составляло 2 кОм*см для $CuCr_{0.92}O_2$. Фаррелл и соавторы [114] при использовании пиролиза распылением и ацетилацетонатных прекурсоров для меди и хрома в метаноле впервые получили пленки со значительным дефицитом меди (около 20%). Для тонких пленок толщиной 90 нм электропроводность и оптическое пропускание составляли 12 См*см$^{-1}$ и 55% соответственно. Позже та же исследовательская группа сообщила о получении пленки $Cu_{0.4}CrO_2$ [115]. Авторы наблюдали повышенное количество октаэдров Cr–O в этих пленках по сравнению с монокристаллическими образцами $CuCrO_2$. Нестехиометрический медно-хромовый делафоссит, показывающий одновременно дефицит меди и избыток хрома $Cu_{1-x}Cr_{1+x}O_2$, был синтезирован методом осаждения металлорганических соединений из газообразной фазы [118]. Стехиометрия этих пленок составляла 2/3:4/3:2, где наблюдается

дефицит трети атомов меди и избыток трети атомов хрома. На данный момент данные пленки показывают самые высокие значения проводимости (102 См*см$^{-1}$ [113]) для нелегированного делафоссита $CuCrO_2$.

Исследователи считают, что источником дополнительных дырок в этих нестехиометрических делафосситах не могут быть только точечные дефекты и фактический источник зарядов, и механизм переноса в таких фазах все еще является открытым вопросом [113]. Используя позитронную аннигиляционную временную спектроскопию на образцах $Cu_{0.66}Cr_{1.33}O_2$, Лунка-Попа и соавторы [119] связывают снижение электропроводимости с уменьшением размера цепочек вакансий меди. Возможное наличие этих металлических цепочечных вакансий подтверждается теоретической работой Арта и Цунгера [120], показывающей, что образование дефектов такого типа термодинамически выгодно.

Наблюдаются сходства в электрических свойствах между легированным Mg $CuCrO_2$ и нестехиометрической пленки $Cu_{0.66}Cr_{1.33}O_2$. В случае Mg/$CuCrO_2$ [121] наблюдается резкое уменьшение коэфициента Зеебека S с увеличением концентрации Mg. Температурная зависимость имеет пик, который постепенно исчезает с увеличением содержания Mg. Зависимость коэффициента Зеебека от температуры представляет собой почти линейную функцию до 300 К, что соответствует уменьшению удельного сопротивления. Аналогичное поведение наблюдалось в пленках делафоссита $Cu_{0.66}Cr_{1.33}O_2$. Образцы после осаждения демонстрируют почти линейную зависимость от T. После отжига кривая S(T) приобретает пик. Это сходство подтверждает идею о том, что цепочки вакансий меди действуют как легирующая примесь в $Cu_{0.66}Cr_{1.33}O_2$ аналогично тому, как Mg действует в образцах $CuCrO_2$.

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для наночастиц $CuCrO_2$ позволяют заключить, что в процессе нагрева образцов положения пиков для Cr^{3+} не изменяются, помимо Cu^{1+} появляются пики для Cu^{2+}. Также наблюдается пик от дефектов по кислороду и общую формульную единицу с учетом данных фотоэлектронной спектроскопии можно записать как $Cu^{1+}{}_{1-x}Cu^{2+}{}_{x}Cr^{3+}O_{2+x/2}$ [19].

Отмечается стабильность стехиометрии объемных образцов $CuCrO_{2+z}$ по кислородным дефектам [78, 88, 122–124]. Устойчивость фазы $CuCrO_2$ по отношению к внедрению значительного количества сверхстехиометрических атомов кислорода в слои Cu^+ кристаллической структуры делафоссита объясняется недостаточно большим размером катионов Cr^{3+}. В [124] получена оценка величины критического радиуса катиона в позиции M, при меньшем значении которого невозможно интеркалировать анионы кислорода без разрушения кристаллической решетки. Согласно этой оценке, величина такого

критического радиуса близка к 0.70 Å. Поэтому такое внедрение возможно только для $CuMO_2$ с большими размерами катионов M (Sc^{3+} с ионным радиусом $r(Sc^{3+}$, к.ч. = 6) = 0.745 Å [125] и более крупными катионами), создающими достаточно места для внедрения атомов кислорода между катионами Cu^+ в плоскостях Cu^+. В случае фазы $CuCrO_2$ с $r(Cr^{3+}$, к.ч. = 6) = 0.615 Å пространство для интеркалированного кислорода слишком мало.

1.3.4 Особенности электропроводимости $CuCrO_2$

Единственным исследованием по исследованию зависимости электросопротивления от температуры монокристаллических образцов $CuCrO_2$ на постоянном токе является работа Poienar и коллег [126]. Удельное электросопротивление, измеренное вдоль плоскости *ab* и направления *c* $r_{ab}(T)$ и $r_c(T)$ в режиме охлаждения образцов от 350 K до 200 K, представлено на рисунке 1.7 вместе с результатом, полученным для поликристаллического образца $CuCrO_2$ (r_{poly}).

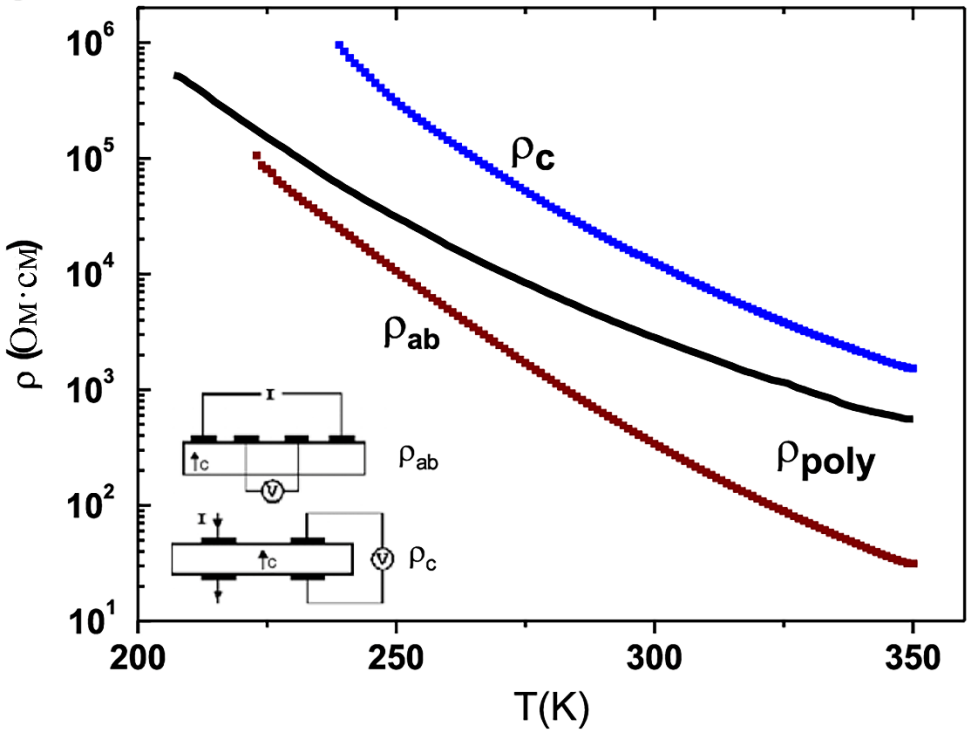


Рис. 1.7. Температурная зависимость удельного электросопротивления в плоскости *ab* и направления *c* для монокристаллического и поликристаллического образцов $CuCrO_2$. Вставка: схематические изображения измерения электрической анизотропии для монокристаллов: конфигурации в плоскости *ab* (r_{ab}) и направлении *c* (r_c) [126].

Соответствующие нормализованные температурные кривые r_{ab}/r_{ab}(300 K) и r_c/r_c(300 K) (рисунок 1.8) показывают, что с уменьшением температуры электросопротивление монокристалла увеличивается гораздо быстрее, чем поликристаллического образца r_{poly}/r_{poly}(300 K). Это также подтверждается

значениями энергии активации, E_a = 280 мэВ для поликристаллического образца, E_a = 436 мэВ в направлении *c* и в плоскости *ab* 409 мэВ. Наиболее важным результатом, полученным в результате этих измерений удельного электросопротивления, является наличие заметной анизотропии. Электросопротивление в плоскости *ab* (r_{ab}(300 K) = 3.4*10^2 Ом*см) в 35 раз ниже, чем в направлении *c* (r_c(300 K) = 1.25*10^4 Ом*см). Это показывает, что плоскости [CrO_2] и/или [Cu^+] являются более благоприятными путями для перемещения электрического тока, чем направление *c* (Cr–O–Cu). Похожий результат, то есть высокое отношение удельного сопротивления, r_c/r_{ab}(300 K) = 25 был получен для кристаллов $CuAlO_2$ [127]. Промежуточное значение r_{poly} поликристаллического образца между r_c и r_{ab} характеризуется положительной термоэлектродвижущей силой, что свидетельствует о том, что в кристаллах $CuCrO_2$ носителями заряда являются дырки, как и в $CuAlO_2$.

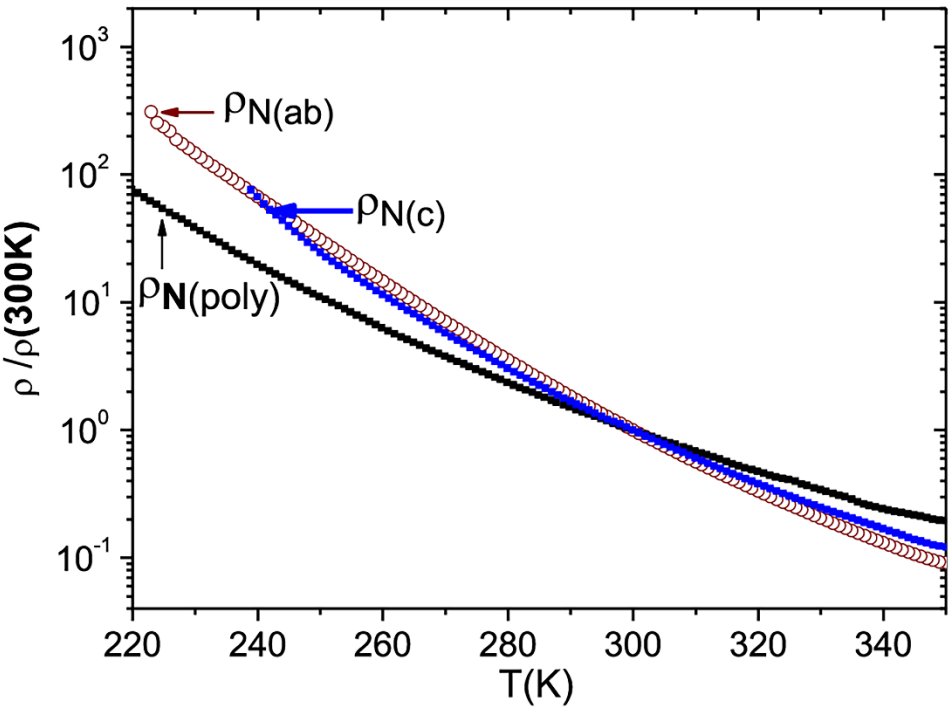


Рис. 1.8. Нормированная температурная зависимость удельного электросопротивления в плоскости *ab* и направления *c* для монокристаллического и поликристаллического образцов $CuCrO_2$ [126].

Согласно исследованиям [44, 47–49, 51 69, 85, 91, 126] электропроводимости керамических образцов и пленок $CuCrO_2$ на постоянном токе можно заключить, что в диапазоне температур 200–300 K механизм проводимости фазы активационный, описывается законом Аррениуса $\rho=\rho_0\cdot\exp(E_A/k_BT)$ с энергией активации E_A, изменяющейся в диапазоне 0.2–0.4 эВ. С уменьшением температуры ниже 200 K механизм проводимости преобразуется в прыжковый по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми и описывается с помощью выражения Мотта $\rho = \rho_0\exp(T_0/T)^{1/4}$ с характеристической температурой Мотта T_0 около 7.5*10^8 K. Заметное

отличие значений энергии активации от значений запрещенной зоны подтверждает наличие акцепторных уровней энергии в запрещенной зоне.

Отмечается, что для фаз со структурой делафоссита $CuMO_2$ (M − Al, Cr, Fe) присуще поляронное состояние носителей заряда с участием поляронов малого радиуса в процессе проводимости, при котором искажения решетки и захваченные дырки взаимодействуют и перемещаются совместно, что приводит к низкой подвижности дырок [40, 44, 45, 47, 57, 69, 74, 86].

Данный механизм проводимости характеризуется высокой эффективной массой из-за взаимодействия между носителями заряда и кристаллической решеткой. В случае поляронов малого радиуса искажение решетки распространяется на расстояния, которые меньше постоянной решетки. Сильное взаимодействие между кристаллической решеткой и носителем заряда приводит к самозахвату заряда из-за собственной поляризации. Поляронная проводимость характеризуется прыжковыми свойствами. В отличие от других механизмов проводимости, колебания решетки не подавляют проводимость, а скорее допускают ее, как в ионной проводимости. Существует два типа поляронов: в случае поляронов большого радиуса искажение решетки распространяется на несколько постоянных решетки. Транспорт носителей по-прежнему называется «зонной проводимостью», как и в классических полупроводниках, но эффективная масса в валентной зоне и зоне проводиомости намного выше из-за взаимодействия между носителями и решеткой [128, 129]. Для поляронов малого радиуса связь носителя заряда с колебаниями достаточно сильна, и носители становятся самозахваченными собственной поляризацией, генерируемой в ионной решетке [130]. Здесь следует подчеркнуть, что температурная зависимость автоматически не подразумевает исключительное присутствие механизма проводимости поляронов малого радиуса. Согласно расчетам, другие механизмы проводимости, использующие определенные предположения, также могут показывать температурную зависимость, похожую на зависимость $T^{1/4}$ [131–133].

Поляронный механизм проводимости фазы $CuCrO_2$ наблюдался на образцах монокристаллических тонких пленок толщиной 90 нм [115], в виде малой подвижности носителей заряда (~0.1 $см^2В^{-1}с^{-1}$), аппроксимацией температурной зависимости электропроводимости прыжковой моделью поляронов малого радиуса $\sigma = \frac{\sigma_0}{T} exp(-\frac{W}{k_B T})$, где W – активационная энергия прыжка (65-70 мэВ). При чем ниже температуры около 220 K зависимость подчиняется закону $T^{1/4}$ (рисунок 1.9).

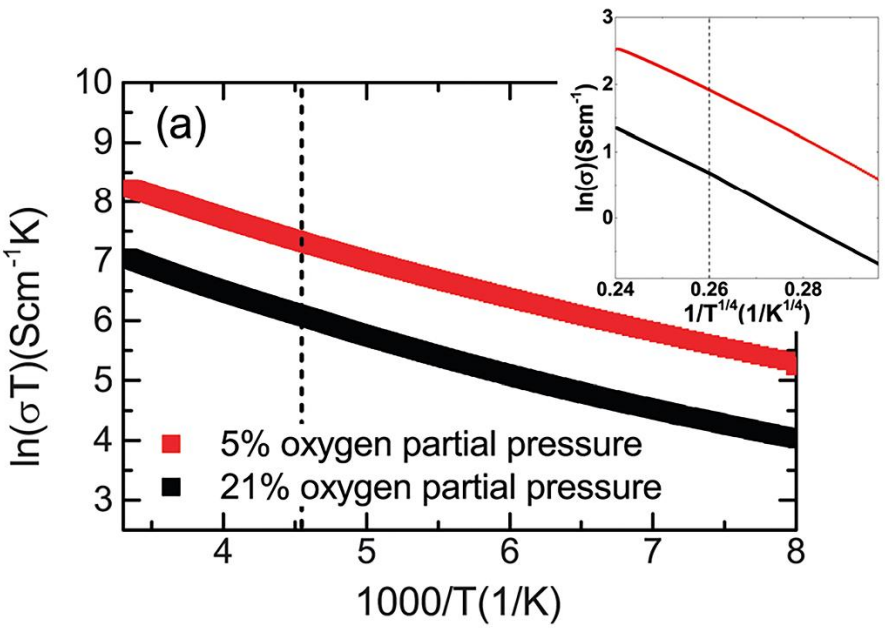


Рис. 1.9. Температурная зависимость электропроводимости для монокристаллических пленок $CuCrO_2$ при различных парциальных давлениях кислорода. На вставке показана аппроксимация по закону Мотта. Вертикальная пунктирная линия указывает на кроссовер в механизме проводимости (220 K) [115].

Также поляронный механизм проводимости наблюдался в керамических образцах твердых растворов $CuCr_{1-x}Sn_xO_2$ (x = 0.01, 0.03) [47]. По температурной зависимости электропроводимости можно заключить, что она хорошо описывается прыжковой моделью поляронов малого радиуса (рисунок 1.10). Исследователи с помощью данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установили, что в образцах наблюдается смешанное состояние меди Cu^{1+}/Cu^{2+} и хрома Cr^{2+}/Cr^{3+}. Общая формульная единица может быть записана как $Cu^{1+}_{1-y}Cu^{2+}_{y}Cr^{3+}_{1-2x}Cr^{2+}_{x}Sn^{4+}_{x}O_{2+z}$ Установлено, что механизм проводимости в данных составах осуществляется через прыжковый механизм поляронов малого радиуса за счет смешанного состояния меди, так как это более энергетически выгодно, чем прыжки носителей заряда через октаэдрические блоки подрешетки хрома.

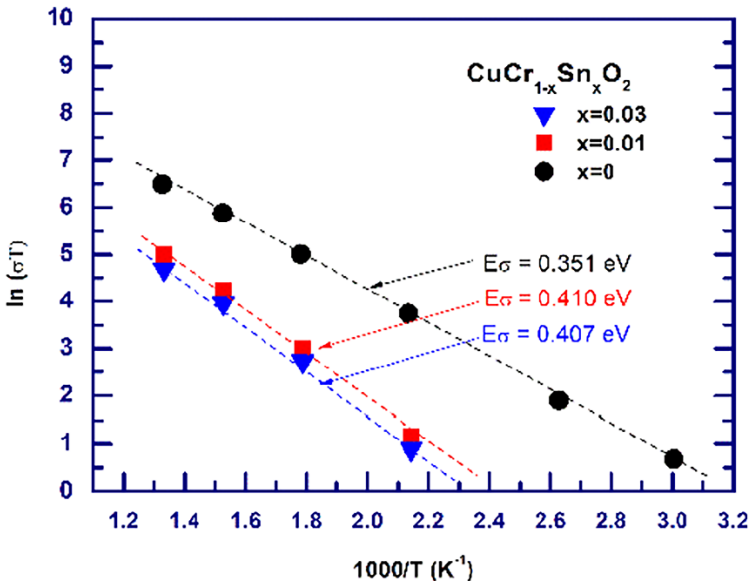


Рис. 1.10. Температурная зависимость электропроводимости для керамических образцов твердых растворов $CuCr_{1-x}Sn_xO_2$ [47].

1.4 Особенности диэлектрических свойств $CuCrO_2$

Данные о температурно-частотных зависимостях диэлектрической проницаемости ε(*T*, *f*) и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ(*T*, *f*), измеренных при $T \leq 480$ К и $f \leq 10$ МГц, приведены в работах [45, 52–57, 126, 134]. На изученных зависимостях, помимо максимума ε в области температуры Нееля T_N [52, 52, 134], других особенностей в литературе не обнаружено. Следует отметить, что имеются существенные противоречия в значениях ε при низких температурах, при которых отсутствуют релаксационные вклады, и эффекты проводимости, приведенных в разных работах: 27 (10 К) [126], 20 (22,5 К) [134], 15 (5 К) [54], 7 (4 К) [52], 90 (100 К) [57], 30–35 (20 К) [53]. Положение выраженных максимумов для керамических образцов $CuCrO_2$ при ~260 К и ~450 К на зависимостях ε(*T*) и tgδ(*T*) смещается в сторону высоких температур с ростом частоты [57], что свидетельствует о релаксационном характере диэлектрического отклика (рисунок 1.11). При чем зависимость ln$f(T_m)$ подчиняется закону Аррениуса $f = f_0 exp(-E_A/k_B T_m)$.

Вставка (α) на рисунке 1.11 показывает изменение ln(*f*) как функции 1000/*T*. (где *f* – частота, f_0 – предэкспоненциальный множитель, E_A - энергия активации, k_B – постоянная Больцмана, а T_m –температура, при которой наблюдается максимум тангенса угла диэлектрических потерь. Рассчитанное значение E_A для этого процесса релаксации оказывается равным 0.32 эВ. Такое значение энергии активации соответствует энергии прыжкового механизма проводимости поляронов малого радиуса [135]. Этот результат согласуется с результатами измерений тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей, согласно которым Cu находится в смешанном состоянии

окисления Cu^{1+} и Cu^{2+}. Таким образом, авторы делают вывод, что проводимость *p*-типа реализуется за счет прыжков дырок между Cu^{1+} и Cu^{2+}.

Принимая во внимание высокие максимальные значения ε (~6000 и 25000), особенности зависимостей ε(*T*, *f*) и tgδ(*T*), наблюдение пироэлектрического эффекта и петель диэлектрического гистерезиса в области 400–470 К, а также наблюдение полярных нанообластей в просвечивающем электронном микроскопе (рисунок 1.12), исследователи [57] классифицировали $CuCrO_2$ как «сегнетоэлектрик релаксорного типа». Однако этот вывод не согласуется с центросимметричным типом кристаллической структуры $CuCrO_2$. Также наблюдается сходство диэлектрических свойств $CuCrO_2$ с так называемыми материалами с колоссальной диэлектрической проницаемостью (КДП) [55, 57].

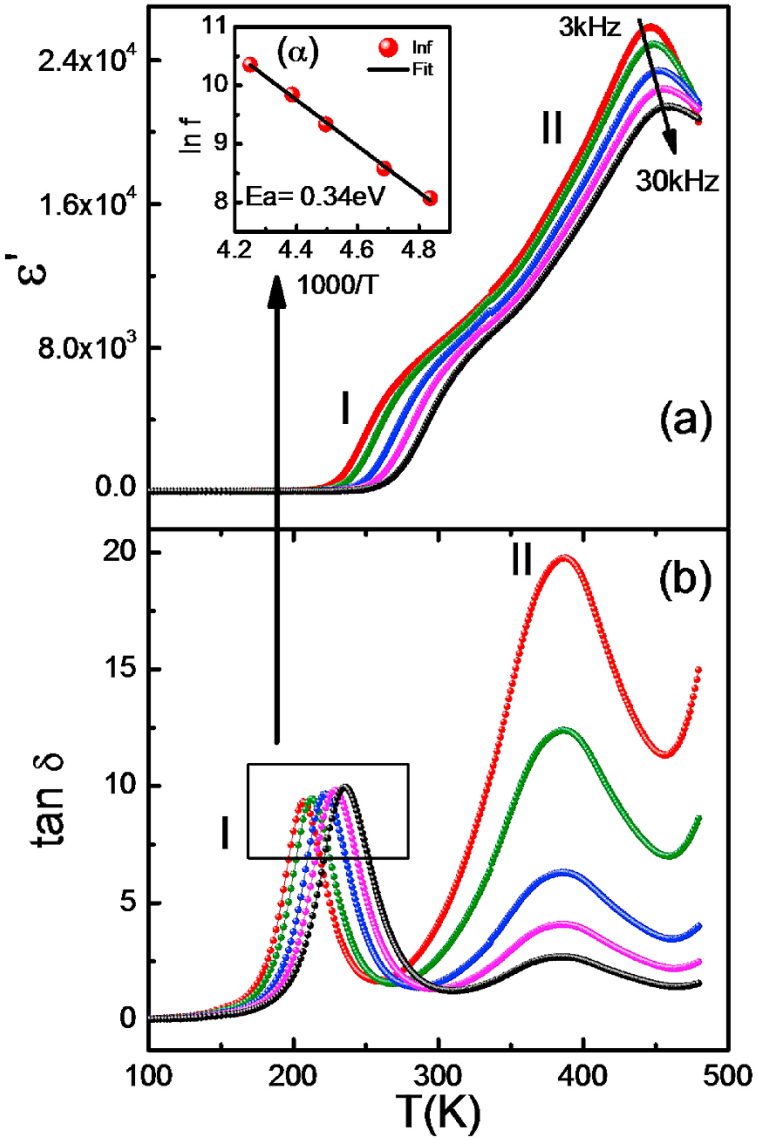


Рис. 1.11. (a) Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на выбранных частотах (b) Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь на выбранных частотах. Вставка (α) подтверждает релаксацию дебаевского типа [57].

Связь диэлектрических свойств и поляронных носителей заряда отмечается также в керамических образцах твердых растворов $CuCr_{1-x}Ge_xO_2$ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1) и $CuCr_{1-x}Sn_xO_2$ (x=0.01, 0.03) [45, 47].

Обнаружено, что диэлектрические свойства легированной Ge керамики $CuCrO_2$ коррелирует с проводимостью. Гигантская диэлектрическая проницаемость сопровождается высокой проводимостью постоянного тока и высоким значением tgδ (рисунок 1.12, рисунок 1.13). Отмечается, что гигантская диэлектрическая проницаемость нелегированной керамики $CuCrO_2$ должна коррелировать с прыжками поляронов [136, 137]. Прыжки носителей заряда между Cr^{3+} и Cr^{4+} могут быть ответственны за наблюдаемую гигантскую диэлектрическую проницаемость в нелегированной керамике $CuCrO_2$. Эффект внутреннего барьерного слоя конденсатора можно игнорировать как возможную причину этого гигантского диэлектрического поведения, поскольку объемное сопротивление $R_b \approx 125$ Ом*см и сопротивление на границах зерен $R_{gb} \approx 200$ Ом*см существенно не различаются. Замещения Ge позиции Cr вызывает значительное снижение проводимости, что указывает на уменьшение свободных носителей заряда. Согласно модели прыжков поляронов малого радиуса, ε′ уменьшается за счет уменьшения концентрации поляронов, которая коррелирует с концентрацией свободных зарядов [137].

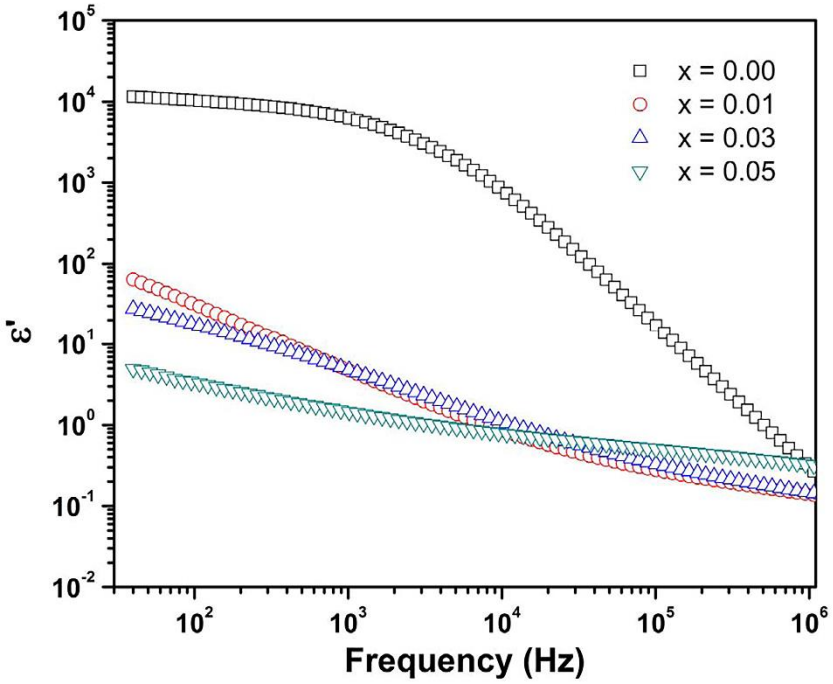


Рис. 1.12. Частотная зависимость ε′ при комнатной температуре нелегированной $CuCrO_2$ и легированной Ge керамики $CuCrO_2$ [45].

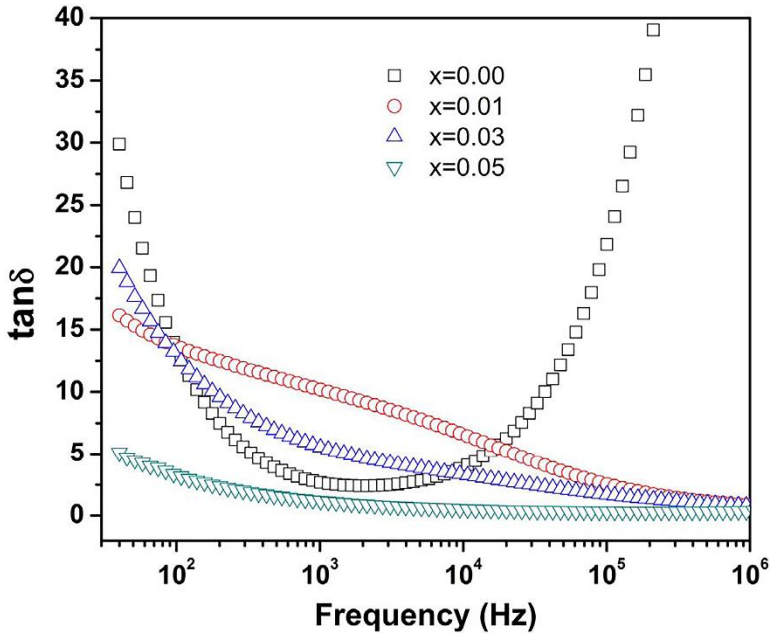


Рис. 1.13. Частотная зависимость tgδ при комнатной температуре нелегированной $CuCrO_2$ и легированной Ge керамики $CuCrO_2$ [45].

Единственной работой по комплексному исследованию диэлектрических свойств монокристаллических образцов $CuCrO_2$ является исследование [126]. Следует отметить, что фаза $CuCrO_2$ является известным мультиферроиком, в котором спин-хиральная структура сегнетоэлектрических доменов может быть тонко настроена с использованием как магнитных, так и электрических полей [53, 54]. Для изучения взаимосвязи между электрическим и магнитным порядками в исследуемых монокристаллах $CuCrO_2$ были выполнены диэлектрические измерения без и с магнитным полем, приложенным перпендикулярно переменному электрическому току. Диэлектрическая проницаемость измерялась в плоскости *ab* и вдоль оси *c* монокристаллов $CuCrO_2$. Существуют две возможные конфигурации для измерения диэлектрической проницаемости в плоскости: c1 и c2, схематически представленные на вставке рисунка 1.14. Для конфигурации c1 (рисунок 1.14) наблюдается один пик на кривой ε`(*T*) при температуре Нееля $T_N$ = 24 К, положение которого не зависит от частоты и для которого диэлектрические потери малы. Для второй конфигурации c2 ε` также имеет пик при T_N на максимальной частоте 100 кГц, но из-за формы и размера измеряемого монокристалла электроды намного меньше (а толщина конденсатора намного больше), чем в конфигурации c1, что приводит к очень шумным измерениям. Измерения вдоль оси *c* представлены на рисунке 1.15.

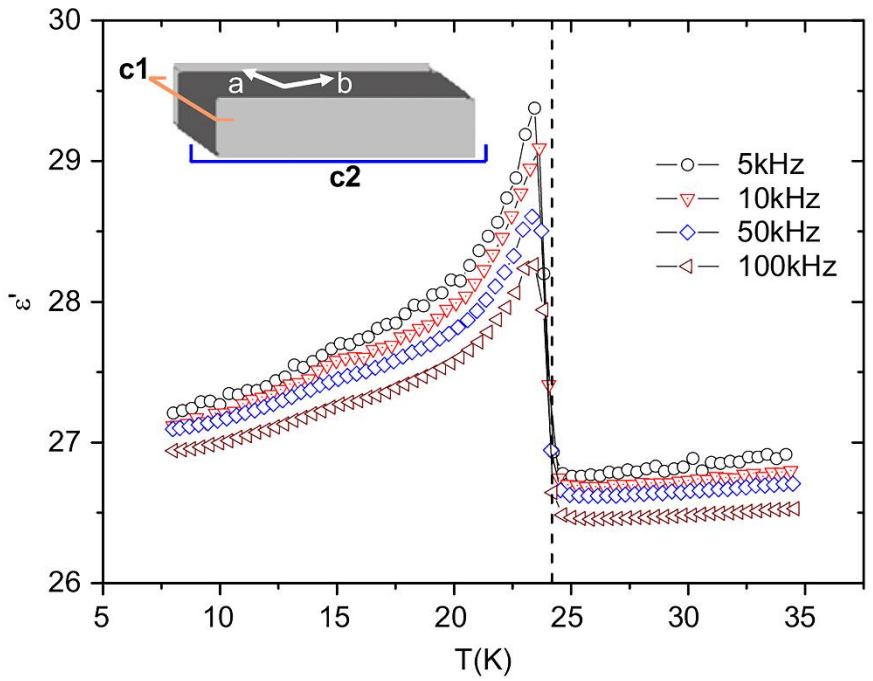


Рис. 1.14. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в плоскости *ab* (при *f* = 5, 10, 50 и 100 кГц) в конфигурации c1. Вставка: схематическое изображение двух возможных конфигураций (c1 и c2) электродов на поверхности монокристалла для измерения диэлектрической проницаемости в плоскости. Пунктирная линия указывает температуру Нееля [126].

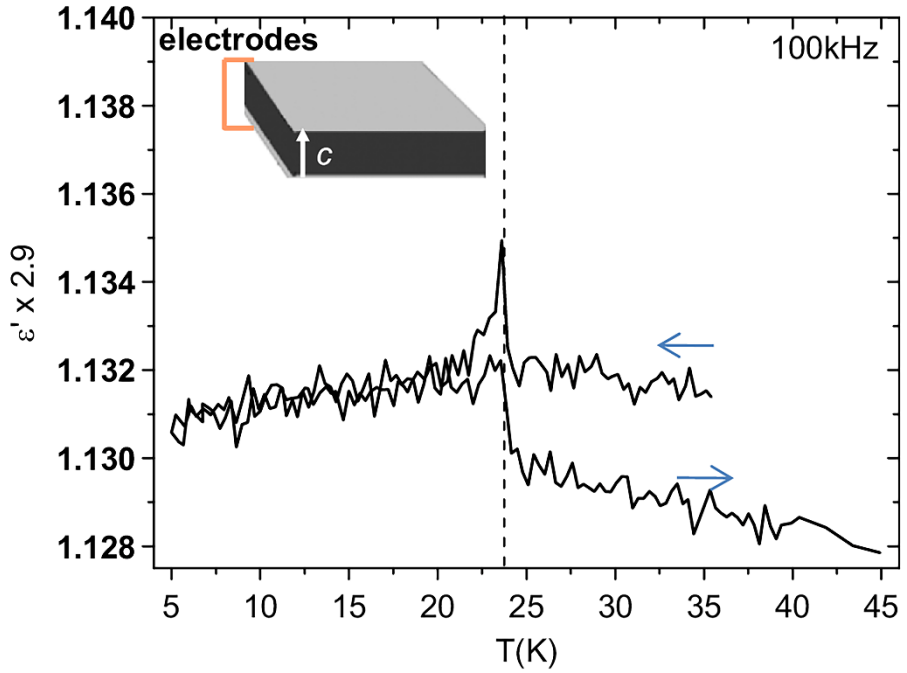


Рис. 1.15. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости, измеренной вдоль оси *c* при 100 кГц. Вставка: конфигурация измерения [126].

Магнитоэлектрический эффект, измеренный в конфигурации c1 при постоянных температурах выше и ниже T_N, представлен на рисунке 1.16. Эффект симметричен при приложении магнитного поля ±9 Тл, его величина увеличивается с ростом температуры до T_N = 24 К и становится равной нулю

при 25 К. Наблюдается гистерезис ниже T_N, более выраженный для T = 23 К и при 5 Тл (рисунок 1.17). Гистерезис также наблюдался на кривых (dM/dH), ε и поляризации P от магнитного поля в [54].

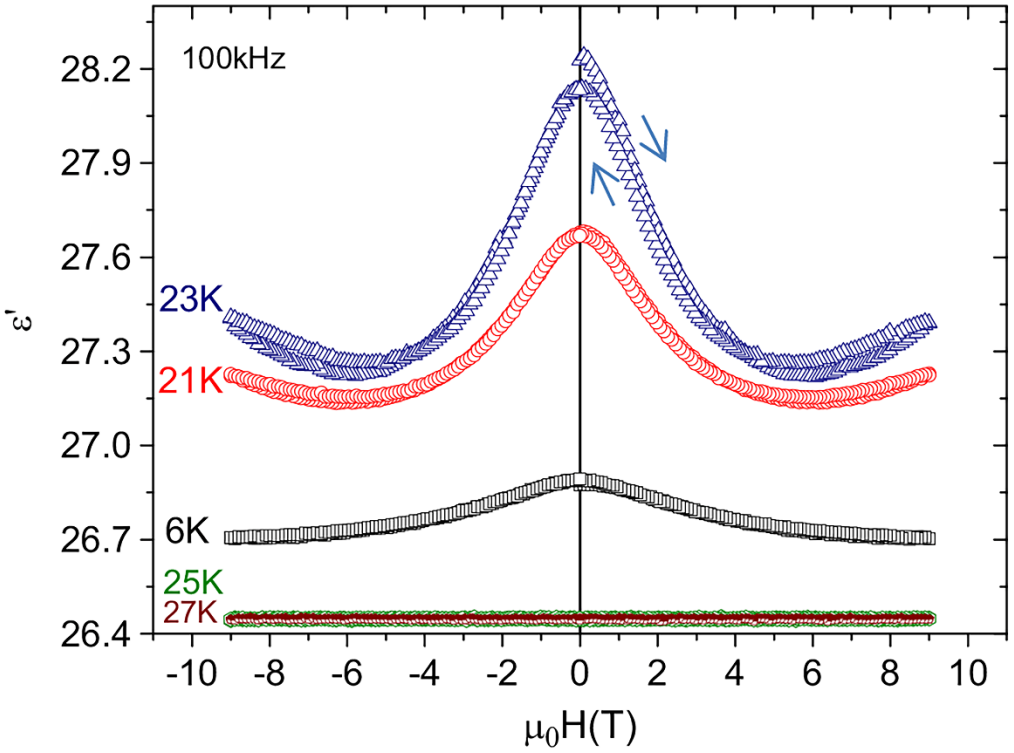


Рис. 1.16. Зависимость диэлектрической проницаемости от магнитного поля (конфигурация c1) при постоянных температурах (6, 21, 23, 25 и 27 К) [126].

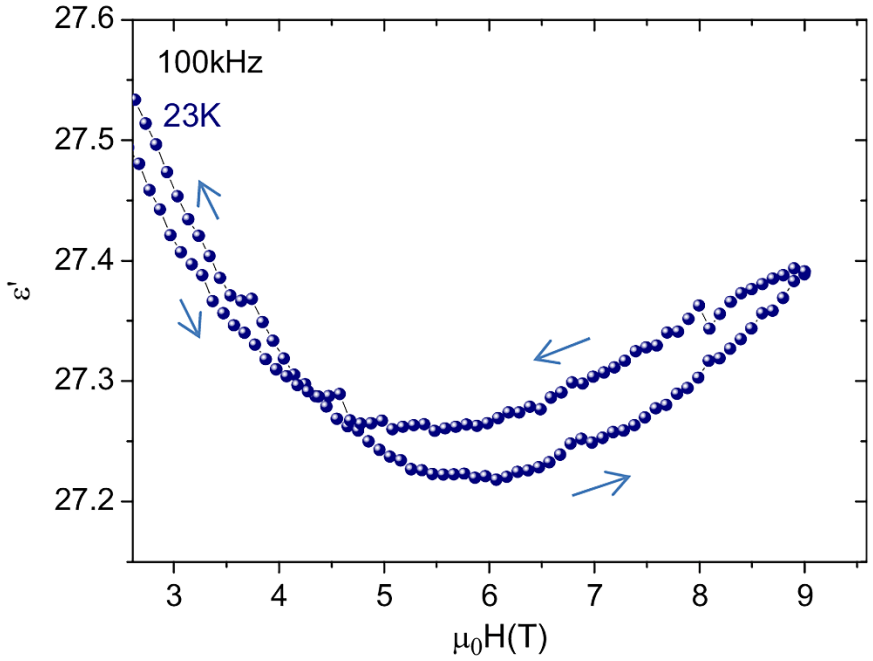


Рис. 1.17. Выраженный гистерезис на зависимости диэлектрической проницаемости от магнитного поля при T = 23 К [126].

Поляризация P в плоскости ab как функция температуры кристалла показана на рисунке 1.18. Вдоль оси c поляризация не изменяется, что имеет

решающее значение, поскольку позволяет сделать выбор между двумя магнитными структурами, геликоидальной или циклоидальной, первоначально предложенными в исследовании нейтронной порошковой дифракции [138].

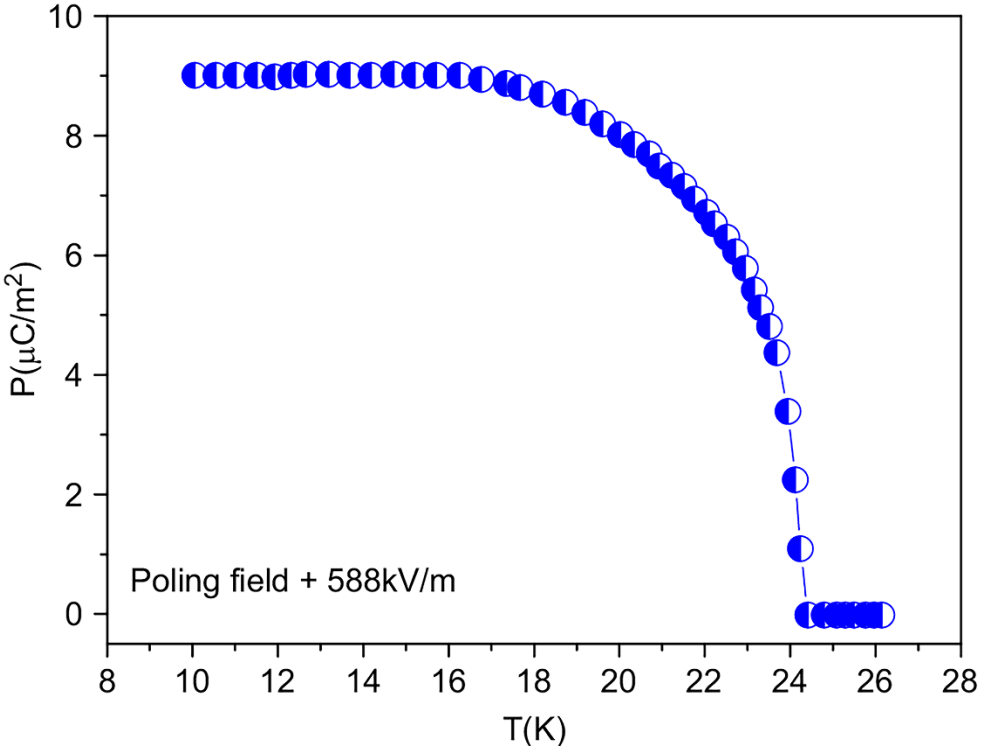


Рис. 1.18. Температурная зависимость поляризации в плоскости *ab* монокристалла $CuCrO_2$, полученная при поляризующем поле 588 кВ/м [126].

1.5 Другие свойства $CuCrO_2$

На данный момент имеется крайне мало исследований, посвященных синтезу и изучению свойств объемных монокристаллов $CuCrO_2$. [53, 54, 84, 87]. Монокристаллы этой фазы были получены методом раствор-расплавной кристаллизации с использованием в качестве флюса $K_2Cr_2O_7$ [84, 87] или Bi_2O_3 [53, 54]. В результате в обоих случаях фаза $CuCrO_2$ синтезируется в виде темных прозрачных гексагональных пластин бордового цвета с поперечными размерами около 0.1 мм и толщиной около 0.01 мм.

Магнитная структура $CuCrO_2$ неоднократно исследовалась методами дифракции нейтронов [53, 54, 84]. $CuCrO_2$ является квазидвумерным гейзенберговским антиферромагнетиком (АФМ) (Cr^{3+}, S = 3/2) с температурой Нееля T_N около 24 K на треугольной решетке, в которой упаковка магнитных атомов Cr образует слоистый ромбоэдрический антиферромагнетик [53, 54]. Как уже было отмечено, переход ниже T_N в магнитноупорядоченное состояние со спиральной спиновой структурой индуцирует в $CuCrO_2$ сегнетоэлектрическое состояние со спонтанной поляризацией $P \leq 0.03$

мкКл/см^2. Также были исследованы магнитострикционные свойства в температурной области около фазового перехода [126]. Установлено, что движущая сила, вызывающая искажение решетки, тесно связана со спиновой системой, о чем свидетельствует одновременное возникновение искажения кристаллической решетки и магнитного перехода при T_N.

Кроме того, сообщалось о возможности использования медных делафосситов в качестве катализаторов для конверсии синтез-газа в линейные спирты и альдегиды, [89, 139], для расщепления воды [140], разложения токсичных газов, происходящих из двигателей внутреннего сгорания, окисления несгоревших горючих газов и CO, селективного окисления CO, окисления HCl и в качестве фотокатализаторов для восстановления CO_2 [141].

О проявлении материалом сверхпроводящих свойств с высокой критической температурой (T_c=118 К) сообщалось в работе [142], в остальных исследованиях сверхпроводимость в этой фазе не наблюдалась.

1.6 Свойства твердых растворов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$

Исследование свойств твердых растворов делафоссита $CuCrO_2$ критически важно для способности управления, понимания, применения свойств фазы. Имеются работы по замещению подрешетки меди [51, 76, 93, 121] и хрома [45, 47, 48, 55, 56, 67, 98, 143–146]. Однако несмотря на огромное количество публикаций по чистой фазе $CuCrO_2$ и твердым растворам $Cu_{1-x}Mg_xCrO_2$ и прочим упомянутым растворам выше, имеется крайне мало исследовательских работ по изучению фаз $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ [143–146]. Данные фазы были бы крайне крайне интересны за счет проявления поляронных свойств проводимости у чистых $CuCrO_2$ и $CuAlO_2$, а также за счет влияния замещения позиции хрома на транспортные и другие свойства.

Выше были представлены исследования зонной структуры $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ (x=0, 0.5, 1) с помощью расчетов по теории функционала плотности [98]. Помимо этого, на керамических образцах $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ с $0 \leq x \leq 0.4$ исследованы температурные зависимости магнитной проницаемости в диапазоне от 2 до 300 К и теплоемкости при температурах от 2 до 150 К при x = 0, 0.15 [143]. Установлено, что антиферромагнитный переход существует для фаз при $x \leq 0.2$.

В работе [144] получены данные о поглощении и выделении кислорода при нагревании твердого раствора в атмосфере водорода. Этот процесс происходил благодаря обратимой реакции, изменяющей кристаллическую структуру делафоссита на структуру типа корунда.

В работе [145] получены и исследованы тонкие пленки твердых растворов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$. Микроструктура этих пленок, а также их диэлектрическая проницаемость были изучены при $0.95 \leq x \leq 1$. Установлено, что с увеличением содержания Al диэлектрическая проницаемость твердых растворов увеличивается.

В работе [146] приведены данные по спектрам оптического пропускания в диапазоне от 200 до 800 нм, а также температурные зависимости электросопротивления тонких пленок твердых растворов при $0.985 \leq x \leq 1$ в диапазоне температур от 250 до 300 К.

1.7 Выводы из литературного обзора, постановка целей и задач исследований

На основе приведенных данных из литературного обзора можно заключить, что соединения со структурой делафоссита, в частности фаза $CuCrO_2$ является крайне перспективной для применения ее в области оптоэлектронных устройств нового поколения. $CuCrO_2$ является одной из немногих фаз, которая может подойти на роль прозрачного проводящего оксида с полупроводниковой проводимостью *p*-типа. Можно отметить огромное количество исследовательских работ по изучению оптических, свойств электропроводимости чистой фазы $CuCrO_2$ и ее твердых растворов. Несмотря на это имеется ряд критически важных для применения проблем:

а) Имеется крайне мало работ по изучению кристаллической структуры делафоссита $CuCrO_2$. В частности, большое число параметров, определяющих кристаллическую структуру, таких как заселенность позиций Cu, Cr, O, разность электронной плотности и других, отсутствует в литературе.

Кристаллическая структура изучена в работах Crottaz [84, 87] с помощью рентгеноструктурного анализа, однако данные исследования на современном оборудовании не проводились.

б) Наблюдается значительный разброс значений прямой и непрямой запрещенной зоны, полученных с помощью расчета по теории функционала плотности (прямая E_g = 2–4 эВ, непрямая E_g =1–3 eV) [3, 5, 6, 40, 69, 89–93], полученных на основе экспериментальных данных оптической и рентгеновской спектроскопии (прямая E_g = 2.9–3.6 эВ, непрямая E_g =1.3–2.8 эВ) [43–51].

$CuCrO_2$ является полупроводником *p*-типа без дополнительного легирования. В связи с этим встает вопрос об энергетически выгодных дефектах кристаллической структуры, определяющих свойства проводимости

этой фазы. На основании расчетов по теории функционала плотности исследователи в основном сходятся во мнении, что именно вакансии меди играют ключевую роль в образовании основных носителей заряда в фазе $CuCrO_2$ [102]. Также имеются работы по изучению влияния подрешетки хрома [45, 47, 48, 55, 56, 67, 98, 143–146] на свойства проводимости. Здесь стоит отметить, что полупроводниковые и диэлектрические свойства твердых растворов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ практически не изучены. Можно заключить, что экспериментально связь транспортных свойств и определенных дефектов кристаллической структуры точно не установлена.

В некоторых работах по исследованию свойств проводимости фазы $CuCrO_2$ отмечается, что носителями заряда являются поляроны малого радиуса [40, 44, 45, 47, 57, 69, 74, 86], что подтверждается прыжковой моделью поляронов малого радиуса $\ln(\sigma T) \sim 1/T$, а также малыми значениями подвижности носителей заряда (~0.1 $см^2В^{-1}с^{-1}$). Однако в литературе абсолютно отсутствуют данные о нелинейных свойствах электропроводимости, хотя исходя из наличия поляронов малого радиуса в качестве носителей заряда согласно теоретическим работам Emin [133, 147, 148], следует ожидать S-образные вольт-амперные характеристики, эволюция которых под действием температуры и электрического поля несомненно представляет интерес для научного сообщества.

в) Работы по изучению полупроводниковых, диэлектрических свойств объемных монокристаллических образцов фазы $CuCrO_2$ в широком диапазоне температур отсутствуют.

С учетом вышесказанного можно заключить, что полупроводниковые, диэлектрические свойства фазы $CuCrO_2$ являются не до конца изученными, что критически важно для широкого применения этого соединения, в частности, в качестве прозрачного проводящего оксида *p*-типа. Таким образом, решение поставленных проблем несомненно имеет определяющее научное и прикладное значение.

Целью работы является получение керамических и монокристаллических образцов фазы $CuCrO_2$ со структурой делафоссита, керамических образцов твердых растворов на ее основе $CuCr_{1-x}Al_xO_2$, изучение их кристаллической структуры, полупроводниковых, диэлектрических и нелинейных электрических свойств.

Основными задачами работы являлись:

- синтез керамических образцов твердых растворов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$, монокристаллов $CuCrO_2$, изучение термической устойчивости, фазовых переходов $CuCrO_2$ методами дериватографического анализа, мёссбауэровской спектроскопии;

- изучение особенностей атомно-кристаллического строения монокристаллов $CuCrO_2$ методом рентгеноструктурного анализа, микроструктуры керамических образцов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ методом сканирующей электронной микроскопии;

- определение стехиометрии образцов методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, оже-спектроскопии;

- изучение диэлектрических, полупроводниковых, нелинейных свойств электропроводимости полученных фаз, влияние на них химического состава, метода синтеза.

Раздел 2. Методы получения и изучения образцов

2.1.Получение керамических и монокристаллических образцов

Получение керамических образцов проводили по обычной керамической технологии. Монокристаллические образцы синтезировались по методу раствор-расплавной кристаллизации. В качестве исходных химических реактивов использовались оксиды с содержанием основного компонента не менее 99.5%.

Синтез керамики включал следующие этапы:

– дозирование исходных компонент в пропорции, необходимой для получения фазы;

– гомогенизация смесей исходных оксидов;

– твердофазный синтез гомогенизированных смесей;

– измельчение в мелкозернистый порошок продуктов твердофазного синтеза;

– приготовление формовочной массы, представляющей собой смесь порошка синтезированной фазы с 5% водным раствором поливинилового спирта;

– формование таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1 – 2 мм под давлением 150 кГ/см^2;

– спекание таблеток в печи.

Синтез монокристаллических образцов включал следующие этапы:

– дозирование исходных компонент в пропорции, необходимой для получения фазы;

– гомогенизация смесей исходных оксидов;

– раствор-расплавная кристаллизация гомогенизированных смесей;

– выделение монокристаллов из полученного конгломерата;

Используемое оборудование:

– электронные весы ADAM HCB302 фирмы ADAM Equipment (для дозирования исходных компонент);

– печь СНОЛ 12/16 (рис. 2.1) с размером рабочей камеры 200×300×200 мм, автоматизированным восьми ступенчатым микропроцессорным регулятором температур и хромит-лантановыми нагревательными

элементами, обеспечивающими нагрев до 1650°С (для проведения твердофазного синтеза порошков, спекания керамики, раствор-расплавной кристаллизации);

– ручной гидравлический пресс фирмы Shimadzu (давление до 1000 кГс/см^2) (рис. 2.2) с набором пресс-форм для формования заготовок.

Рис. 2.1. Лабораторная печь СНОЛ 12/16.

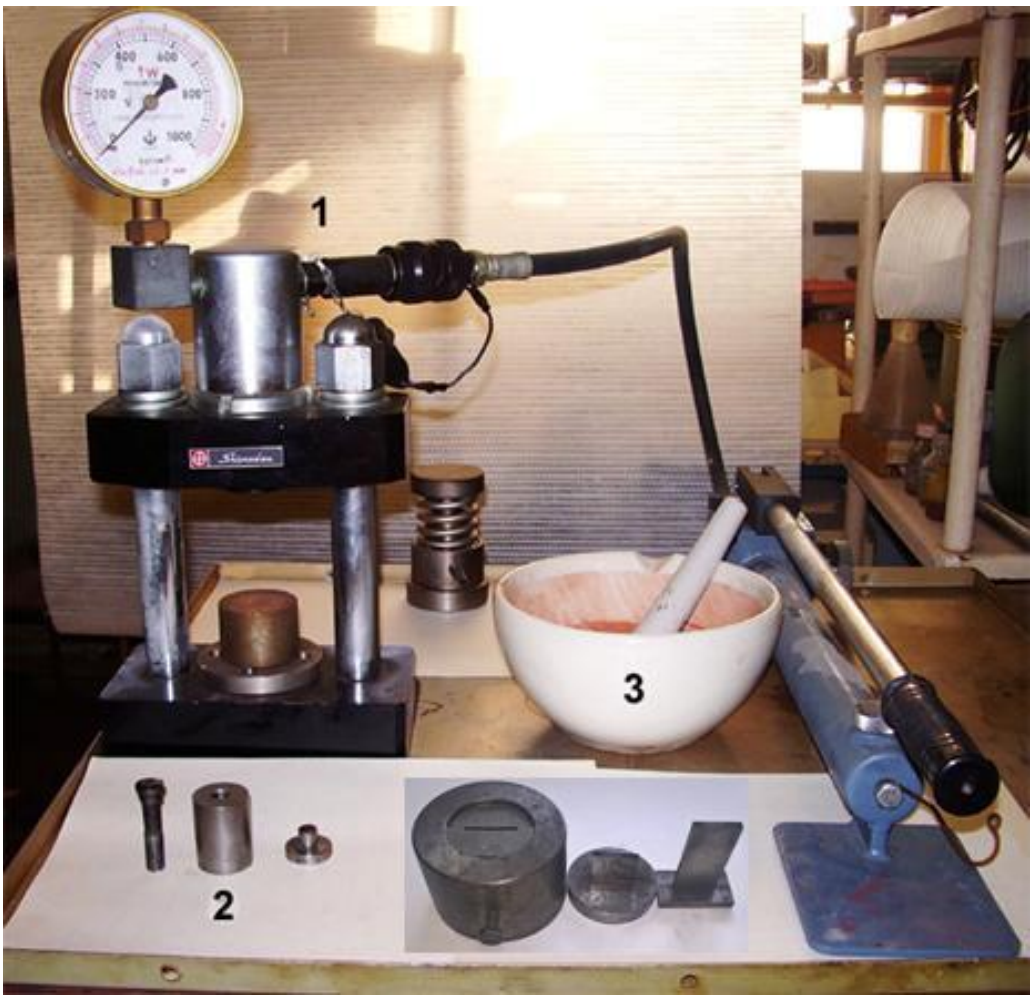


Рис. 2.2. Гидравлический пресс Shimadzu 1 – гидравлический пресс, 2 – пресс формы, 3 – ступка.

2.2.Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводили на фильтрованном CuK_α излучении с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 (производитель НПП "Буревестник", г. Санкт-Петербург), который был модернизирован путем сочленения его с компьютером через соответствующие интерфейсные платы (рис. 2.3). При идентификации фаз использовали международную базу данных порошковой дифракции ICDD [171]. При индицировании дифрактограмм, уточнении симметрии и параметров элементарной ячейки изучаемых фаз использовали специализированную компьютерную программу «CELREF for unit cell refinement» [172].

Режим съемки дифрактограмм: рентгенооптическая схема по Брэггу–Брентано, диапазон углов по шкале 2Θ от 7° до 80°, дискретный режим съемки, скорость сканирования 1 град/мин, шаг 0.02°, экспозиция 1 с, CuK_α-излучение, никелевый фильтр, сцинтилляционный счетчик с кристаллом NaI, напряжение

на рентгеновской трубке 30 кВ, ток 20 мА. Для повышения точности определения брэгговских углов отражения 2Θ в исследуемые образцы добавляли измельчённые в порошок кристаллы Ge (a=5.6567(6) Å), рентгеновские рефлексы от которых использовали в качестве внутреннего эталона. Погрешность определения 2Θ в этом случае не превышала ±0.02°.

Рис. 2.3. Автоматизированный рентгеновский дифрактометр на базе ДРОН-4.

2.3. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ исследуемых монокристаллов проведен на Bruker APEX-II с детектором PHOTON-II при 120 К и 293 К (графит-монохроматизированное излучение MoK_{α}, λ = 0.71073 Å, ω-сканирование).

Для интегрирования отражений XRD использовалась программа SAINT v.8.38A. Численная поправка на поглощение рентгеновских лучей для габитуса кристалла и равномерное масштабирование интегральных интенсивностей были применены с помощью программы SADABS v.2016/2 из программного обеспечения Apex3 [30]. Структура кристалла была определена с использованием программного пакета Bruker SHELXTL Apex3 [30, 31] и программы XPREP для определения пространственной группы, а также программ XT и XL для определения и уточнения кристаллической структуры соответственно. Кристаллическая структура была уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2(hkl) с анизотропными тепловыми параметрами для всех атомов.

2.4. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) синтезированных образцов проводилась с использованием сканирующего электронного микроскопа СЭМ Zeiss Ultra 55 при ускоряющем напряжении 10 кВ. Анализ полученных изображений проводился с использованием программного обеспечения ImageJ [18].

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (СЭМ-ЭРС) проводилась в течении 50 с при напряжении 10 кВ, картируя все обнаруживаемые элементы. Для каждого исследуемого образца было проведено пять измерений СЭМ-ЭРС с выбранной областью приблизительно 100 мкм.

2.5. Оже-электронная спектроскопия

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

Параметры полусферического электронного анализатора: Анализатор работал в режиме M4 с постоянным потенциалом ретардации и относительным энергетическим разрешением 0.3%.

Для анализа глубинного профиля образца использовалась ионная пушка со следующими параметрами: энергия ионов аргона 2000 эВ, угол травления 41 градус. Скорость травления, откалиброванная по SiO_2, составляла 10.2 нм/мин. Чувствительность метода по глубине составляла 2–5 нм.

2.6. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ проводили на модернизированном дериватографе Q 1500 D системы «Paulik-Paulik-Erdei» фирмы MOM (Венгрия) (рис. 2.4), сочлененным через интерфейсную плату с компьютером. При исследованиях использовали платиновые тигли ёмкостью 3 мл, в качестве эталонного вещества – прокалённый при 1500°С оксид алюминия Al_2O_3. Запись временных зависимостей температуры (кривая *T*), разности температуры образца и эталонного вещества (кривая ДТА) и массы образца (кривая ТГ) осуществляли со скоростью нагрева или охлаждения печи, лежащей в пределах 5 – 20 град/мин.

Рис. 2.4. Модернизированный дериватограф Q 1500 D системы «Paulik-Paulik-Erdei». I - блок питания, II – блок программного регулятора нагрева, III - блок термовесов (III - 1 -весы; III - 2 - дифференциальный трансформатор преобразования ТГ; III - 3 – магнит; III - 4 – катушка), IV - блок печей (IV – 1, 2 – термопары; IV - 3, 4 – тигли для пробы и для инертного вещества, IV - 5, 6 – керамические трубки, IV - 7(8) -печь), V - модуль АЦП, VI - персональный компьютер.

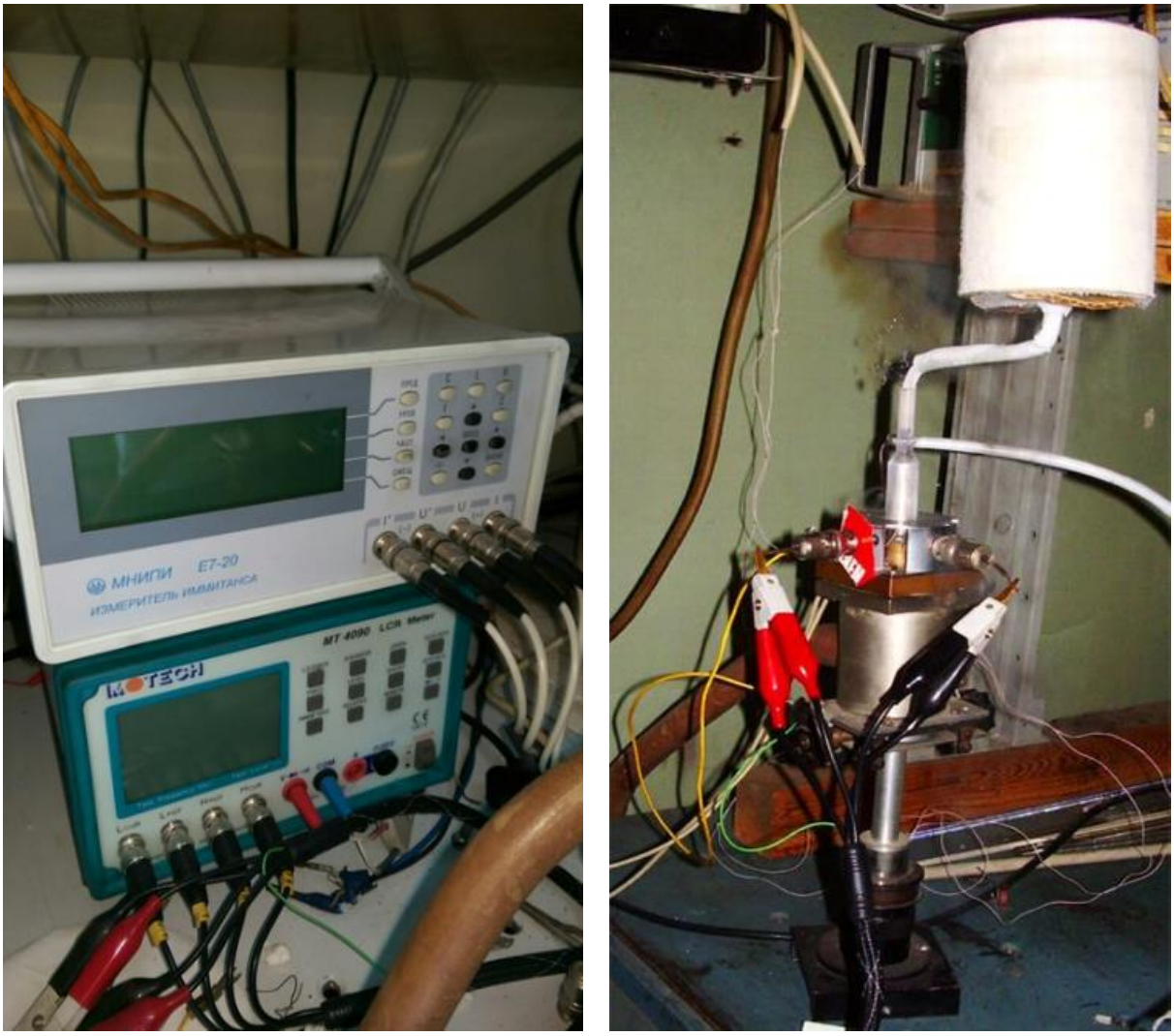
2.7. Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровские спектры (МС) исследовались классическим методом пропускания с использованием мессбауэровского спектрометра на базе многоканального анализатора Nokia LP 4840, работающего в режиме постоянного ускорения. Исследуемые образцы представляли собой тонкие слои порошка $CuCr_{0.96}{}^{57}Fe_{0.04}O_2$, нанесенного из спиртового раствора на алюминиевую фольгу. Толщина образцов составляла 20 мг/см^2.

2.8. Диэлектрические измерения

Измерения диэлектрической проницаемости ε, тангенса угла диэлектрических потерь tgδ и проводили с использованием измерителя

иммитанса Е7-20 производства МНИПИ, Минск (рис. 2.5) в диапазоне частот измерительного поля f =25 – 10^6 Гц, амплитуда напряжения электрического поля составляла при этом 1 В/см.



а) б)

Рис. 2.5. а) – внешний вид установок LCR – измерителя МТ – 4090 и измерителя иммитанса Е7-20; б) – ячейка для измерения С, tgδ, при температуре от 70 до 400 К в среде форвакуума.

2.9. Измерения электросопротивления на постоянном токе

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

температуры при измерениях составляла 0.1 К/с. Более детально электрическая схема измерения электрических характеристик исследуемых образцов изображена на рисунке 2.6.

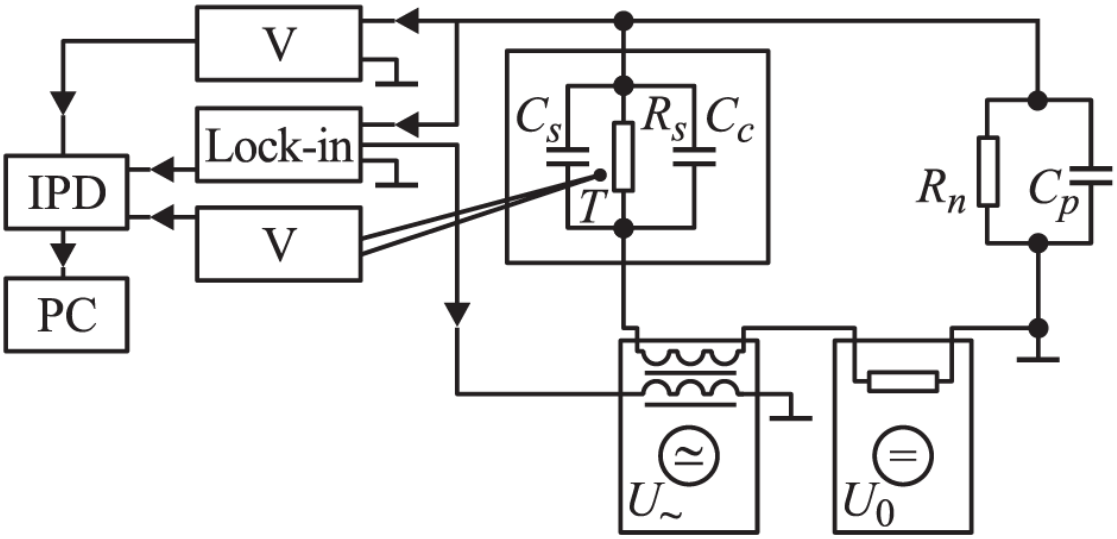


Рис. 2.6. Электрическая схема, используемая для измерений электрических характеристик исследуемых образцов: V – универсальный цифровой вольтметр Щ-300, Lock-in – фазочувствительный нановольтметр PAR-124a, $U_\sim$ – источник переменного напряжения, U_0 – источник постоянного напряжения Б-32, IPD – интерфейс физических приборов, PC – персональный компьютер, T – термопара, R_s и C_s – эквивалентные сопротивление и емкость образца, C_c – емкость измерительной ячейки без образца (8.0 пФ), R_n – нагрузочное сопротивление, C_p – паразитные емкости (проводов и т. д.).

Раздел 3. Обнаружение эффекта порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние в керамических образцах фазы 3R-$CuCrO_2$

3.1. Введение

Фаза $CuCrO_2$ обладает интересными с научной и прикладной точек зрения характеристиками. Однако имеющиеся экспериментальные данные и теоретические модели о диэлектрических свойствах, свойствах проводимости неполны и противоречивы. Противоречивы сведения о возможности частичного изменения валентных состояний катионов в $CuCrO_2$ (Cu^{+}/Cu^{2+} [51, 76, 93, 121] или Cr^{3+}/Cr^{4+} [45, 47, 48, 55, 56, 67, 98, 143–146]); неполны и противоречивы данные о температурно-частотных зависимостях диэлектрической проницаемости $CuCrO_2$; отсутствуют сведения о влиянии постоянного электрического поля на проводимость. Возможное существование поляронов в качестве носителей заряда в данной фазе может позволить наблюдение разрушения поляронного состояния носителей заряда под действием внешнего электрического поля, что способно привести к эффекту переключения образцов из высокоомного в низкоомное состояние [147, 148]. Проявление в образцах данного эффекта порогового переключения может привести к наличию участка отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС), что позволит использовать фазу $CuCrO_2$ в качестве активных элементов коммутационных устройств; стабилизаторов напряжения и ограничителей тока; управляемых индуктивных элементов; в схемах различных релаксационных генераторов, а также энергонезависимой резистивной памяти с произвольным доступом (ReRAM) [149, 150]. По сравнению с используемыми халькогенидными стеклообразными полупроводниками (например, в системе Te-As-Ge-Si) пороговопереключаемые образцы на основе оксидных фаз переходных металлов обладают рядом важных и очевидных преимуществ, связанных с их технологичностью, дешевизной, экологическими факторами, эксплуатационными характеристиками. На основе материалов с ОДС с явлением резистивного переключения широко исследован ряд альтернатив современной Flash-памяти для получения более мощной и функциональной энергонезависимой памяти.

Настоящий раздел диссертационной работы посвящен проведению детальных исследований термогравиметрических, рентгеноструктурных, мессбауэровских, диэлектрических свойств, вольт-амперных характеристик, температурных зависимостей проводимости на постоянном токе и влияния постоянного напряжения на свойства синтезированных образцов керамики $CuCrO_2$.

3.2. Синтез керамических образцов $CuCrO_2$

Синтез образцов осуществлялся в воздушной атмосфере по твердофазной реакции по обычной керамической технологии. В качестве исходной шихты использовалась гомогенизированная смесь оксидов Cr_2O_3 (ч.д.а.) и CuO (ч.д.а.) взятых в пропорции, соответствующей формуле $Cr_2O_3 \cdot 2CuO$. Гомогенизацию смеси проводили путем растирания порошков в агатовой ступке в среде этанола. Шихту подвергали 4-кратному обжигу с последовательным нагревом от 900 ◦C до 930 ◦C, затем до 950 ◦C и до 980 ◦C с выдержкой по 2 ч при каждой температуре.

Из измельченных продуктов обжига с помощью гидравлического пресса формовали таблетки под одноосным давлением 15 МПа. В синтезированные порошки вводили связующее в виде 5 мас. % водного раствора поливинилового спирта. Спекание образцов проводили при 1300 ◦C в течение 1 ч с охлаждением в режиме выключенной печи.

В результате были получены керамические образцы в виде цилиндрических таблеток диаметром D = 10 мм и толщиной h = 1–2 мм, плотность полученной керамики составила 93% от рентгеновской.

Для электрофизических исследований на плоские поверхности таблеток наносили электроды путем вжигания серебросодержащей проводящей пасты.

Для исследования спектров Мёссбауэра также были синтезированы образцы $0.98CuCrO_2 \cdot 0.02^{57}Fe_2O_3$ путем добавления $^{57}Fe_2O_3$ к полученной керамике $CuCrO_2$ с последующим обжигом при 1100 ◦C и 900 ◦C в течение 1 и 2 ч соответственно и охлаждением в режиме выключенной печи.

3.3. Рентгенофазовый анализ

Все рефлексы дифрактограмм (рис. 3.1) керамики $CuCrO_2$, спеченной при 1300 ◦C, хорошо идентифицируются на основе гексагональной элементарной ячейки с параметрами a = 2.9745(8) Å, c = 17.087(2) Å, что соответствует литературным данным по ромбоэдрическому 3R-политипу фазы $CuCrO_2$ [78, 84, 87, 88]. Полученные дифрактограммы не содержат неидентифицированных рефлексов.

Рентгеновские рефлексы от гексоганального 2H-политипа $CuCrO_2$ [84] не наблюдаются. Образцы, полученные при 950◦C, а также образцы после термогравиметрического анализа $CuCrO_2$ с нагревом до 1300 ◦C и образцы $Cu(Cr_{0.96}{}^{57}Fe_{0.04})O_2$ имеют одинаковые дифрактограммы фазы 3R–$CuCrO_2$, размеры их элементарных ячеек практически совпадают между собой (рис. 3.1) в пределах экспериментальных погрешностей.

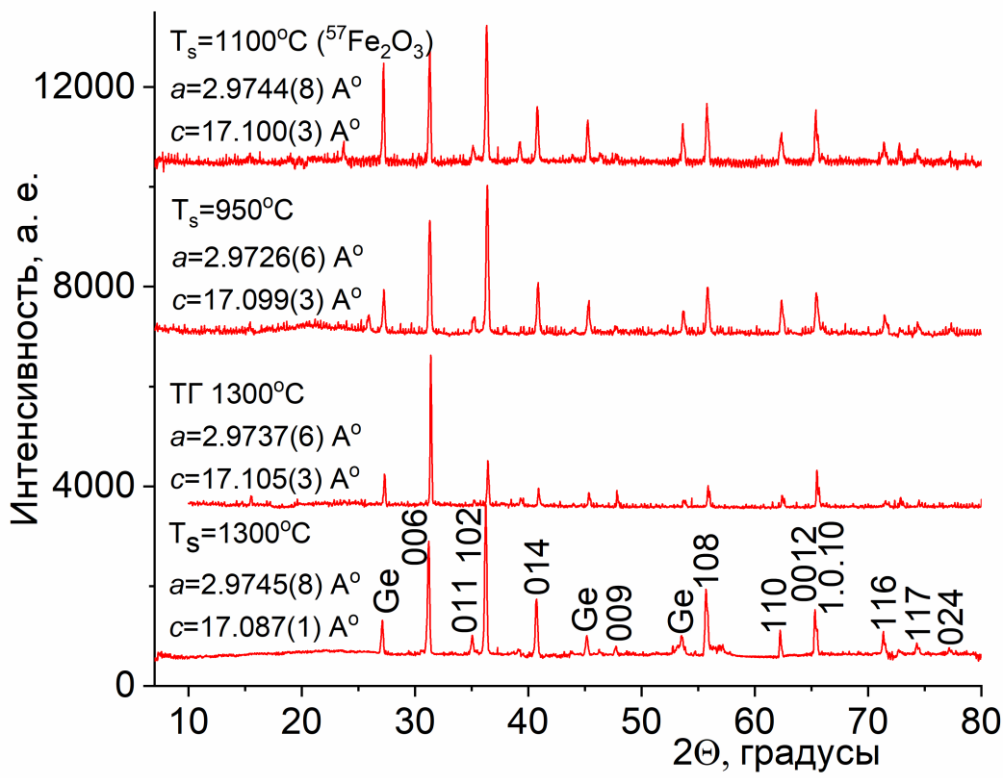


Рис. 3.1. Рентгеновские дифрактограммы образцов $CuCrO_2$ и $Cu(Cr_{0.96}{}^{57}Fe_{0.04})O_2$ с добавлением кристаллического порошка Ge в качестве эталона. В левой части рисунка приведены данные об условиях получения каждого образца (Ts – температура синтеза, ТГ – образцы после термогравиметрического анализа) и параметрах элементарной ячейки. Над рефлексами указаны их индексы Миллера.

Результаты рентгефазового анализа показывают, что синтезированные образцы являются однофазными, состоят из 3R-политипа фазы $CuCrO_2$ со структурой делафоссита. Наличие метастабильного при низких температурах гексоганального политипа 2H-$CuCrO_2$, описанного в [84], в наших образцах не наблюдается, что, по-видимому, связано с относительно медленным охлаждением керамики после спекания при высоких температурах. Согласно [84], для получения политипа 2H необходима быстрая закалка 3R-$CuCrO_2$ от 1100 ◦C до комнатной температуры.

3.4. Термогравиметрический анализ

Результаты проведенного термогравиметрического анализа (ТГА) керамики фазы $CuCrO_2$, спеченной при 1300◦C, представлены на рис. 3.2. Данные дифференциального термического анализа (ДТА) и ТГ (температурная зависимость массы образца) при нагреве до 1340 ◦C не показывают резких изменений, характерных для фазовых переходов и/или изменения валентного состояния атомов меди или хрома. Повышение температуры образца выше T = 700 ◦C вызывает постепенное уменьшение его

массы, причем скорость заметно увеличивается выше ~1160 ◦C. Потеря массы образца составляет 0.1% при нагреве до 1000 ◦C и 1,1% при нагреве до 1340 ◦C. Уменьшение массы образца сохраняется и после перехода от нагрева к охлаждению.

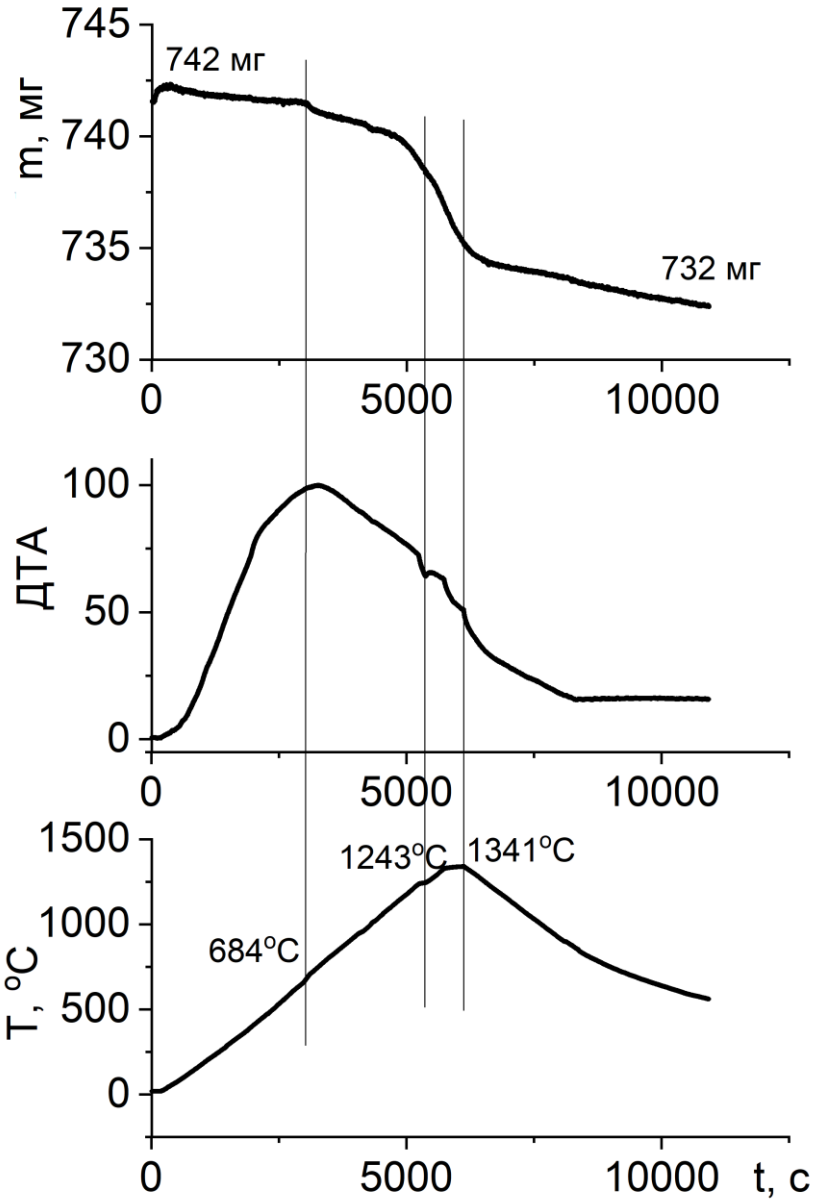


Рис. 3.2. Результаты термогравиметрического анализа порошка керамического образца фазы $CuCrO_2$, спеченных при температуре 1300°C.

Необратимость уменьшения массы образца фазы $CuCrO_2$ при его нагреве выше 700 ◦C, установленная методом ТГА, свидетельствует о том, что это уменьшение обусловлено не изменением содержания кислорода, а летучестью компонентов фазы (CuO и/или Cr_2O_3). Этот вывод согласуется с данными ТГА [40, 69, 88, 93], согласно которым содержание кислорода в $CuCrO_2$ не изменяется при нагревании на воздухе. По данным ТГА, проведенным в воздушной атмосфере, необратимые изменения массы $CuCrO_2$ после цикла

нагрев до 1200 ◦C–охлаждение составляют 0.02% [47], а при нагревании до 1100 ◦C [122] и до 1000 ◦C [56] масса практически не изменяется. Результаты проведенного нами рентгенофазового анализа образцов $CuCrO_2$ после их нагрева в ТГА до 1300 ◦C показывают, что образцы сохраняют свою однофазность (рис. 3.1). Отсутствие разложения $CuCrO_2 \rightarrow CuCr_2O_4 + CuO$ при $T > 1200$ ◦C, о котором сообщалось в [93], вероятно, объясняется тем, что в нашем случае нагрев образца производился в атмосфере окружающей среды, а не в атмосфере кислорода, как в [93]. В то же время установленное постоянство содержания кислорода в фазе $CuCrO_2$ не согласуется с выводом об изменении содержания кислорода в $CuCrO_2$, вызванном изменением валентного состояния меди $Cu^{+}_{1-x}Cu^{2+}_{x}CrO_{2+x/2}$ [51, 76, 93, 121] или хрома $Cu(Cr^{3+}_{1-x}Cr^{4+}_{x})O_{2+x/2}$ [45, 47, 48, 55, 56, 67, 98, 143–146].

Устойчивость фазы $CuCrO_2$ по отношению к включению значительного количества сверхстехиометрических атомов кислорода в слои Cu^{+} кристаллической структуры делафоссита объясняется [78, 88, 122–124] недостаточно большим размером катионов Cr^{3+}. В [124] оценен критический радиус катиона в позиции M для $CuMO_2$, при меньшем значении которого невозможно интеркалировать анионы кислорода без разрушения кристаллической решетки. Согласно этой оценке, значение такого критического радиуса близко к 0.70 Å. Поэтому такое внедрение возможно только для $CuMO_2$ с большими размерами катионов M (Sc^{3+} с ионным радиусом $r(Sc^{3+}$, к.ч. = 6) = 0.745 Å [125] и более крупные катионы), которые создают достаточно места для внедрения атомов кислорода между катионами Cu^{+} в плоскостях Cu^{+}. В случае фазы $CuCrO_2$ с $r(Cr^{3+}$, к.ч. = 6) = 0.615 Å пространства для интеркалированного кислорода слишком мало.

3.5. Мёссбауэрская спектроскопия

В диапазоне температур 80–300 К спектры Мессбауэра (МС) показывают один квадрупольный дублет (рис. 3.3). При комнатной температуре дублет имеет следующие параметры: изомерный сдвиг относительно α-Fe IS = 0.348(2) мм/с, квадрупольное расщепление QS = 0.611(4) мм/с, ширина линии на полувысоте FWHM = 0.317(4) мм/с. Спектральные параметры свидетельствуют о том, что катионы железа находятся в высокоспиновом (3+) валентном состоянии и замещают катионы Cr^{3+} в регулярных узлах кристаллической решетки. Полученные значения параметров в целом согласуются с данными, приведенными для МС $CuCr_{1-x}{}^{57}Fe_xO_2$ при $x = 0.05$ и $T = 5$–33 К [135], а также при $x = 0.01$ и 296 К [151].

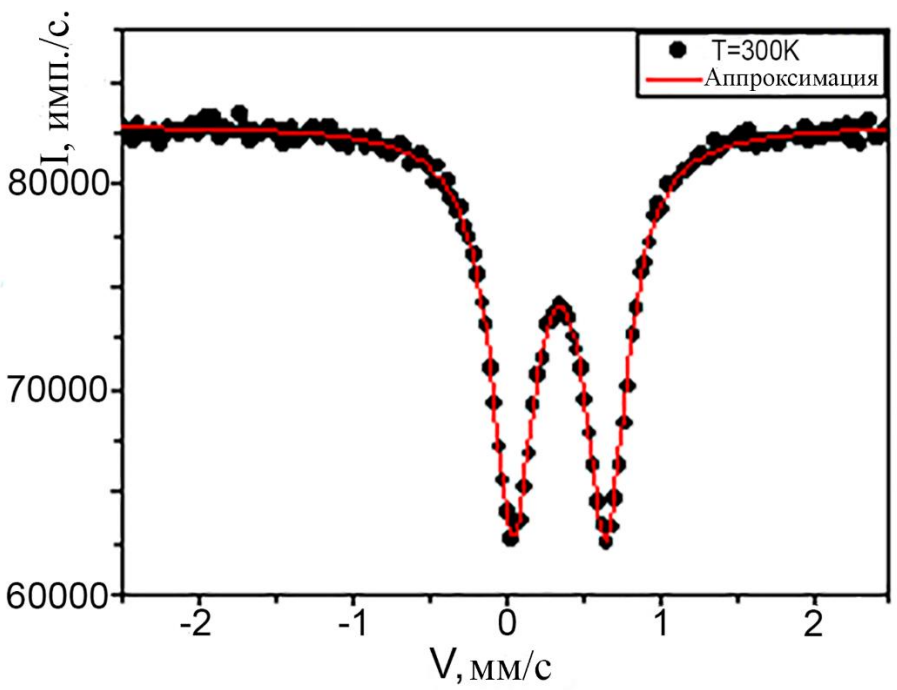


Рис. 3.3. Мессбауэровские спектры керамики $Cu(Cr_{0.96}{}^{57}Fe_{0.04})O_2$, зарегистрированные при комнатной температуре.

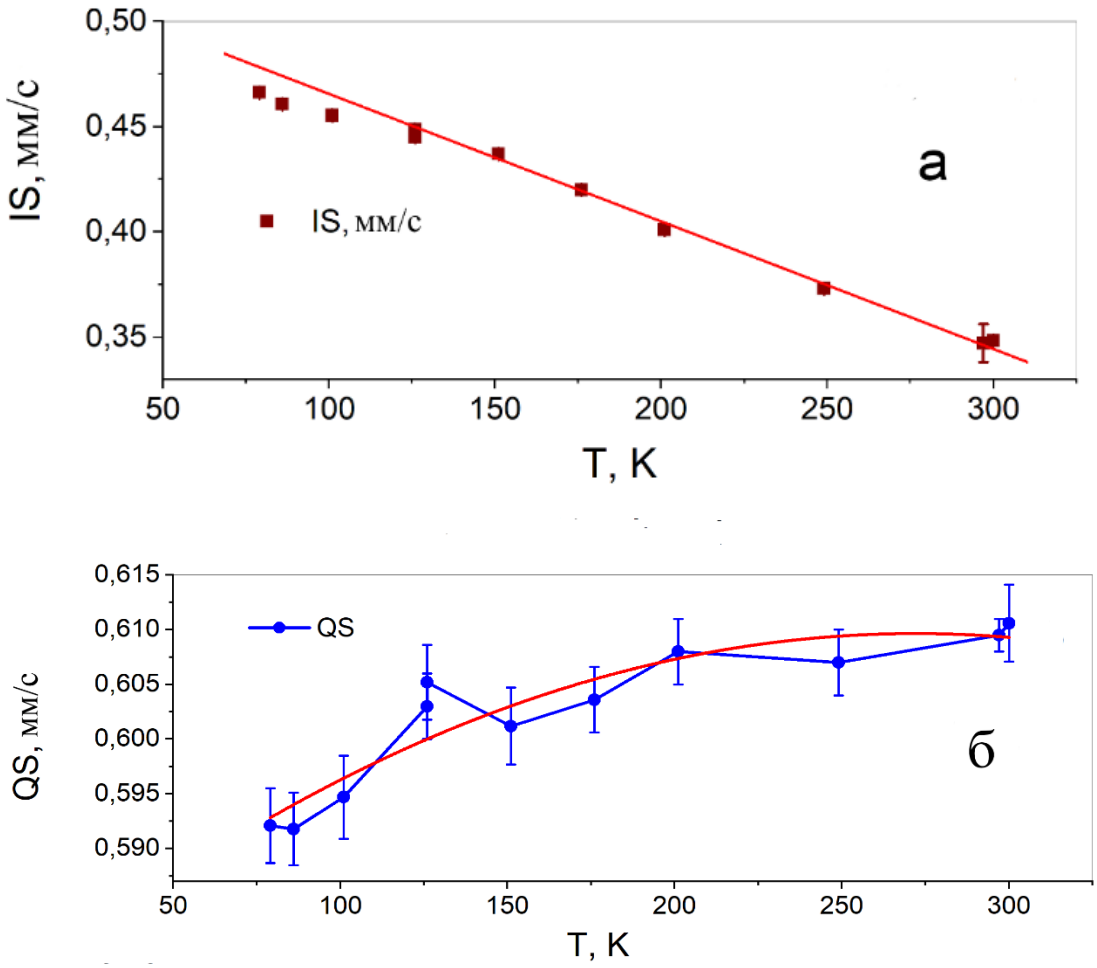


Рис. 3.4. Температурные зависимости изомерного сдвига IS (а) и квадрупольного расщепления QS (б) керамики $Cu(Cr_{0.96}{}^{57}Fe_{0.04})O_2$.

На рис. 3.4 показаны зависимости изомерного сдвига IS и квадрупольного расщепления QS от температуры. При температурах 130–300 К изомерный сдвиг имеет четкую линейную зависимость (рис. 3.4a). Однако при температурах ниже 130 К наблюдаются отклонения изомерного сдвига от линейной зависимости, что свидетельствует об изменении электронного состояния атомов Fe. Температурная зависимость QS (рис. 3.4b) имеет аномальный вид, поскольку QS увеличивается с температурой. Обычное поведение квадрупольного расщепления соответствует монотонному падению с температурой.

Результаты исследования спектров Мессбауэра в целом согласуются с данными, полученными в области 5–33 К [135] и при комнатной температуре [151]. Полученные нами данные по температурной зависимости спектров Мессбауэра в диапазоне 77–300 К показывают ряд особенностей. Изомерный сдвиг IS при температурах ниже 130 К показывает отклонение от линейной зависимости, что может свидетельствовать об изменении электронного состояния атомов Fe. Температурная зависимость квадрупольного расщепления QS (рис. 3.4б) имеет аномальный вид, поскольку величина QS увеличивается с температурой. Такое поведение объясняется особенностями кристаллической структуры $CuCrO_2$, которая характеризуется отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР) для параметров ячейки *c* и положительным КТР для параметра *a* [138]. В работе [138] показано, что отрицательный КТР обусловлен сжатием слоя, содержащего октаэдры (Cr, Fe)O_6. Соответственно, увеличение деформации октаэдров (Cr, Fe)O_6 с ростом температуры приводит к увеличению квадрупольного расщепления на ядрах ^{57}Fe.

3.6. Диэлектрические свойства

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\delta(T)$, измеренные в диапазоне температур 80–290 К при частотах зондирующего поля *f*, равных 0.12, 0.5, 1, 10, 100 и 1000 кГц, представлены на рис. 3.5. Полученные в этом диапазоне температур зависимости не демонстрируют особенностей, характерных для фазовых переходов. Зависимости $\varepsilon(T, f)$ и $\mathrm{tg}\delta(T, f)$ в диапазоне температур 180–250 К имеют ступенчатый характер, положения T_m этих ступенек смещаются с частотой в сторону более высоких температур, что свидетельствует об их релаксационной природе [148]. Температурная зависимость времени релаксации $\tau(T)$, определяемая из соотношения $2\pi f\tau = 1$ (при $T = T_m$), справедливого в рамках модели Дебая [152], подчиняется активационному закону Аррениуса $\tau = 1/2\pi f = \tau_o \exp(E_a/k_B T)$, с энергией активации

релаксационного процесса E_a = 0.31(2) эВ и τ_o = 7.4(3)·10−15 с; (см. вставку на рис. 3.5b). Полученное нами значение E_a согласуется с E_a = 0.32 эВ из работы [57], полученной в области 200–250 К.

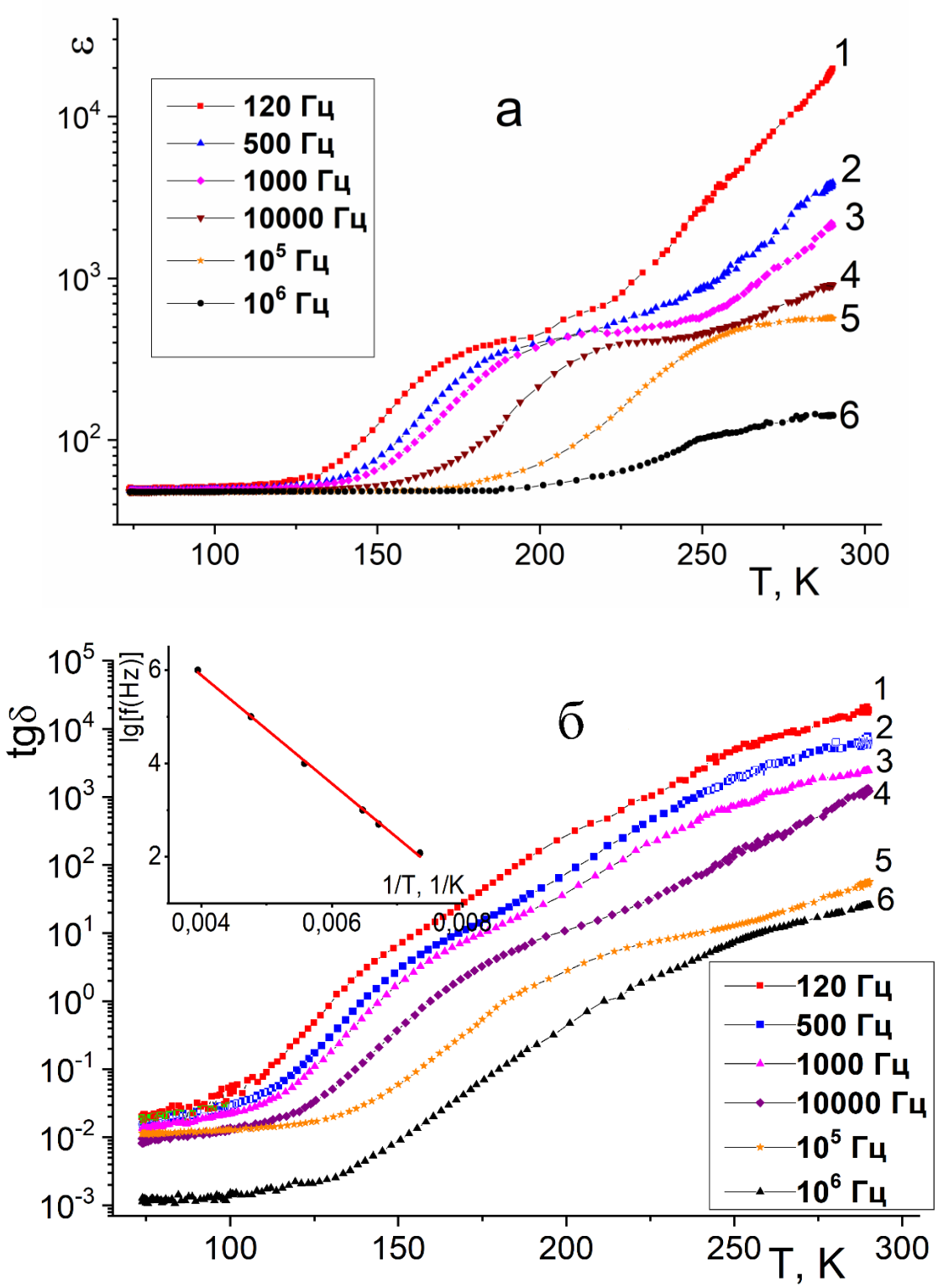


Рис. 3.5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε (а) и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ (б) керамики $CuCrO_2$, измеренные на частотах: 0.12 (кривая 1), 0.5 (2), 1 (3), 10 (4), 100 (5) и 1000 кГц (6). На вставке показан закон Аррениуса $1/2\pi\tau(T_m)$.

Наблюдение низкотемпературной диэлектрической релаксации, по-видимому, связано с прыжками поляронов, которые являются носителями заряда, что эквивалентно переориентации электрических диполей, а также переориентацией связанных поляронов [153–155]. В случае зонного механизма проводимости особенности релаксационного типа в зависимостях tgδ(T, f) не проявляются. Найденные параметры релаксационного процесса в $CuCrO_2$ (E_a и τ_o) имеют значения, характерные для релаксации поляронов [153–155].

3.7. Измерения электросопротивления на постоянном токе

Температурные зависимости электросопротивления $CuCrO_2$, измеренные на постоянном токе, $\rho_{DC}(T, U_o)$, измеренные в процессе нагрева и/или охлаждения при различных напряжениях U_o 1–270 В, представлены на рис. 3.6–3.8. Скорость изменения температуры составляла 0.1 К/с.

При низких напряжениях (U_o < 50 В) зависимости $\rho_{DC}(T, U_o)$ керамики $CuCrO_2$ имеют типичный для полупроводников вид с монотонным уменьшением удельного сопротивления при нагревании ($d\rho_{DC}/dT < 0$) (рис. 3.6 и 3.7).

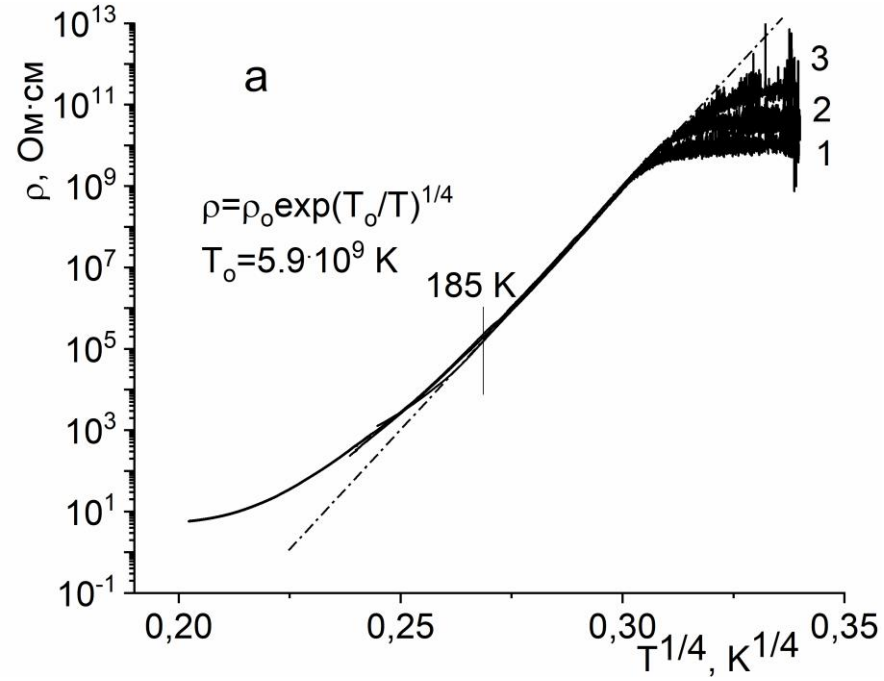
В области низких температур (T < ~210 К) зависимость $\rho_{DC}(T)$, измеренная при малых напряжениях U_o (U_o < 50 В), хорошо аппроксимируется формулой Мотта $\rho_{DC} = \rho_o \exp(T_o/T)^{1/4}$ с характерной температурой Мотта T_o =5.9•10^9 К (рис. 3.6a), что свидетельствует о преобладании в этом температурном диапазоне 3D прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми [156]. Отметим, что наблюдаемое на графиках $\rho_{DC}(T, U_o)$ (рис. 3.6–3.8) насыщение при низких температурах величины сопротивления объясняется тем, что из-за увеличения сопротивления образца оно становится значительно больше сопротивления нагрузки, в результате чего измеряемое напряжение на сопротивлении нагрузки становится ниже чувствительности используемого вольтметра.

При высоких температурах (T > ~200 К) и $U_o \leq 50$ В зависимость $\rho_{DC}(T)$ описывается формулой Аррениуса $\rho_{DC} = \rho_o \exp(E_a/k_B T)$ с энергией активации E_a = 0.30(2) эВ (рис. 3.6b). Значение энергии активационной щели E_a, полученное из измерений сопротивления, значительно меньше ширины запрещенной зоны E_g. Поэтому можно сделать вывод, что процесс проводимости при T >~200 К происходит путем термической активации дырок с уровней дефектов в запрещенной зоне в валентную зону. Близость найденных нами значений энергии активации диэлектрической релаксации (0.31 эВ) и энергии активации

проводимости (0.30 эВ) свидетельствует о том, что обе они определяются прыжковыми движениями поляронов.

Таким образом, в керамике $CuCrO_2$ с ростом температуры происходит переход от прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка (при T < ~200 К) к активационному механизму проводимости (при T > ~200 К).

Эти результаты хорошо согласуются с данными работ [44, 47–49 69, 85, 93, 126], в которых также при ~200 К наблюдался переход от прыжкового к активационному механизму проводимости с энергией активации 0.29 [93], 0.28 [85, 126], 0.34 [47], 0.35 эВ [47, 48]. Для T_o в [48] приводится значение $7.5 \cdot 10^8$ К.



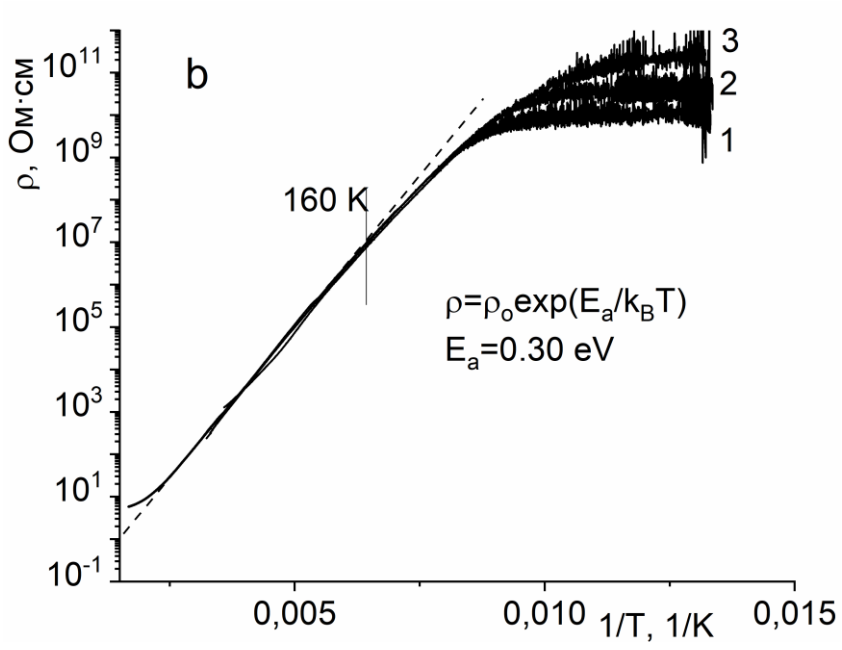
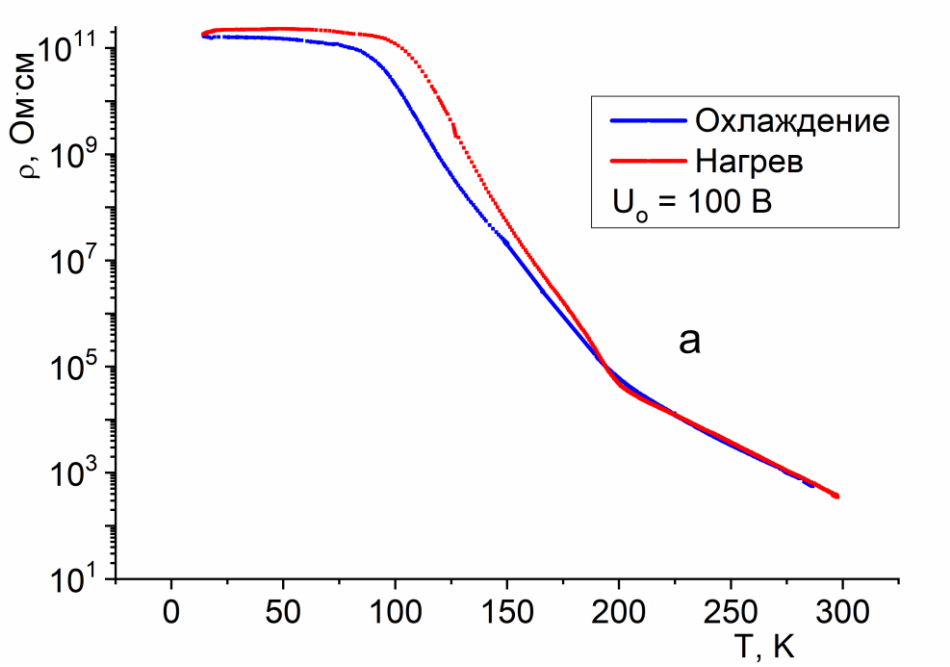
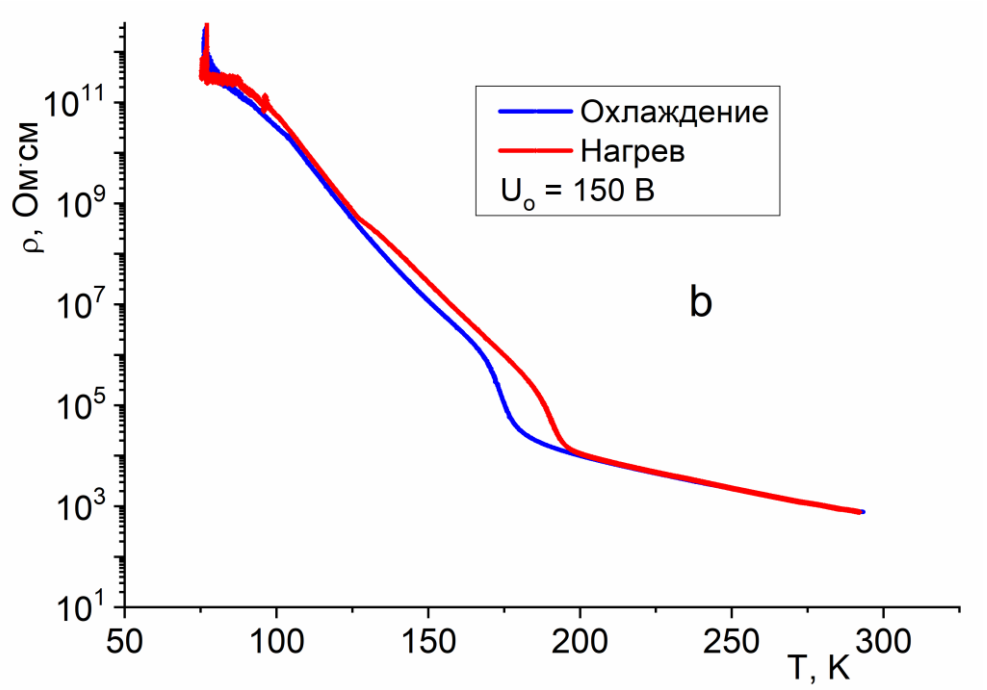
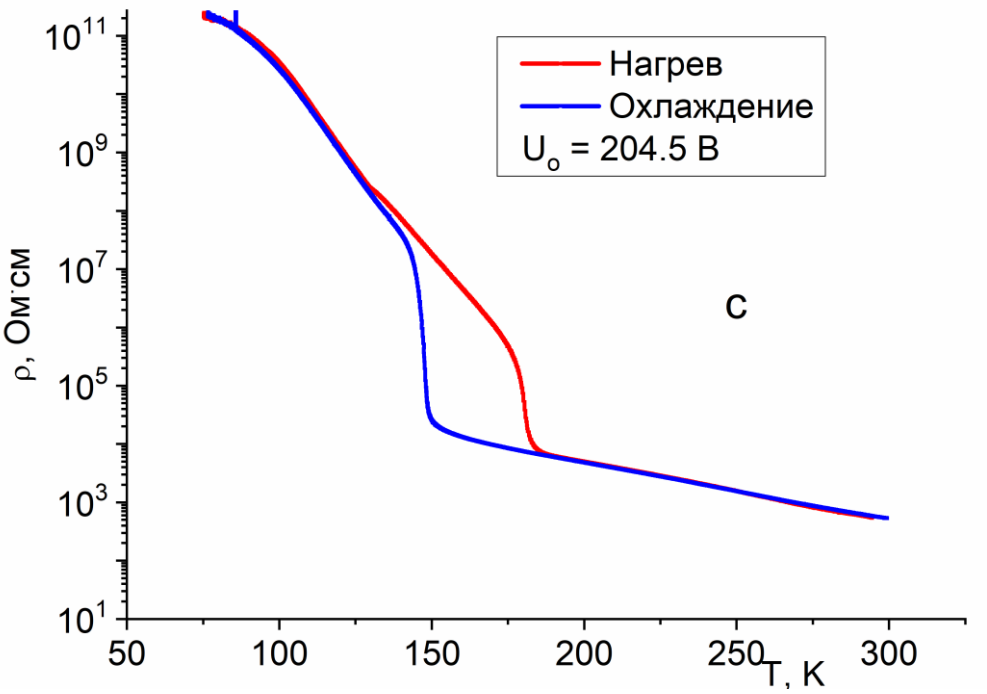


Рис. 3.6. Температурные зависимости электросопротивления на постоянном токе керамики $CuCrO_2$ в виде $\lg\rho_{DC}$ от $1/T^{1/4}$ (a) и $\lg\rho_{DC}$ от 1/T (b).

При повышении напряжения U_o свыше 102 В в области 170–190 К появляется скачок сопротивления (рис. 3.7 и 3.8). Это свидетельствует о пороговом переключении электрического поля из высокоомного (при $T > 190$ К) в низкоомное состояние (при $T < 170$ К). Изменения сопротивления образца при таком переключении достигают ~3 порядков (при охлаждении под напряжением $U_o = 204.5$ В, рис. 3.7c и 3.8).




Охлаждение
Нагрев
U$_o$ = 150 В
b
ρ, Ом·см
T, K


Нагрев
Охлаждение
U$_o$ = 204.5 В
c
ρ, Ом·см
T, K

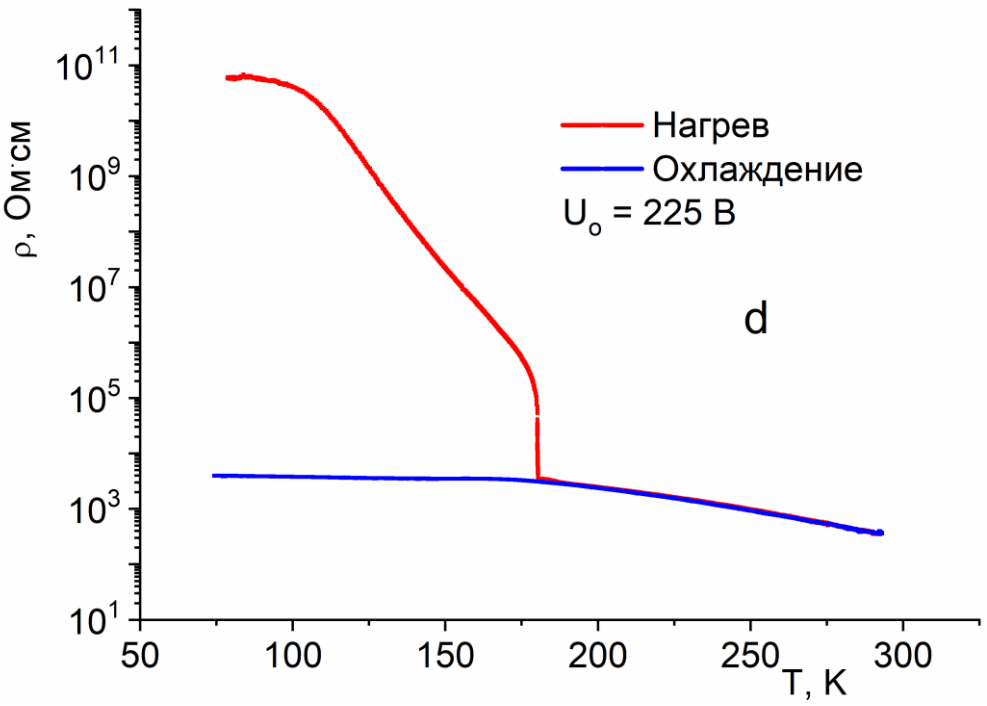


Рис. 3.7. Температурные зависимости сопротивления на постоянном токе керамики $CuCrO_2$, измеренные при охлаждении и нагреве без отключения напряжения U_o: (a) 100, (b) 150, (c) 204,5; (d) 225 В с промежуточным сбросом напряжения в течение ~5 мин после охлаждения образца.

Упомянутые выше скачки сопротивления $\rho_{DC}(T)$, наблюдаемые при охлаждении образца при $U_o \leq 204.5$ В, качественно воспроизводятся и в режиме нагрева керамики при условии поддержания постоянного электрического напряжения в процессе измерений (рис. 3.7a, b, c). При этом наблюдается гистерезис в области скачка сопротивления от 0 К при $U_o = 100$ В до ~30 К при $U_o = 204.5$ В, рис. 3.7a, b, c, 3.8. Величина скачка сопротивления плавно увеличивается с ростом U_o.

Обнаружено существенное различие в поведении зависимостей $\rho_{DC}(T)$, измеренных в режиме охлаждения при $U_o \leq 205.5$ В и при $U_o \geq 225$ В соответственно (рис. 3.7 и 3.8). В случае $U_o \geq 225$ В образец остается в низкоомном состоянии при охлаждении во всем диапазоне температур. После выключения напряжения при 77 К и повторного его включения через ~5 мин образец переходит в высокоомное состояние, которое при нагревании переходит при 180 К в низкоомное состояние (рис. 3.7d).

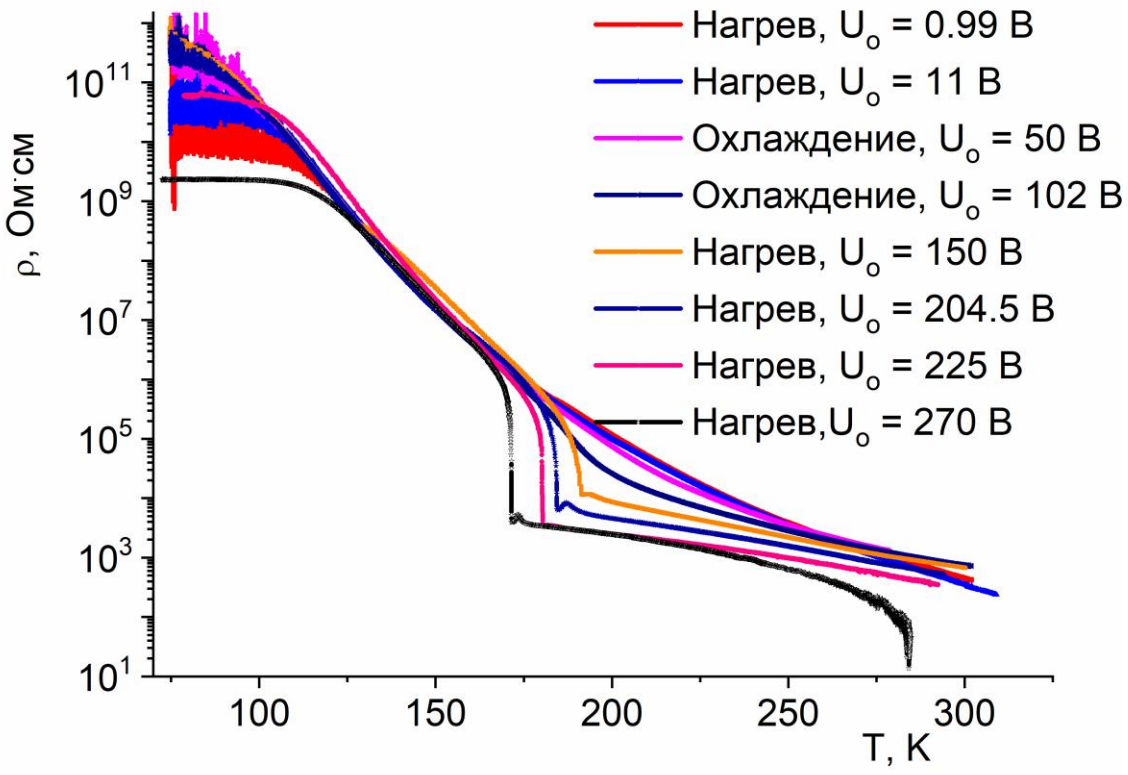


Рис. 3.8. Температурные зависимости сопротивления на постоянном токе керамики $CuCrO_2$, измеренные в процессе охлаждения или нагрева при напряжениях U_o: 1, 11, 50, 102, 150, 204,5, 225, 270 В.

Эффект порогового переключения из высокоомного в низкоомное состояние в образцах $CuCrO_2$ проявляется также в виде их S-образных вольт-амперных характеристик, содержащих участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением (рис. 3.9).

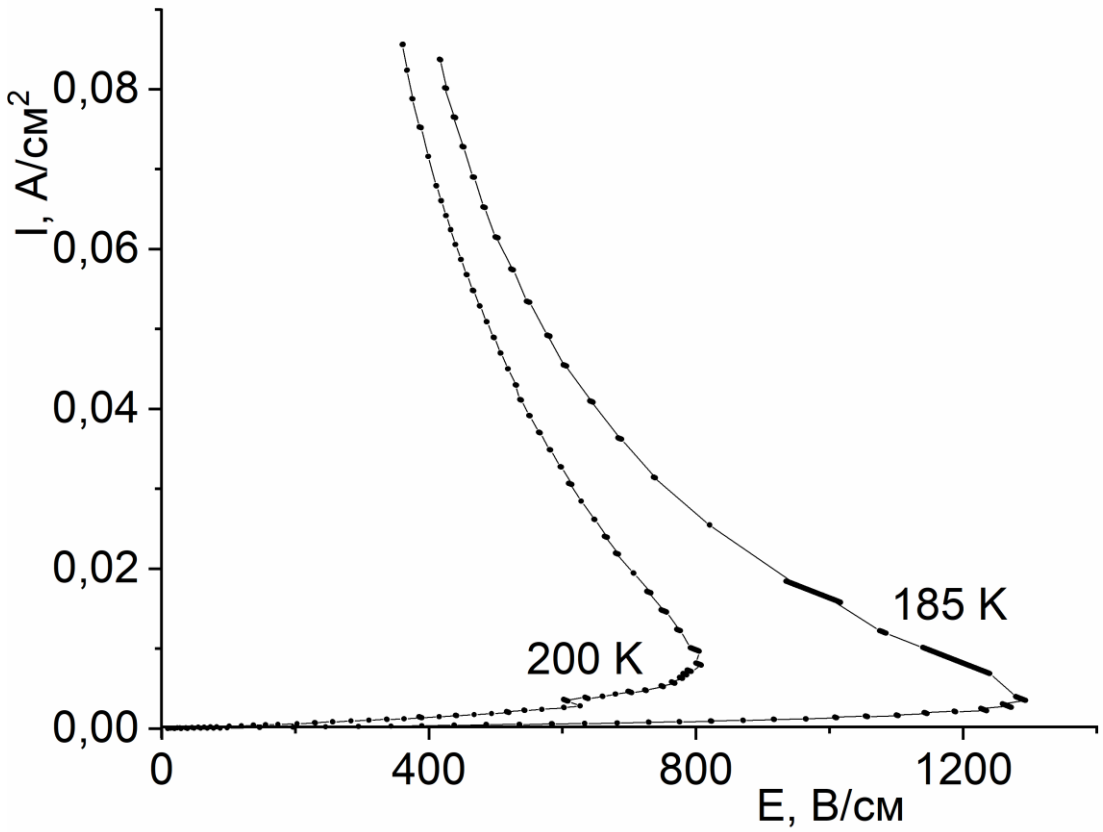


Рис. 3.9. Вольт-амперные характеристики керамики $CuCrO_2$, измеренные при 185 К и 200 К.

Нами установлено, что керамика $CuCrO_2$ обладает рядом необычных диэлектрических и проводящих свойств: 1) диэлектрическая релаксация в области 180–250 К, 2) переход от активационного к прыжковому механизму проводимости при низких температурах, 3) эффект порогового переключения из высокоомного в низкоомное состояние под действием электрического поля, 4) значительная нелинейность электропроводности и S-образная ВАХ. Все эти особенности можно объяснить тем, что носители заряда в $CuCrO_2$ находятся в состоянии поляронов малого радиуса с малой подвижностью из-за прыжкового механизма переноса заряда. Поляронное состояние носителей заряда в $CuCrO_2$ описано в работах [40, 44, 45, 47, 57, 69, 74, 86].

Механизм порогового переключения электросопротивления в фазах с поляронной проводимостью описан в работах [147, 148]. Инжекция носителей заряда в образец, представляющий собой неоднородную среду (по отношению к электродам и подводящим проводам) с сильным эффектом самолокализации, увеличивает концентрацию поляронов малого радиуса. Увеличение тока при приложенном напряжении приводит к увеличению плотности поляронов. Когда концентрация поляронов достигает критического значения, система из-за взаимодействия между поляронами становится неустойчивой относительно превращения поляронов в квазисвободные носители неполяронного типа со

значительно большей подвижностью. В результате происходит пороговое по электрическому полю переключение из высокоомного в низкоомное состояние.

Сохранение низкоомного состояния при охлаждении в поле высокой напряженности (E > 2.25 кВ/см) и переход в высокоомное состояние после снятия поля можно объяснить следующим образом.

Приложенное поле с E = 2.25 кВ/см превышает значение критического поля при всех температурах, поэтому носители заряда находятся в квазисвободном состоянии, что обеспечивается большим значением тока и, соответственно, большой инжекцией заряда в образец. Снятие поля при низких температурах сильно снижает ток и, соответственно, инжекцию зарядов. В результате компенсирующее взаимодействие поляронов уменьшается и носители заряда переходят в поляронное состояние, что приводит к увеличению сопротивления.

3.8 Обоснование выбора поляронного механизма проводимости для качественного объяснения особенностей свойств керамики $CuCrO_2$

Наиболее ярким результатом наших исследований свойств керамических образцов фазы $CuCrO_2$ является обнаруженный в настоящей работе обратимый эффект переключения электросопротивления под действием электрического поля из высокоомного в низкоомное состояние. Помимо поляронного механизма проводимости данный эффект может быть связан с другими физическими механизмами переключения электросопротивления: формирование потенциальных барьеров на границах зерен керамики, вклад тепловой неустойчивости, туннельная перестройка дефектных состояний, формирование токовых доменов, горячих электронов, структурные фазовые переходы. Рассмотрим области применения и ограничения данных механизмов, а также приведем обоснование выбора именно поляронной природы переключения в $CuCrO_2$.

Согласно монографии Валеева Х.С. и Кваскова В. Б. [157] S-образная форма вольт-амперной характеристики, характерная для керамических образцов металлоксидных полупроводников, таких как легированный ZnO и $BaTiO_3$, обусловлена комплексом физических явлений, происходящих на межкристаллитных границах. В основе наблюдаемой нелинейности лежит формирование потенциальных барьеров на границах зёрен, вызванных поверхностными состояниями, потенциально образующимися в результате хемосорбции кислорода. Эти энергетические барьеры препятствуют

прохождению носителей заряда при малых напряжениях, создавая высокоомное состояние. С ростом напряжения происходит разрушение или резкое снижение высоты барьера, что приводит к увеличению тока, формируя участок S-образной ВАХ с отрицательным дифференциальным сопротивлением.

Кроме того, возможен вклад тепловой неустойчивости. Локальный нагрев межкристаллитной области вследствие протекания тока может приводить к дополнительному снижению барьера. Это приводит к положительной обратной связи: усиление тока вызывает локальный нагрев, что в свою очередь усиливает ток. Такой термический механизм может усиливать переход системы из высокоомного состояния в низкоомное.

Важно отметить, что в работе Валеева Х.С. и Кваскова В. Б. [157] все рассматриваемые нелинейные эффекты обусловлены результатом полевого и температурного воздействия на межкристаллитные барьеры, возникающие за счёт хемосорбции, поверхностных состояний и структурной неупорядоченности. Даже поляронный механизм проводимости легированной керамики $BaTiO_3$ в рамках описания свойств представляется только как дополнительный источник локализованных поверхностных состояний на межкристаллитных границах.

В монографии Кваскова В. Б. [158] отмечается, что одним из фундаментальных механизмов формирования S-образной вольт-амперной характеристики в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) является туннельная перестройка дефектных состояний. Этот процесс представляет собой индуцированное полем изменение электронной и структурной конфигурации локальных состояний, ответственных за перенос заряда, и лежит в основе работы ключевых переключающих структур, таких как соединения Te–As–Ge (TAG), Se–Te–As–Ge (STAG) и аналогичных систем.

В ХСП при аморфной структуре отсутствует периодичность кристаллической решётки, но сохраняются устойчивые коротко и дальнодействующие координационные связи. В таких материалах реализуется дефектная структура, такие как пары валентных состояний C_3^+–C_1^-, где C_3 соответствует трёхвалентному атому с избытком электронов, а C_1 – дефекту с дефицитом валентных электронов. Эти пары играют роль ловушек и формируют глубокие локализованные состояния в запрещённой зоне. При увеличении внешнего электрического поля реализуется механизм туннельной перезарядки этих дефектных пар. В этом процессе два дефектных центра превращаются в проводящие, при этом высвобождается носитель заряда (электрон или дырка), способный участвовать в токе. Поскольку плотность

таких пар в стеклообразных ХСП высока, при достижении порогового напряжения может начаться лавинообразный процесс перестройки: каждая перезаряженная пара создаёт условия для перестройки соседних, формируя проводящие каналы, пронизывающие диэлектрическую матрицу. Возникает положительная обратная связь: больше проводящих центров – выше ток – больше перестроек дефектов. Это сопровождается скачкообразным ростом тока и формирует участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением.

Согласно представлениям, изложенным в монографии Бонч-Бруевича, Звягина и Миронова [159], ключевым физическим основанием для проявления S-образной ВАХ является электрическая неустойчивость, приводящая к формированию пространственно неоднородных состояний, в первую очередь – токовых доменов. В полупроводниках с сильно выраженной зависимостью подвижности или концентрации носителей от электрического поля или температуры, при увеличении приложенного напряжения возможно возникновение локальной области с повышенной напряжённостью поля и проводимостью – токового домена. Такой домен, как правило, формируется при достижении определённого порога напряжения и сопровождается перераспределением электрического поля. В слабонапряжённой области напряжённость остаётся низкой, тогда как в домене она возрастает до значений, при которых реализуются сильно нелинейные процессы переноса.

S-образная форма вольт-амперной характеристики, наблюдаемая в полупроводниках при действии сильных электрических полей, объясняется в рамках теории неравновесных носителей как следствие изменения характера рассеяния энергии и импульса. Согласно теории, подробно рассмотренной в монографии Э. М. Конуэлл [160], в условиях высоких электрических полей носители приобретают энергию, значительно превышающую тепловую. Возникают так называемые горячие электроны, характеризующиеся электронной температурой, существенно превосходящей температуру решётки. При таких условиях обычные механизмы рассеяния (на акустических и оптических фононах, ионизованных примесях) становятся менее эффективными в передаче энергии. В этом случае уравнение баланса энергии может не иметь стационарного решения, или же решение оказывается многозначным, что указывает на электрическую неустойчивость и возможность лавинообразного нагрева носителей. Это сопровождается резким увеличением плотности тока и появлением участка отрицательного дифференциального сопротивления, что и формирует S-образную ВАХ. Кроме того, в материалах с многодолинной зонной структурой (например, Ge, GaAs) перегрев носителей может привести к междолинным переходам, при которых электроны переходят из долины с низкой подвижностью в долину с

более высокой подвижностью. Это сопровождается резким ростом тока и, соответственно, также может реализовываться S-образная ВАХ.

Формирование S-образной ВАХ в монографии Мэклин Э.Д. [161] объясняется несколькими физическими механизмами, наиболее важными из которых являются термическая неустойчивость и локальные фазовые переходы. Одним из ключевых факторов, приводящих к образованию S-образной ВАХ, является локальный нагрев материала при пропускании тока. При протекании тока через терморезистор, материал нагревается, что, в свою очередь, снижает его сопротивление в местах нагрева. Это создаёт положительную обратную связь: снижение сопротивления локальной области приводит к росту тока в этой области, что вызывает дополнительный нагрев. Этот процесс может продолжаться до тех пор, пока не будет достигнут критический ток, при котором материал переходит в низкоомное состояние, вызывая резкое увеличение проводимости и формируя участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением на ВАХ. Данный эффект характерен для терморезисторов с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС), например, для оксидов металлов типа ZnO или CuO.

Структурные фазовые переходы также могут быть причиной S-образных ВАХ в терморезисторах, особенно в материалах, таких как VO_2, которые при определённой температуре демонстрируют переход из диэлектрического состояния в металлическое. Эти фазовые переходы могут быть вызваны как температурным эффектом, так и джоулевым нагревом при пропускании тока. При этом S-образная форма возникает в результате конкуренции между линейным увеличением проводимости и ее резким скачком при достижении порогового напряжения или температуры.

В работе Дэвида Эмина [147] описаны процессы, приводящие к S-образной вольт-амперной характеристике (ВАХ) в материалах, проводимость которых обусловлена поляронами малого радиуса. Поляроны малого радиуса представляют собой локализованные носители заряда, образующиеся в результате взаимодействия заряженных носителей с решёткой, что приводит к их локализации в дефектных состояниях материала. Механизм формирования S-образной ВАХ в таких полупроводниках объясняется динамикой локализации носителей и их переходом в более подвижное (делокализованное) состояние под воздействием внешнего электрического поля и тока.

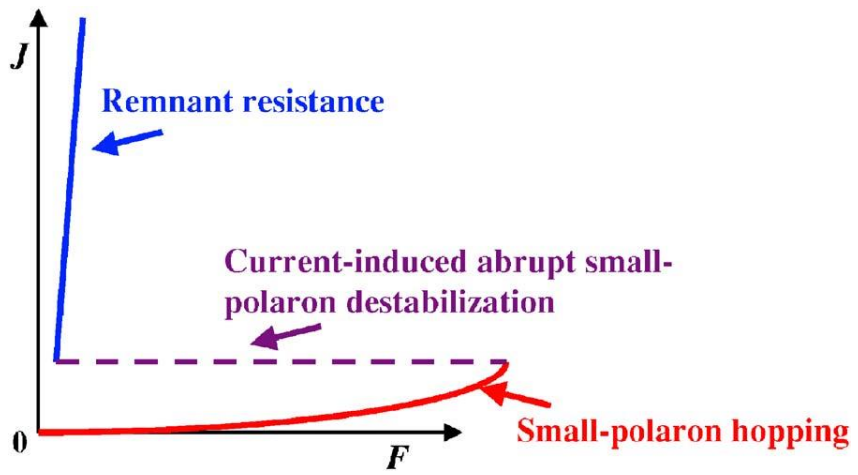


Рис. 3.10. График зависимости плотности тока *J* от приложенного электрического поля *F* в рамках модели порогового переключения электросопротивления с поляронами малого радиуса [147].

При низких напряжениях проводимость в таких полупроводниках ограничена наличием локализованных состояний. Это состояние характеризуется низкой подвижностью носителей. На начальной стадии увеличение электрического поля позволяет поляронам перемещаться только за счет прыжкового механизма проводимости с одного локализованного состояния на другое, проводимость остаётся низкой. С увеличением тока в системе плотность носителей заряда возрастает. Параллельно с этим увеличивается плотность локализованных состояний, носители становятся более подвижными, что повышает проводимость. Этот процесс начинает приводить к лавинообразному росту плотности носителей, что нарушает стабильность локализации. При дальнейшем увеличении напряжения и плотности тока материал переходит в делокализованное состояние, где носители могут двигаться свободно. На ВАХ этот процесс отображается в виде скачка тока, который характеризует участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением (Рис. 3.10). В таких материалах переключение электросопротивления может быть необратимым, если переход в делокализованное состояние сопровождается структурным фазовым переходом или изменением химического состава материала. В таких случаях, даже при снятии внешнего тока, материал может сохранять состояние высокой проводимости, что приводит к гистерезису на ВАХ.

Сопоставим приведенные выше физические механизмы переключения электросопротивления в Таблице 2.1 с указанием условий реализации данных механизмов, температурных областей применения *T*, характерных электрических полей переключения электросопротивления $E_{крит}$.

Физический механизм переключения сопротивления	Краткое описание	Условия реализации механизма
Потенциальные барьеры на границах зерён керамики [157]	Энергетические барьеры препятствуют прохождению носителей заряда при малых напряжениях. С ростом напряжения происходит снижение высоты барьера, что приводит к увеличению тока.	Поликристаллическая структура. Необратимый переход. $E_{крит} \sim 10^5$-10^6 В/см T – комнатная
Туннельная перестройка дефектных состояний [158]	При увеличении внешнего электрического поля два дефектных центра превращаются в проводящие с высвобождением носителя заряда. Каждая перезаряженная пара создаёт условия для перестройки соседних, формируя проводящие каналы.	Аморфная структура, наличие положительных и отрицательных дефектных центров. Обратимый переход. $E_{крит} \sim 10^5$-10^6 В/см T – комнатная
Формирование токовых доменов, горячих электронов [159, 160]	Носители заряда приобретают большую кинетическую энергию, что приводит к переходу в более подвижные состояния и лавинообразному росту тока.	Наличие неоднородностей. Обратимый переход. $E_{крит} \sim 10^4$-10^6 В/см T – 100-300 К
Структурные фазовые переходы [161]	При определённой температуре наблюдается переход из диэлектрического состояния в металлическое.	Структурный фазовый переход (диэлектрик-проводник) в температурной области применения фазы.

		Необратимый переход. $E_{крит}$ ~ 10^4-10^6 В/см T ≈68 °C для VO_2
Вклад тепловой неустойчивости [161]	Локальный нагрев при прохождении тока, вызывающий необратимый рост проводимости.	Локальный нагрев до 100 °C – 300 °C.
Делокализация состояний поляронов малого радиуса [147, 148]	Переход поляронов в делокализованное состояние при высоких плотностях тока или напряжений.	Носителя заряда – поляроны малого радиуса. Обратимый переход. Характерные температуры и электрические поля переключения не изучены.

Таблица 2.1. Краткое описание возможных физических механизмов переключения электросопротивления и их условий реализации.

Несмотря на то, что физических механизмов, описывающих эффект переключения электросопротивления достаточно много, считаем, что наиболее вероятным механизмом для фазы $CuCrO_2$ является именно делокализация состояний поляронов малого радиуса. В пользу поляронной природы переключения сообщают приведенные в литературе данные о малой подвижности заряда фазы (< 1 $см^2В^{-1}с^{-1}$) [44], полученные в настоящей работе данные об отсутствии структурных фазовых переходов, однофазности образцов, диэлектрической релаксации, смене прыжкового механизма проводимости на активационный, наблюдение эффекта переключения электросопротивления при напряженности электрического поля порядка 10^3 В/см и S-образных ВАХ.

Делокализация состояний поляронов малого радиуса позволяет качественно описать все наблюдаемые свойства фазы $CuCrO_2$. Однако в керамических образцах в эффект переключения электросопротивления может вносить значительный вклад от потенциальных барьеров на границах зерен. Таким образом, чтобы подтвердить, что данный эффект является объемным и

связан с поляронной проводимостью, требуются его исследования на монокристаллических образцах фазы $CuCrO_2$.

3.8. Заключение к разделу 3

1. Синтезированы и охарактеризованы методами рентгенофазового, термогравиметрического и мессбауэровского анализов керамические образцы $CuCrO_2$ и $Cu(Cr_{0.96}{}^{57}Fe_{0.04})O_2$. Установлена однофазность образцов и их принадлежность к ромбоэдрическому 3R-политипу фазы $CuCrO_2$ с параметрами элементарной ячейки a = 2.974(1) Å, c = 17.087(2) Å. Установлено, что при нагревании образцов выше 700 ◦C происходит необратимая потеря веса из-за летучести компонентов фазы. При 1340 ◦C эти потери достигают 1.1%. Получены новые данные о температурном поведении мессбауэровских спектров в диапазоне температур 80–300 К. Изомерный сдвиг IS при температурах ниже 130 К свидетельствует об изменении электронного состояния атомов Fe. Температурная зависимость квадрупольного расщепления QS (рис. 3.4b) имеет аномальный вид, поскольку величина QS увеличивается с температурой. Признаков структурных фазовых переходов в исследованном диапазоне температур не обнаружено.

2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\delta(T)$ исследовались в диапазоне температур 77–290 К и на частотах от 120 Гц до 1 МГц. В области 90–250 К наблюдались ступенчатые максимумы релаксационного характера. Процесс релаксации описывается в рамках модели Дебая с энергией активации E_a = 0.31(2) эВ и временем релаксации $\tau_o = 7.4(3)\cdot10^{-15}$ с.

3. Исследованы температурные зависимости удельного постоянного тока $\rho_{DC}(T)$ в диапазоне 77–610 К при приложенном напряжении U_o от 1 до 270 В. Зависимости имеют полупроводниковый характер и показывают монотонное уменьшение сопротивления при нагреве, при этом в области $T <$ ~200 К зависимость $\rho_{DC}(T)$ хорошо аппроксимируется формулой Мотта $\rho_{DC}(T) = \rho_o\exp(T/T_o)^{1/4}$ с $T_o = 5.9\bullet10^9$ К, а при $T >$ ~200 К подчиняется закону Аррениуса $\rho_{DC} = \rho_o\exp(E_a/k_BT)$ с E_a = 0.30(2) эВ. Полученные данные свидетельствуют о том, что при низких температурах проводимость в образцах $CuCrO_2$ осуществляется по прыжковому механизму с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи энергии Ферми, а при высоких температурах – по активационному механизму.

4. Впервые в образцах $CuCrO_2$ обнаружен эффект порогового переключения из высокоомного в низкоомное состояние при приложении

электрического поля выше 1 кВ/см. Эффект проявляется в диапазоне температур 170–190 К.

5. Вольт-амперные характеристики образцов при T <~200 К имеют S-образную зависимость и демонстрируют область отрицательного дифференциального сопротивления.

6. Возникновение выраженной нелинейности электрофизических свойств керамики $CuCrO_2$ связано с поляронным механизмом проводимости, а также с переходом носителей заряда из связанного поляронного состояния в квазисвободное состояние, индуцированное внешним электрическим полем.

7. Относительно низкие значения критического напряжения переключения делают образцы $CuCrO_2$ перспективными для использования в качестве активных элементов коммутационных устройств, индуктивных элементов, управляемых электрическим полем, релаксационных генераторов и т. д.

Раздел 4. Синтез керамических образцов 3R-$CuCr_{1-x}Al_xO_2$, определение их кристаллической структуры, микроструктуры, электропроводящих свойств

4.1. Введение

Несмотря на значительный интерес к изучению фаз $CuCrO_2$ и $CuAlO_2$, в литературе наблюдается существенный дефицит данных по исследованию их нелинейных электрических свойств. В предыдущем разделе диссертации впервые обнаружен эффект переключения из высокоомного в низкоомное состояние под действием электрического поля в керамических образцах $CuCrO_2$. Это явление наблюдается на температурных зависимостях электросопротивления в диапазоне 170–200 К, характеризующихся скачком сопротивления до 3 порядков по величине, и на вольт-амперных характеристиках с участком отрицательного дифференциального сопротивления.

Для эффективного управления этим эффектом необходимы дальнейшие исследования нелинейных электрических свойств, включающие частичное или полное замещение атомов в структуре делафоссита.

Целью настоящей работы является определение предела растворимости в образцах керамики $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ и проведение детальных исследований влияния соотношения Cr/Al в образцах керамики $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ на структурные, микроструктурные и вольт-амперные характеристики, а также изучение температурных зависимостей проводимости на постоянном токе и влияния приложенного напряжения на проводящие свойства полученных образцов керамики.

4.2. Синтез образцов

Керамические образцы $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 и 1) были получены методом твердофазной реакции по традиционной керамической технологии в воздушной атмосфере. В качестве исходных веществ использовались оксиды: Cr_2O_3 марки «ос. ч.», CuO — «ос. ч.», Al_2O_3 — «ос. ч.», взятые в пропорциях, соответствующих формуле $CuCr_{1-x}Al_xO_2$.

Гомогенизацию смесей оксидов CuO, Cr_2O_3 и Al_2O_3 проводили путем их растирания в агатовой ступке в присутствии этилового спирта в течение 30 мин.

Синтез гомогенизированной смеси Cr_2O_3 и CuO проводили путем четырехкратного обжига при температурах 900, 930, 950 и 980 °C в течение 2 ч каждый обжиг. Смесь состава $(1\text{-}x)Cr_2O_3 \cdot xAl_2O_3 \cdot 2CuO$ (где x = 0.25, 0.5, 0.75,

1) обжигали при температуре 1040 °С в течение 40 ч. Различные режимы синтеза для образцов $CuCrO_2$ и образцов, содержащих Al, обусловлены тем, что без длительного обжига фазы с Al не образовывались.

Из измельченных продуктов синтеза под одноосным давлением 15 МПа с помощью гидравлического пресса формовали цилиндрические таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм. При этом в синтезированные порошки в качестве связующего добавляли 5 мас.% водного раствора поливинилового спирта. Спекание образцов проводили в камерной печи при температуре 1300 °С в течение 1 ч с охлаждением в условиях выключенной печи. В результате были получены керамические образцы в виде цилиндрических таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм.

Для проведения электрофизических исследований на поверхность полученных таблеток путем вжигания серебросодержащей пасты наносились электроды.

4.3. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводился на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН 4 (в качестве внутреннего стандарта использовалось отфильтрованное CuKα-излучение, кристаллический порошок Ge).

Все дифракционные пики на рентгенограммах (рис. 4.1), полученных керамических образцов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75 и 1), хорошо индицируются на основе гексагональной элементарной ячейки (пространственная группа R-3m) с параметрами решетки, показанными на рис. 4.2, соответствующей структуре делафоссита [78, 84, 87, 88]. Полученные результаты свидетельствуют об однофазности образцов, их принадлежности к структурному семейству делафоссита и образовании неограниченных твердых растворов в системе $CuCr_{1-x}Al_xO_2$.

Сравнение измеренной плотности керамики ρ_E с расчетной ρ_T представлено в таблице 4.1 и составляет от 75 до 93%.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что синтезированные образцы являются однофазными, они состоят из 3R-политипа фазы $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ со структурой делафоссита. Наличие метастабильного при низких температурах политипа 2H, описанного в [84], в наших образцах не наблюдается, что, по-видимому, связано с относительно медленным охлаждением керамики после спекания при высоких

температурах. Согласно [84], для получения политипа 2H необходима быстрая закалка 3R-$CuCrO_2$ от 1100 °C до комнатной температуры.

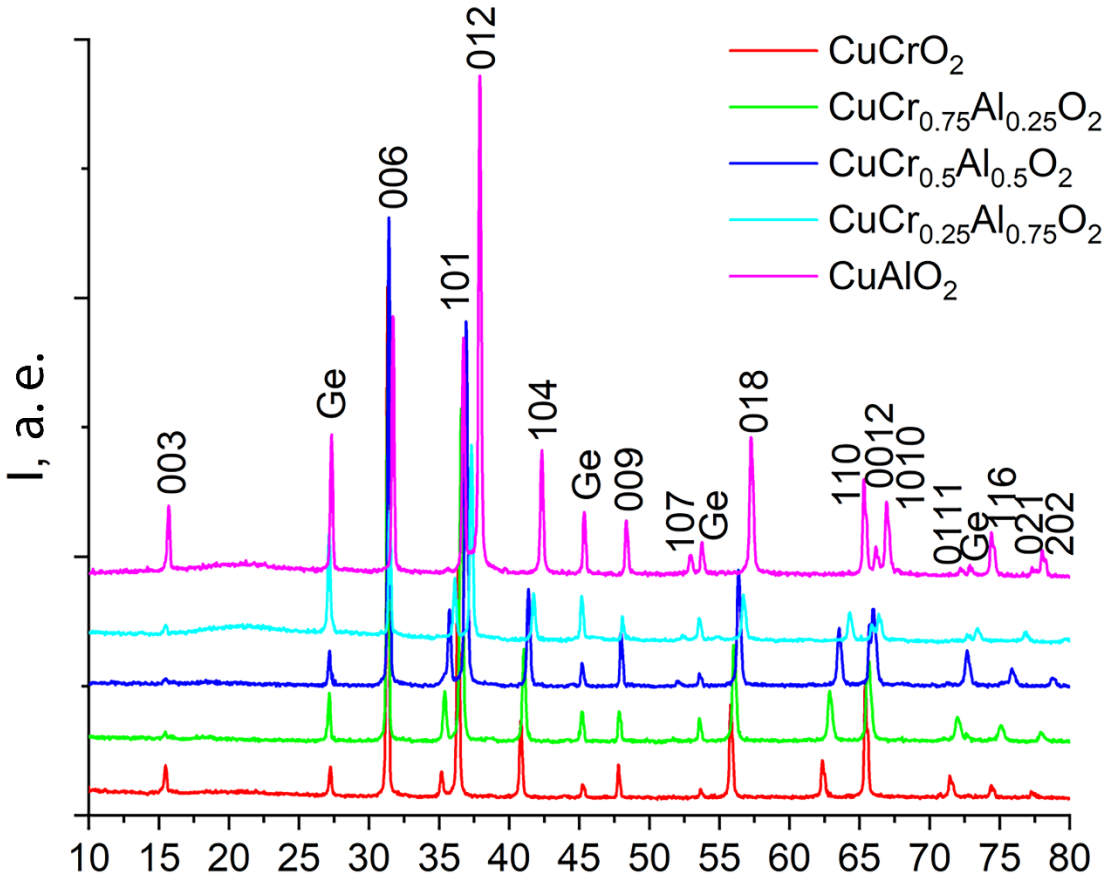


Рис. 4.1. Рентгеновские дифрактограммы образцов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) с добавлением кристаллического порошка Ge в качестве внутреннего стандарта. Над рефлексами указаны их индексы Миллера.

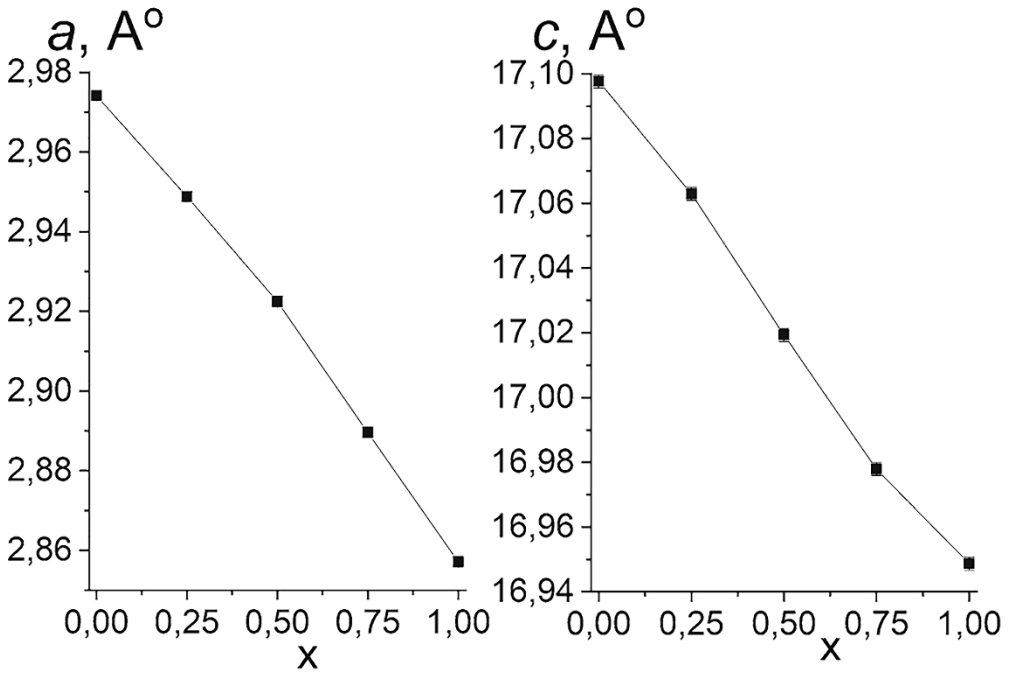


Рис. 4.2. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки *a* и *c* твердых растворов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$, x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1

x	0	0.25	0.50	0.75	1
SEM-EDX концентрация элементов, atomic %	Cu: 22.86 Cr: 23.07 O: 54.07	Cu: 24.30 Cr: 18.05 Al: 4.40 O: 53.25	Cu: 24.02 Cr: 12.09 Al: 12.41 O: 51.49	Cu: 25.28 Cr: 5.73 Al: 14.29 O: 54.71	Cu: 24.49 Al: 23.75 O: 50.78
Взвешенная концентрация элементов, atomic %	Cu: 25 Cr: 25 O: 50	Cu: 25 Cr: 18.75 Al: 6.25 O: 50	Cu: 25 Cr: 12.50 Al: 12.50 O: 50	Cu: 25 Cr: 6.25 Al: 18.75 O: 50	Cu: 25 Al: 25 O: 50
E_A, эВ	0.3	0.28	0.27	0.31	0.22
$T_0 \cdot 10^9$, K	5.62	4.16	5.25	5.07	0.57
T_C, K	175	-	183	94	160
T_H, K	190	188	193	192	175
a, Å	2.9741(5)	2.9488(5)	2.9224(5)	2.8896(5)	2.8571(5)
c, Å	17.098(1)	17.063(1)	17.019(1)	16.978(1)	16.978(1)
$\rho_E/\rho_T \cdot 100\%$	93	80	77	90	75
d_{avg}, мкм	5.55	7.51	5.79	7.34	1.23

Таблица 4.1. SEM-EDX и взвешенные атомные концентрации, энергии активации E_A, характеристические температуры Мотта T_0, температуры переключения при напряженности поля $E \sim 1.5$ кВ/см при охлаждении (T_C) и нагреве (T_H), параметры кристаллической решетки a, c, относительные плотности ρ_E/ρ_T, средние размеры частиц d_{avg} керамических образцов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$.

4.4. Сканирующая электронная микроскопия

Полученные СЭМ изображения микроструктуры образцов представлены на рис. 4.3. На основе этих изображений получены кривые распределения размеров зерен, аппроксимированные распределением Вейбулла, $f(x) = (k/\lambda)(x/\lambda)^{k-1}exp(-(x/\lambda)^k)$ (рис. 4.4). Средние размеры зерен d_{avg} для каждого образца представлены в таблице 4.1.

Для образцов с x = 0.25, 0.5 и 0.75 характерен высокий разброс размеров зерен, при этом крупные и мелкие частицы вкрапляются друг в друга.

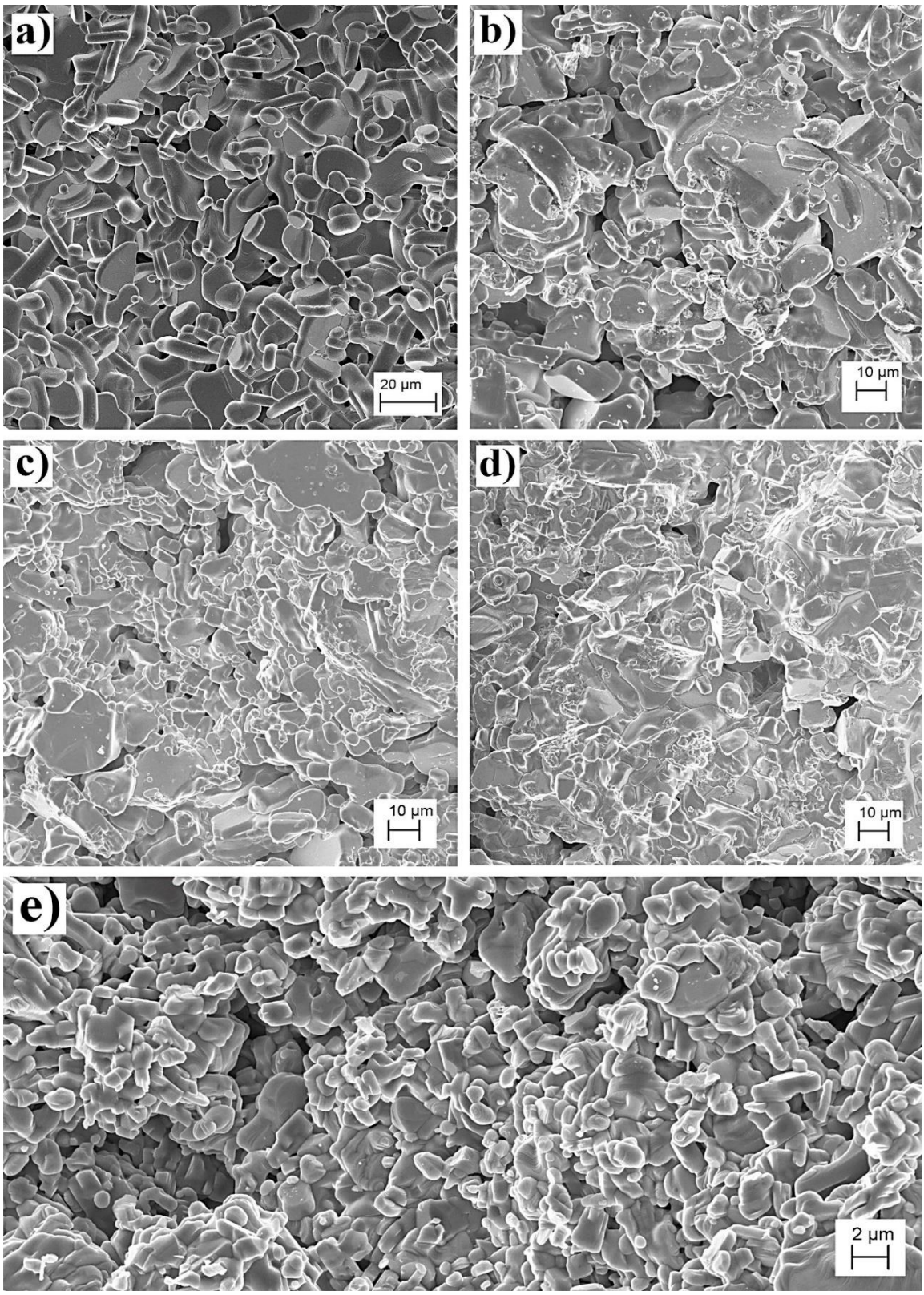


Рис. 4.3. Снимки сколов керамических образцов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$, полученные с помощью СЭМ. a) x = 0; b) x = 0.25; c) x = 0.5; d) x = 0.75; e) x = 1.

Установлено, что изменение состава твердых растворов не вызывает при существенных качественных изменений микроструктуры керамических образцов (рис. 4.3). Однако можно отметить, что наиболее совершенная форма зерен и равномерное распределение пор наблюдается для состава с x = 0, что,

по-видимому, обусловлено лучшей спекаемостью керамики данного состава и, соответственно, ее наибольшей плотностью (93%, таблица 4.1). Средние концентрации элементного состава синтезированных твердых растворов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ получены на основании спектров энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (SEM–EDX) (рис. 4.5) и приведены в таблице 4.1. Анализ SEM–EDX подтверждает в пределах точности метода стехиометрию образцов. Следует отметить, что из-за неровности анализируемой поверхности керамики точность метода составила около 3 ат. %.

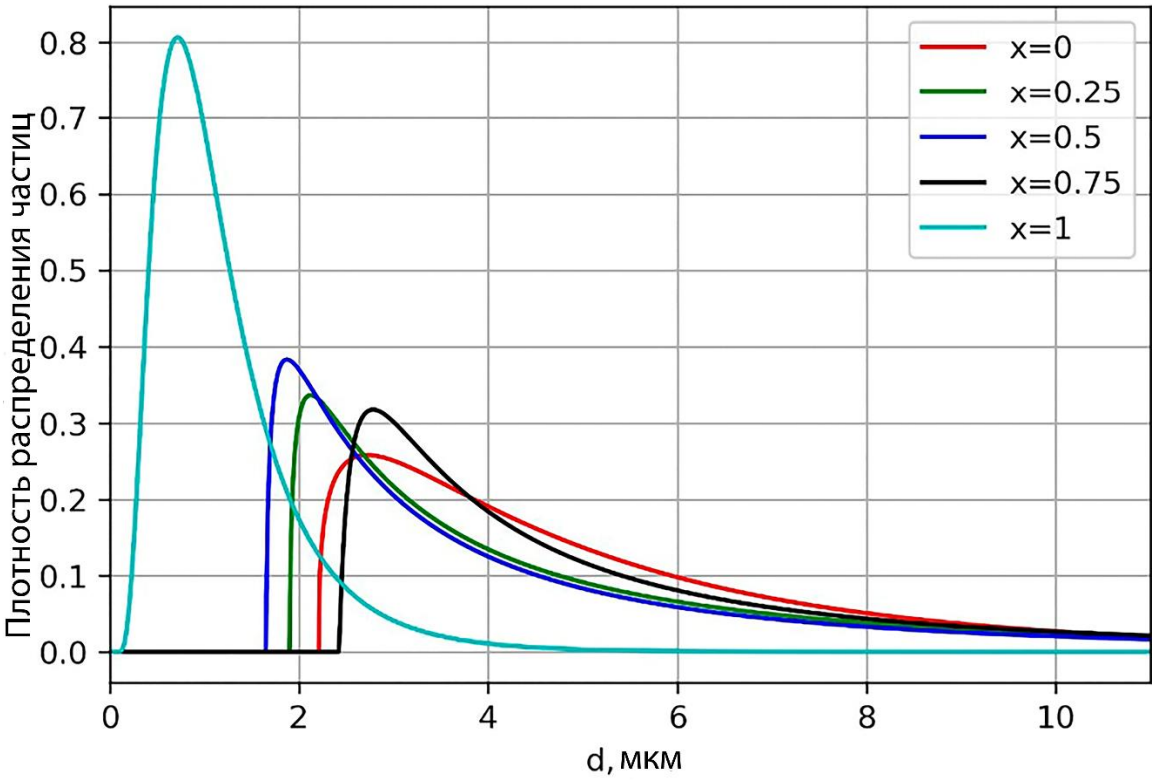
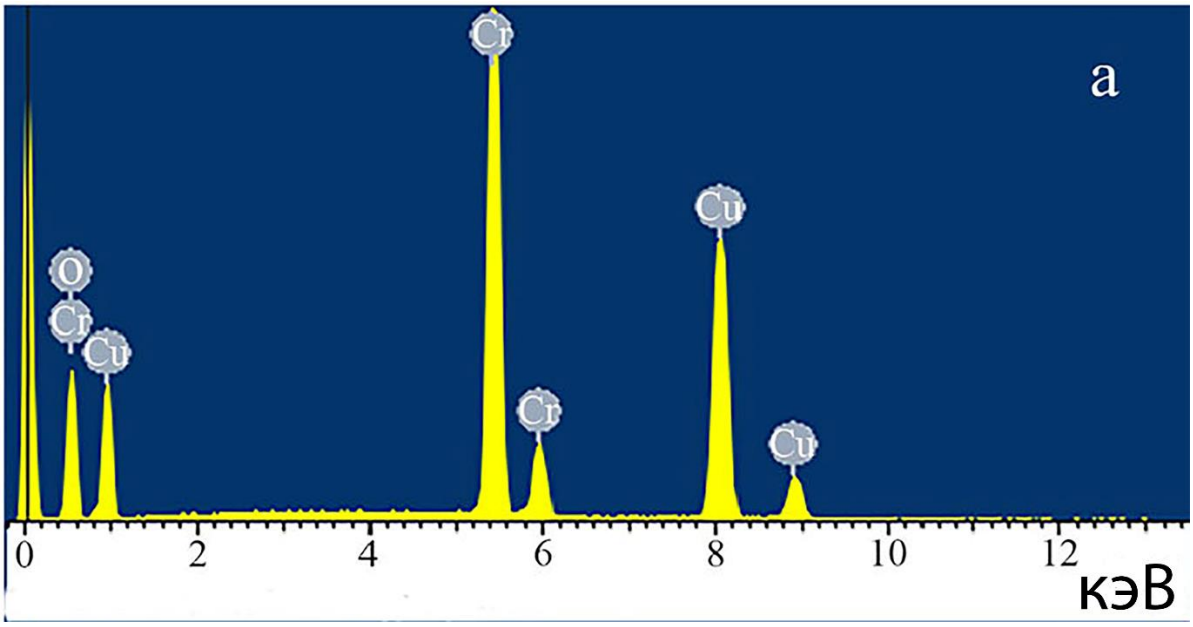
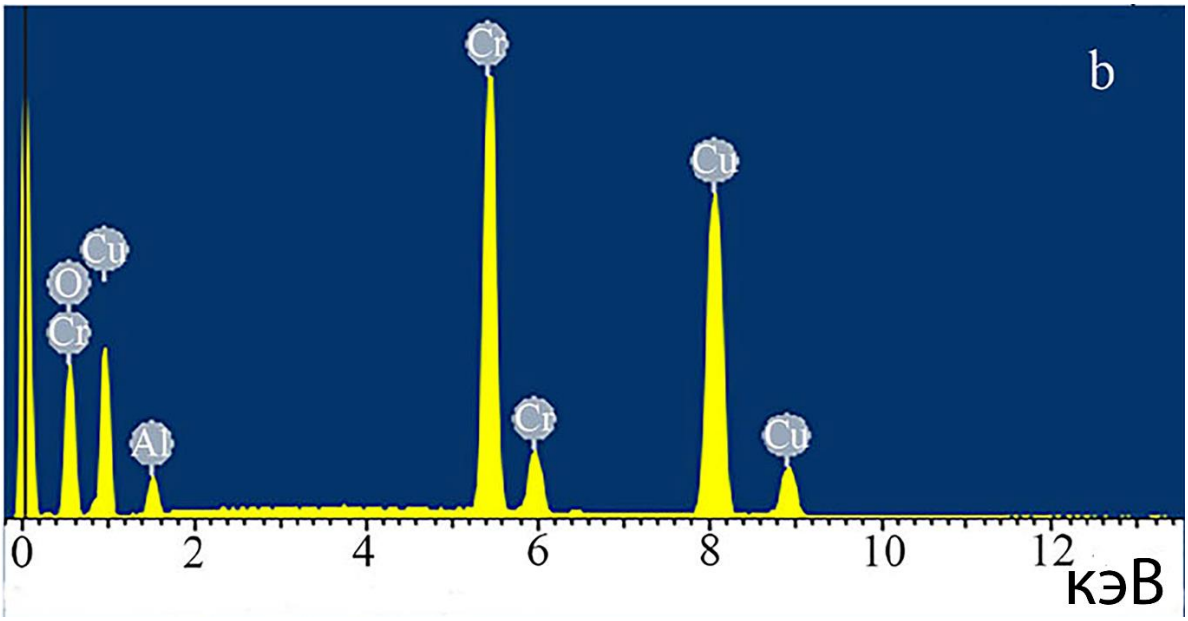
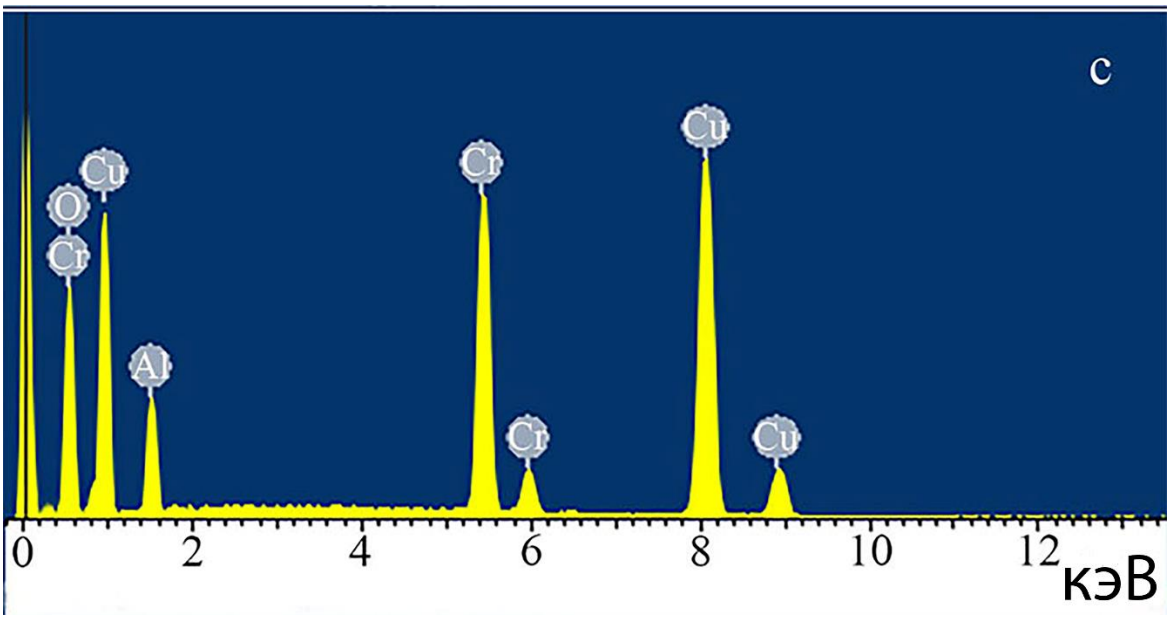


Рис. 4.4. Аппроксимация распределения размеров зерен образцов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ по закону Вейбулла.

Стехиометрия образцов подтверждается взвешиванием компонентов с высокой точностью при начальной дозировке на аналитических весах. Заданная стехиометрия сохраняется в процессе высокотемпературного синтеза образцов за счет малой летучести компонентов, что подтверждается данными термогравиметрического анализа шихты составов $Al_2O_3 \cdot 2CuO$ и $Cr_2O_3 \cdot 2CuO$ [40, 69, 88, 93]. Постоянство массы в процессе синтеза свидетельствует о том, что валентные состояния меди и хрома в синтезированных твердых растворах соответствуют валентным состояниям в исходных реагентах ($Cu^{2+}O$, $Cr^{3+}{}_2O_3$).


a
Cr
Cu
O
Cr
Cu
Cr
Cu
0
2
4
6
8
10
12
кэВ


b
Cr
Cu
Cu
O
Cr
Al
Cr
Cu
0
2
4
6
8
10
12
кэВ


c
Cu
Cu
O
Cr
Cr
Al
Cr
Cu
0
2
4
6
8
10
12
кэВ

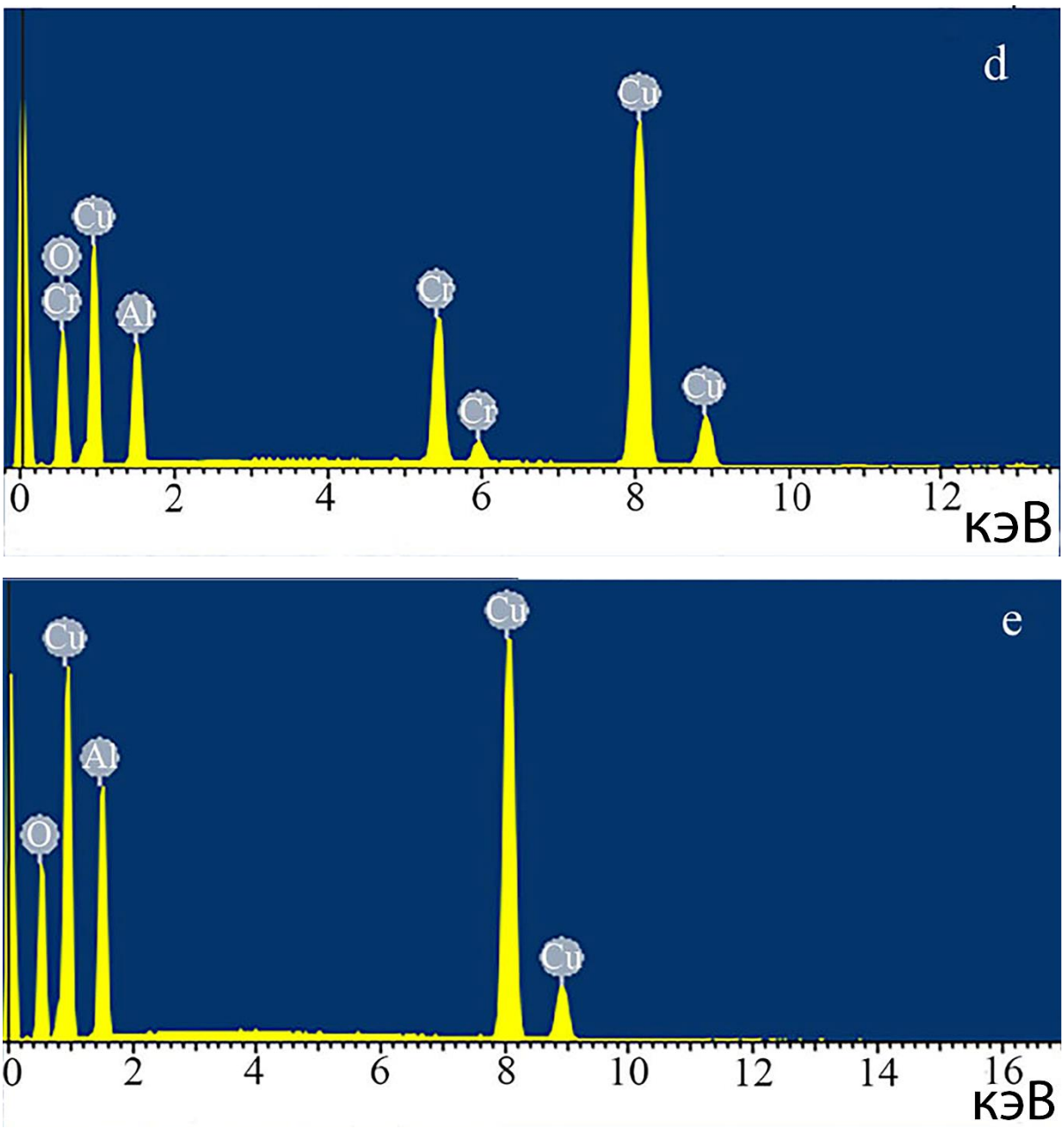


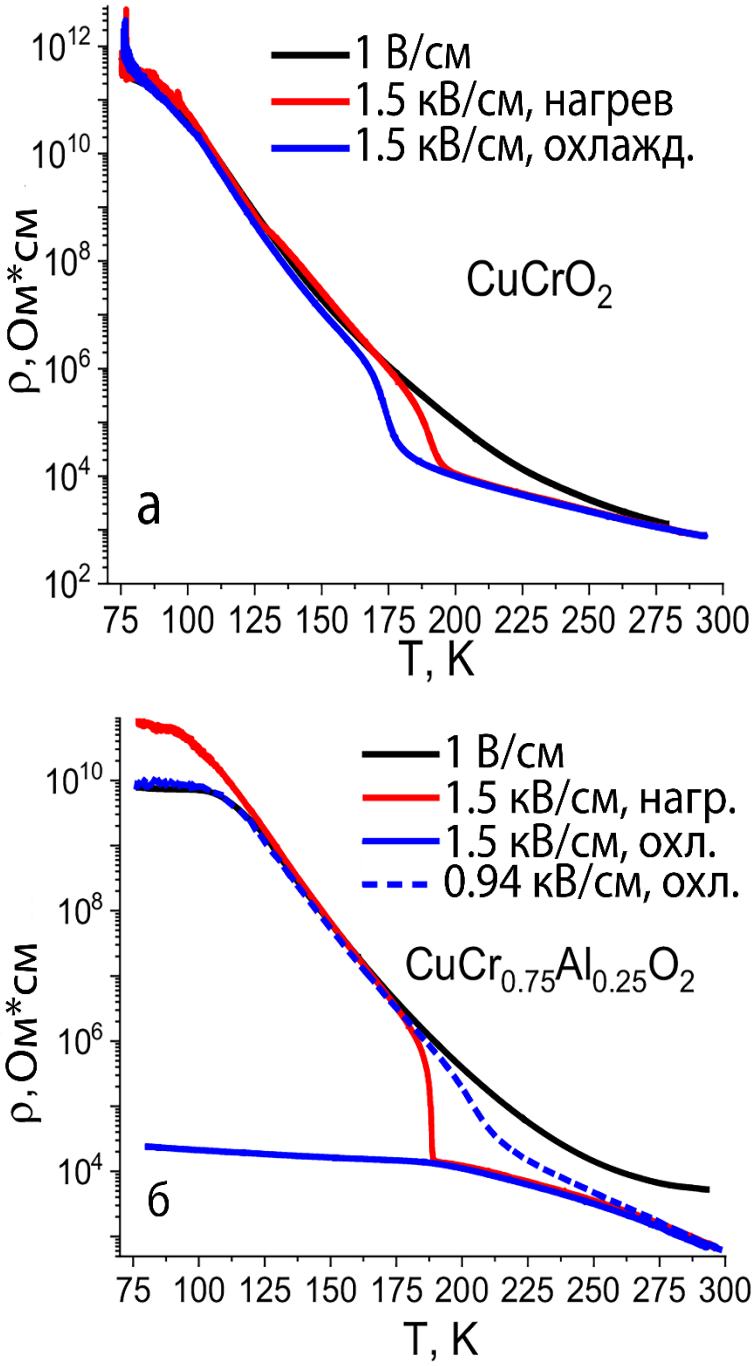
Рис. 4.5. SEM–EDX керамических образцов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$. a) x = 0; b) x = 0.25; c) x = 0.5; d) x = 0.75; e) x = 1.

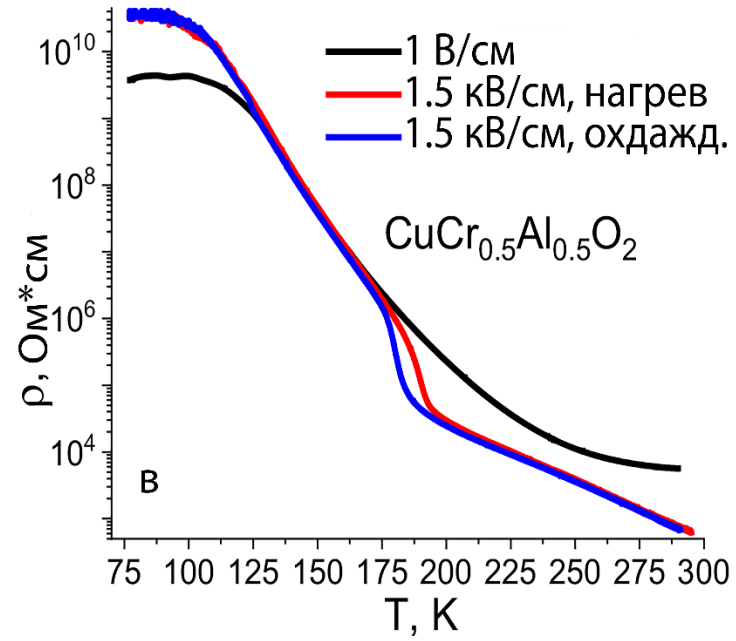
4.5. Измерение электросопротивления на постоянном токе

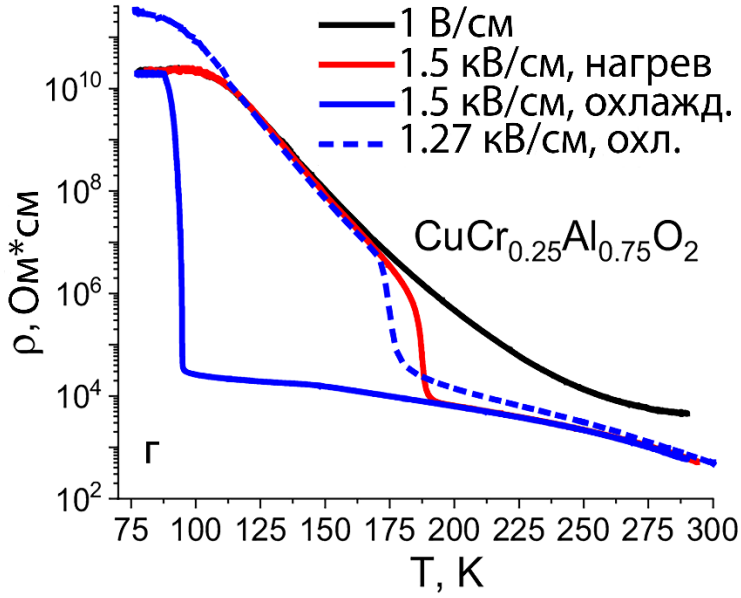
На рисунке 4.6 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho_{DC}(T)$ керамических образцов, измеренные на постоянном токе при напряжении U_0 =1 В в режиме охлаждения образцов. При малых напряжениях U_0 зависимости $\rho_{DC}(T)$ $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ имеют полупроводниковый вид с уменьшением сопротивления с ростом температуры T. Зависимости $\rho_{DC}(T)$ при T > ~200 К описываются уравнением Аррениуса: $\rho_{DC} = \rho_o \exp(E_a/k_B T)$. При T < ~200 К зависимости $\rho(T)$ хорошо описываются формулой Мотта: $\rho_{DC} = \rho_o \exp(T_o/T)^{1/4}$.

Данные о значениях энергии активации E_A и характеристической температуры Мотта T_0, полученные из аппроксимации зависимостей ρ(T), представлены в таблице 4.1.

Соблюдение закона Мотта (рис. 4.6) при T < 200 К свидетельствует о том, что в исследованных образцах при низких температурах реализуется прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи энергии Ферми [156]. Таким образом, мы наблюдаем переключение прыжкового механизма проводимости по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми на активационный механизм проводимости с ростом температуры.




1 В/см
1.5 кВ/см, нагрев
1.5 кВ/см, охдажд.
CuCr0.5Al0.5O2
в
ρ, Ом*см
T, K


1 В/см
1.5 кВ/см, нагрев
1.5 кВ/см, охлажд.
1.27 кВ/см, охл.
CuCr0.25Al0.75O2
г
ρ, Ом*см
T, K

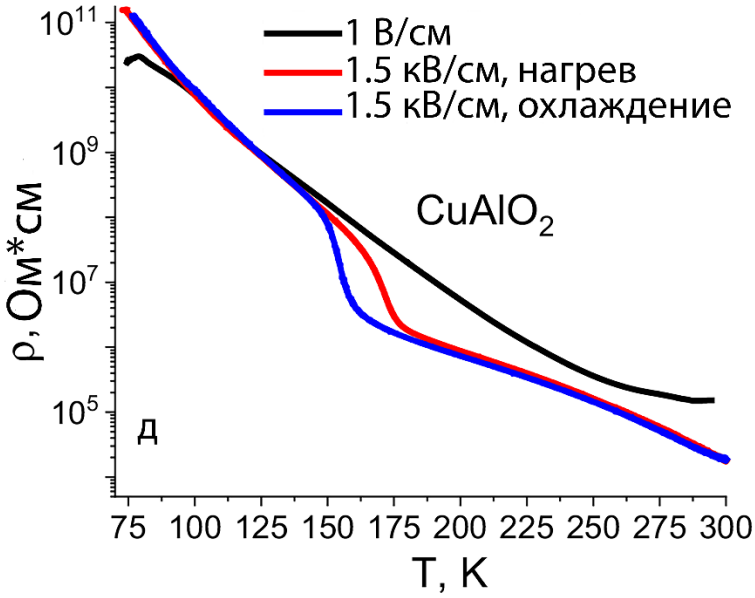

1 В/см
1.5 кВ/см, нагрев
1.5 кВ/см, охлаждение
CuAlO2
д
ρ, Ом*см
T, K

Рис. 4.6. Температурная зависимость электросопротивления в диапазоне 77–300 К керамических образцов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$: а) x = 0; б) x = 0.25; в) x = 0.5; г) x = 0.75; д) x = 1 при напряженностях приложенного электрического поля E = 0.001, 0.94, 1.27, 1.5 кВ/см.

При увеличении приложенной к образцам напряженности электрического поля до $E \approx 1.5$ кВ/см на зависимостях $\rho_{DC}(T)$ в диапазоне 90–200 К наблюдается эффект переключения образцов из высокоомного в низкоомное состояние. Это явление проявляется в резком изменении электросопротивления в диапазоне температур 90–200 К, достигающем нескольких порядков.

Изменение электросопротивления при таком переключении для фазы $CuCr_{0.25}Al_{0.75}O_2$ достигает примерно 6 порядков по величине. Заметен значительный гистерезис в положении температуры переключения (рис. 4.6, таблица 1). Информация о температуре переключения при нагреве T_H и охлаждении T_C образцов приведена в таблице 1.

Переключение электросопротивления образцов с x = 0.25 и 0.75 имеет особенности по сравнению с переключением образцов других составов, которые заключаются в том, что их переключение в поле с E = 1.5 кВ/см при охлаждении не происходит до 80 К и 95 К соответственно (рис. 4.6). Эта особенность объясняется тем, что для этих составов поле E = 1.5 кВ/см слишком велико и разрушает поляронное состояние носителей заряда в диапазоне температур до указанных низких температур. Этот вывод подтверждается тем, что при уменьшении напряженности поля до E = 0.94 кВ/см для x = 0,25 и до E = 1.27 кВ/см для x = 0.75 эффект переключения происходит примерно при тех же температурах, что и для других составов (рис. 4.6).

Пороговый эффект переключения в электрическом поле для перехода из высокоомного в низкоомное состояние в керамических образцах твердых растворов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ проявляется также в их S-образных вольт-амперных характеристиках, содержащих участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением (рис. 4.7). Отмечено, что S-образные вольт-амперные характеристики появляются при температурах 175 и 220 К, т. е. в диапазоне температур, где наблюдается эффект перехода из высокоомного в низкоомное состояние.

Согласно работам Emin [133, 147, 148], такое пороговое переключение из высокоомного состояния в низкоомное под действием сильного электрического поля происходит вследствие нарушения поляронного состояния носителей заряда и перехода их в квазисвободное состояние, что приводит к резкому увеличению подвижности.

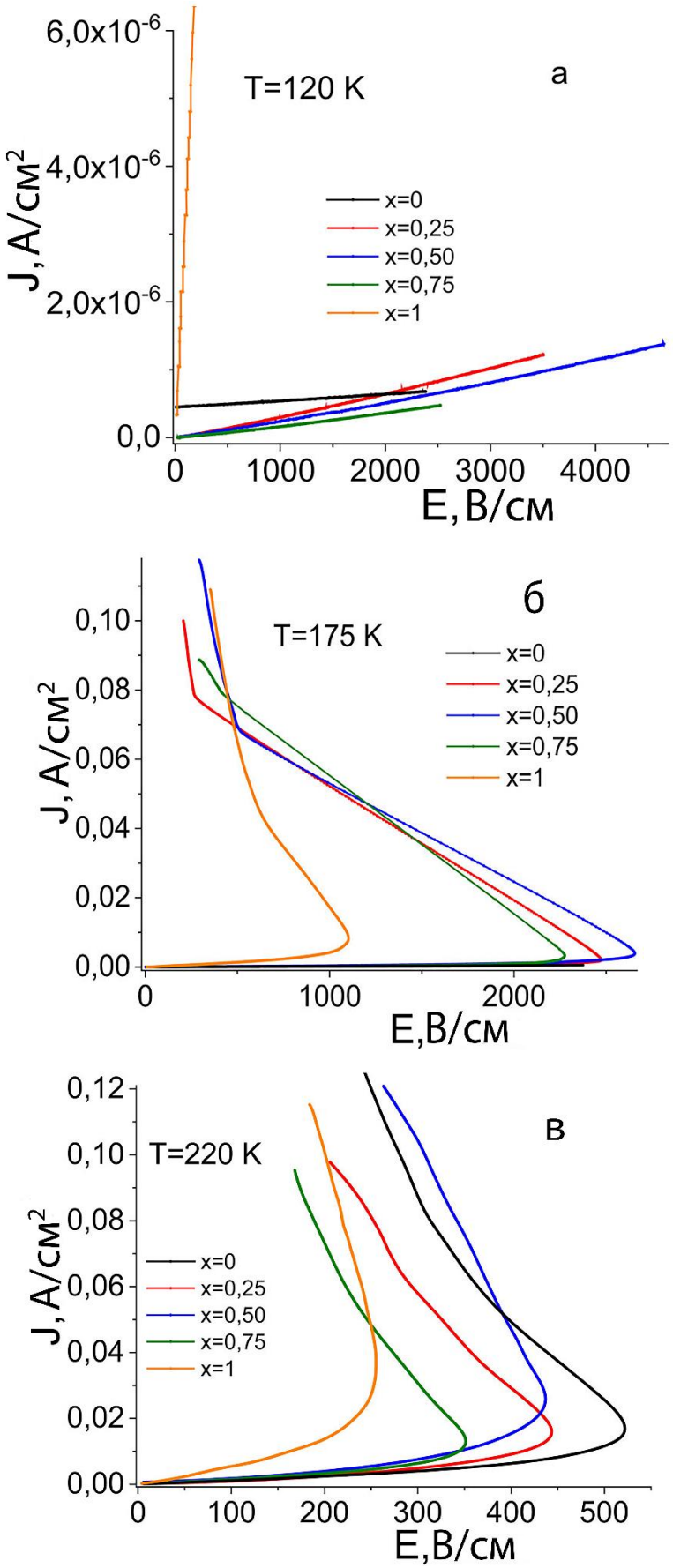


Рис. 4.7. Вольт-амперные характеристики керамики $CuCr_{1-x}Al_xO_2$, измеренные при а) 120, б) 175 и в) 220 К.

Можно объяснить особенности переключения образца с $x = 0.25$ можно следующим образом. Снятие электрического поля при низких температурах резко снижает ток и, соответственно, снижает инжекцию носителей заряда, в результате чего компенсирующее взаимодействие поляронов уменьшается и носители заряда переходят в поляронное состояние с ростом сопротивления при нагревании образца. Поэтому в режиме охлаждения эффект переключения для образца не наблюдается, а при нагревании он присутствует.

Отметим, что параметры, характеризующие эффект переключения (рис. 4.6, 4.7, таблица 1), не показывают значимой зависимости от соотношения Cr к Al в исследуемом твердом растворе. Отсутствие этой корреляции может указывать на определяющую роль подрешетки меди в концентрации поляронов в наблюдаемом эффекте переключения, а также концентрации основных носителей заряда [51, 76, 93, 121].

4.6. Заключение к разделу 4

1. Установлено, что при высокотемпературном твердофазном синтезе керамических образцов в системе $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ образуется неограниченный ряд твердых растворов со структурой ромбоэдрического делафоссита.

2. Данные температурных зависимостей электросопротивления свидетельствуют о том, что синтезированные твердые растворы характеризуются полупроводниковым характером проводимости. При этом в образцах $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ при низких температурах (T < ~200 К) проводимость осуществляется по прыжковому механизму с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи энергии Ферми по закону Мотта $\rho_{DC} = \rho_o \exp(T_o/T)^{1/4}$, а при высоких температурах (T > ~200 К) проводимость осуществляется по активационному механизму по формуле Аррениуса $\rho_{DC} = \rho_o \exp(E_a/k_B T)$.

3. Впервые обнаружен пороговый по электрическому полю эффект переключения электросопротивления твердых растворов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ из высокоомного в низкоомное состояние, проявляющийся скачками электросопротивления порядка 2–6 по величине. Установлено, что вольт-амперные характеристики керамических образцов имеют S-образную форму и участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением.

4. Не наблюдается явной корреляции параметров переключения электросопротивления с параметрами микроструктуры керамики или параметрами кристаллической структуры, что указывает на объемный механизм возникновения эффекта переключения, а также, что подрешетка хрома явным образом не влияет на него. Данный эффект переключения

объясняется разрушением поляронного состояния носителей заряда и их переходом в квазисвободные носители.

Раздел 5. Рост кристаллов 3R-$CuCrO_2$, определение их кристаллической структуры, диэлектрических и электропроводящих свойств

5.1. Введение

В исследовательских работах [40, 44, 45, 47, 57, 69, 74, 86] отмечено, что носители заряда в фазе $CuCrO_2$ находятся в состоянии поляронов малого радиуса. В предыдущих разделах настоящей диссертационной работы обнаружен пороговый эффект переключения в электрическом поле из высокоомного в низкоомное состояние в керамических образцах фазы $CuCrO_2$, происходящий в интервале температур 90–200 К при напряженности электрического поля E > 1.5 кВ/см. Этот эффект связан с разрушением поляронного состояния носителей заряда электрическим полем. В предыдущих разделах диссертации эффект переключения изучался только на керамических образцах, что не позволяет разделить вклады в этот эффект от кристаллитов (зерен) керамики и межзеренных границ. Поэтому требуются исследования эффекта переключения именно на монокристаллических образцах. Других работ, посвященных исследованию нелинейных электропроводящих свойств фазы $CuCrO_2$, нет.

На данный момент имеется крайне мало исследований, посвященных синтезу и изучению свойств объемных монокристаллов $CuCrO_2$. [53, 54, 84, 87]. Монокристаллы этой фазы были получены методом раствор-расплавной кристаллизации с использованием в качестве флюса $K_2Cr_2O_7$ [84, 87] или Bi_2O_3 [53, 54].

Исследований, посвященных синтезу и свойствам объемных монокристаллов $CuCrO_2$, крайне мало [53, 54, 84, 87]. Монокристаллы этой фазы были получены методом раствор-расплава с использованием в качестве флюса $K_2Cr_2O_7$ [84, 87] или Bi_2O_3 [53, 54]. В результате в обоих случаях фаза $CuCrO_2$ синтезируется в виде темных прозрачных гексагональных пластин бордового цвета с поперечными размерами около 0.1 мм и толщиной около 0.01 мм. На монокристаллических образцах установлен антиферромагнитный порядок с температурой Нееля около 24 К [53]. Магнитоэлектрические и магнитострикционные свойства исследованы в интервале температур 200–350 К [53, 54]. Зависимость электросопротивления постоянному току вдоль направления c и в плоскости ab исследована в интервале температур 200–350 К [126]. Значения сопротивления для керамических образцов ρ_{poly} (~10^6–10^3 Ом·см) лежат между измеренными значениями вдоль кристаллографического направления c ρ_c (~10^7–10^4 Ом·см) и направления плоскости ab ρ_{ab} (~10^5-10 Ом·см). Установлено, что энергия активации в этих направлениях составляет 0.436 и 0.409 эВ соответственно, что превышает значение 0.28 эВ, полученное для керамических образцов [126].

Таким образом, целью настоящего раздела является выращивание монокристаллов $CuCrO_2$, проведение рентгеноструктурного анализа, их исследование методом электронной Оже-спектроскопии и исследование температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости ε и диэлектрических потерь tgδ, а также температурно-полевых зависимостей постоянного удельного электрического сопротивления монокристаллов.

5.2. Синтез образцов

Образцы монокристаллов получены методом раствор-расплава в системе Cr_2O_3 – CuO – Bi_2O_3 в воздушной атмосфере. Для выращивания кристаллов использовалась смесь, состоящая из оксидов Cr_2O_3, CuO и Bi_2O_3 в пропорциях, соответствующих формуле $0.75Bi_2O_3 \cdot 1.0CuO \cdot 0.5Cr_2O_3$.

Гомогенизацию смеси оксидов CuO, Cr_2O_3 и Bi_2O_3 проводили путем их растирания в агатовой ступке в среде этилового спирта в течение 30 минут. Гомогенизированную смесь оксидов, помещенную в неплотно закрытый корундовый тигель, подвергали термической обработке путем повышения температуры до 1250°C в течение 4 часов с последующей выдержкой при 1250°C в течение 3 часов. Затем его медленно охлаждали до 900°C в течение 45 часов и выдерживали при 900°C в течение 21 часа, после чего охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи.

Кристаллизованный расплав представлял собой многофазный конгломерат, из которого удалось выделить монокристаллы в виде тонких гексагональных пластин. Их толщина составляла около 0.2 мм, а поперечные размеры достигали 3–5 мм. Помимо пластин, в конгломерате также присутствовали образцы монокристаллов в виде октаэдров с длиной около 1 мм, идентифицированные методом рентгенофазового анализа (рис. 5.1) как фаза $Bi_{16}CrO_{27}$ (см. ниже). Мелкие полиэдрические кристаллы этой фазы наблюдались в виде наростов на поверхности гексагональных пластин, и полностью отделить их не удалось.

Для диэлектрических исследований и последующих измерений удельного сопротивления на поверхность синтезированных монокристаллических пластин 3R-$CuCrO_2$ наносились электроды путем вжигания серебросодержащей пасты.

5.3. Рентгенофазовый анализ

Анализ порошковой дифракционной картины монокристаллов, извлеченных из кристаллизованного расплава $0.75Bi_2O_3 \cdot 1.0CuO \cdot 0.5Cr_2O_3$,

показывает, что ее можно охарактеризовать как смесь двух фаз – ромбоэдрической фазы 3R-$CuCrO_2$ (пр. гр. R-3m, *a*=2.9480(2) Å, *c*=17.033(2) Å) и тетрагональной фазы $Bi_{16}CrO_{27}$ (пр. гр. I4/m, *a*=8.6881(5) Å, *c*=16.958(2) Å) (рис. 5.1). Других рефлексов на дифракционной картине не наблюдается.

Параметры решетки синтезированных кристаллов меньше параметров решетки монокристаллов, выращенных в платиновых тиглях (*a* = 2.9747(5) Å, *c* = 17.1038(6) Å) [126], а также несколько меньше параметров (*a* = 2.9745(8) Å, *c* = 17.087(2) Å), определенных для керамических образцов в предлыдущих разделах настоящей диссертации.

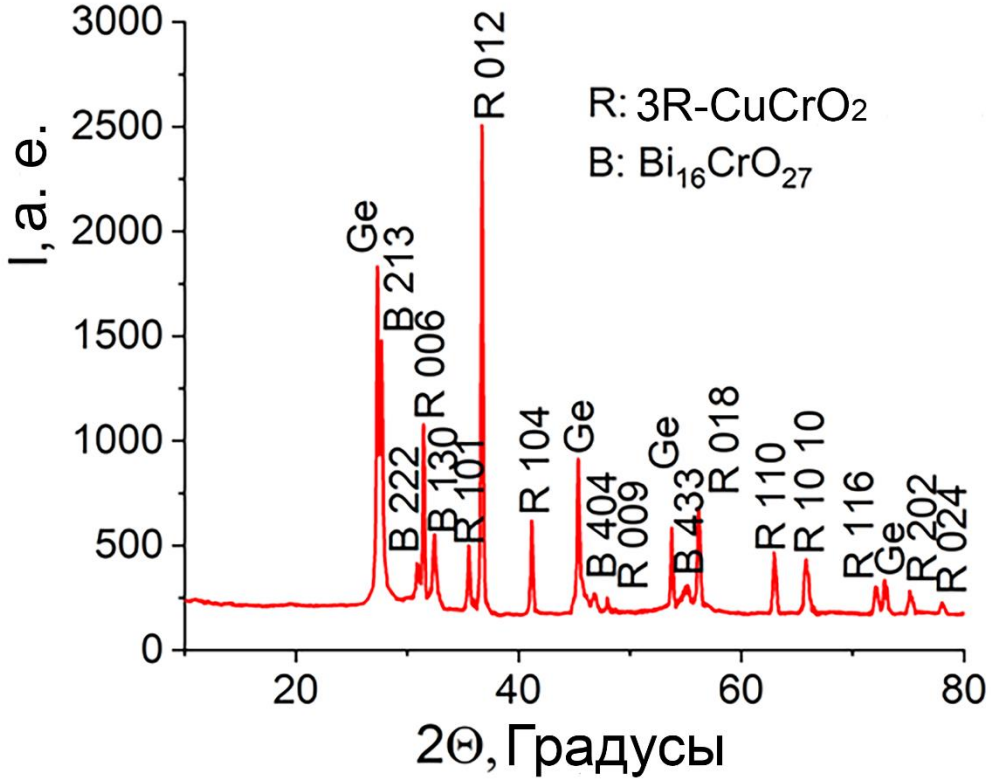


Рис. 5.1. Рентгеновские порошковые дифрактограммы монокристаллических образцов, полученных в системе $0.75Bi_2O_3 \cdot 1.0CuO \cdot 0.5Cr_2O_3$ с добавлением кристаллического порошка Ge в качестве эталона. Над рефлексами указаны их индексы Миллера.

По результатам проведенного в настоящей работе исследования методом Оже-электронной спектроскопии (параграф 5.5) можно сделать вывод, что в процессе выращивания кристаллов из высокотемпературного расплава Al из материала корундового тигля внедряется в кристалл, образуя твердые растворы $CuCr_{1-x}Al_xO_2$. Такое внедрение Al приводит к уменьшению параметров решетки [33-37].

5.4. Рентгеноструктурный анализ

Для рентгеноструктурного анализа были выбраны монокристаллические гексагональные пластины, выращенные из смеси $0.75Bi_2O_3 \cdot 1.0CuO \cdot 0.5Cr_2O_3$. Подробная информация об уточнении кристаллической структуры обобщена в Таблице 5.1.

Параметр	Образец 3R-$CuCrO_2$	
Температура, K	120(2)	293(2)
Молекулярная масса (по результатам уточнения атомных заселенностей)	147.54	
Кристаллическая система	Тригональная	
Пространственная группа	R-3m	
Число формульных единиц в элементарной ячейке Z	3	
Параметры элементарной ячейки: *a*, *c*, Å	2.96130(14), 17.0982(13)	2.96520(14), 17.0857(12)
Объем элементарной ячейки *V*, $Å^3$	129.851(16)	130.098(15)
Плотность, g/cm3	5.66	5.649
Характеристики сбора данных		
Излучение	MoKα, λ = 0.71073 Å	
Количество рефлексов измеренных, независимых и наблюдаемых (I > 2σ(I))	1202, 170, 137	1030, 164, 123
Фактор надежности R_{int}	0.0282	0.0181
θ диапазон, градусы	3.575-45.024	3.577-44.560
Коэффициент поглощения μ, $мм^{-1}$	18.078	18.044
Размеры кристалла, mm	0.210×0.117×0.038	0.092×0.047×0.034
Коррекция поглощения	Численная	
Уточнение структуры		
Фактор надежности R(F > 2σ(F)], wR(F), GOOF	0.0210, 0.0540, 1.181	0.0239, 0.0617, 1.112
Количество рефлексов/параметров	170/9	164/9
Заселенность Cu, Cr, O	1, 1, 1	
Разностная электронная	0.925/-1.352	0.823/-0.943

плотность $\Delta\rho_{max}$ / $\Delta\rho_{min}$, e/Å^3		

Таблица 5.1. Подробная информация об эксперименте по рентгеновской дифракции монокристаллов и кристаллографические данные для 3R-CuCrO2.

Информация о координатах атомов, факторах тепловых колебаний и длин межатомных связей кристаллической структуры, представлена в Таблице 5.2.

Атом	ПВ	*x*	*y*	*z*	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Grottaz [87], 3R-$CuCrO_2$, *a* = 2.980(3)Å, *c* = 17.050(4)Å										
Cu	3a	0	0	0	0.0143(1)	U_{11}	0.0073(1)	$U_{11}/2$	0	0
Cr	3b	0	0	1/2	0.0059(1)	U_{11}	0.0069(1)	$U_{11}/2$	0	0
O	6c	0	0	0.10792 (8)	0.008(4)	U_{11}	0.008(8)	$U_{11}/2$	0	0
Настоящая работа, 3R-$CuCrO_2$, *a* = 2.96130(14)Å, *c* = 17.0982(13)Å										
Cu	3a	0	0	0	0.0069(2)	U_{11}	0.0036(2)	$U_{11}/2$	0	0
Cr	3b	0	0	1/2	0.00513(1 9)	U_{11}	0.0045(2)	$U_{11}/2$	0	0
O	6c	0	0	0.10817 (11)	0.0062(5)	U_{11}	0.0038(6)	$U_{11}/2$	0	0

Длины связи		
Химическая связь	Настоящая работа	Grottaz [87]
Cu-O	1.8495(18)	1.84036
Cu-Cu	2.96129(14)	2.98115
Cr-O	1.9807(9)	1.99147
Cr-Cr	2.96129(14)	2.98115

Таблица 5.2. Информация о позициях Вайкоффа (ПВ), координатах атомов *x, y, z*, факторах тепловых колебаний *U*, длинах связи для монокристаллов 3R-$CuCrO_2$, полученных в настоящей работе и в работах Grottaz.

Структурные параметры (Таблица 5.1), определяющие кристаллическую структуру 3R-$CuCrO_2$, согласуются со значениями, полученными Grottaz [87] (фактор надежности настоящей работы – 0.021, фактор надежности Grottaz – 0.025). Однако в настоящем исследовании было определено большее количество структурных параметров, включая заселенности Cu, Cr, O, разность электронной плотности и другие.

Рассчитанная кристаллическая структура представлена на рисунке 5.2.

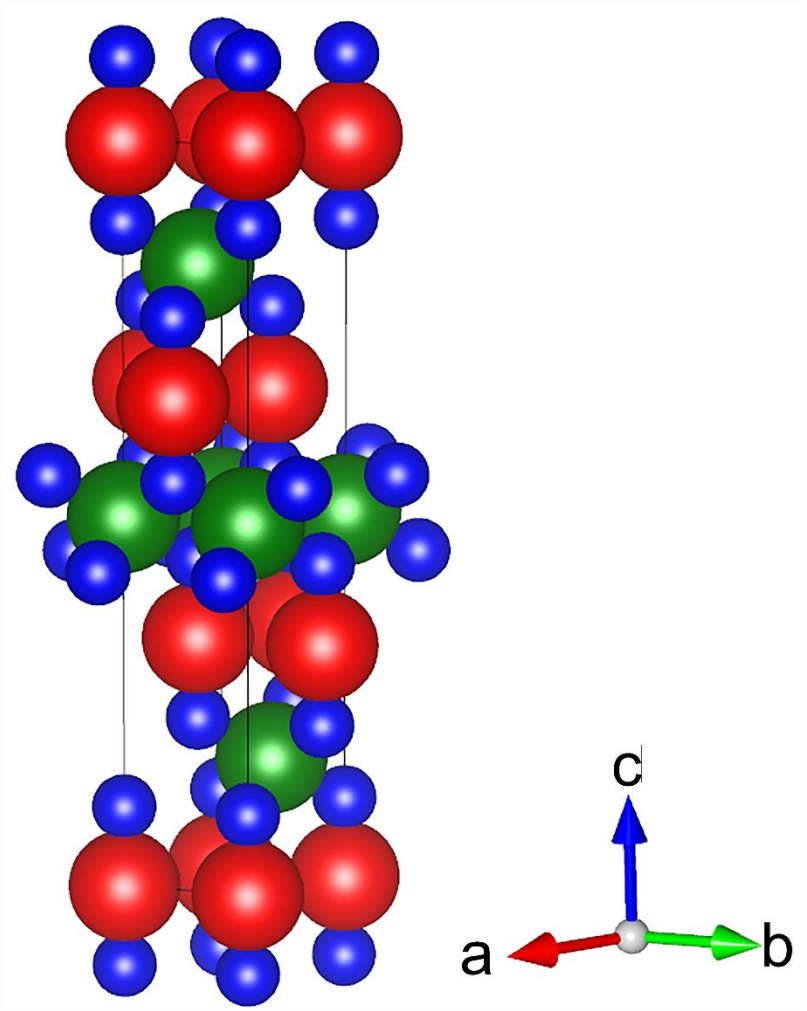


Рис. 5.2. Рассчитанная кристаллическая структура 3R-$CuCrO_2$. Красный – Cu, зеленый – Cr, синий – O.

5.5. Оже-электронная спектроскопия

Профилирование глубины с использованием Оже-электронной спектроскопии с ионным травлением было проведено для трех образцов монокристаллов 3R-$CuCrO_2$. Из-за высокой шероховатости поверхности образца режим вращения «Zolar-rotation» не применялся.

На поверхности образца были обнаружены следующие элементы: C, Bi, Cu, O, Cr, Al, Cl. Наличие C (~15%) на поверхности обусловлено естественным загрязнением поверхности. Наличие Bi обусловлено использованием Bi_2O_3 в качестве флюса. Наличие Al (примерно 8% относительно Cr), по-видимому, обусловлено его включением в кристаллическую структуру фазы $CuCrO_2$ из материала тигля. Al занимает позицию хрома, так как известно, что образуются неограниченные твердые растворы $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ [98, 143–146]. Через 30 секунд ионного травления следы Bi, C и Cl исчезли, а концентрация других элементов выходит на плато (рис. 5.3).

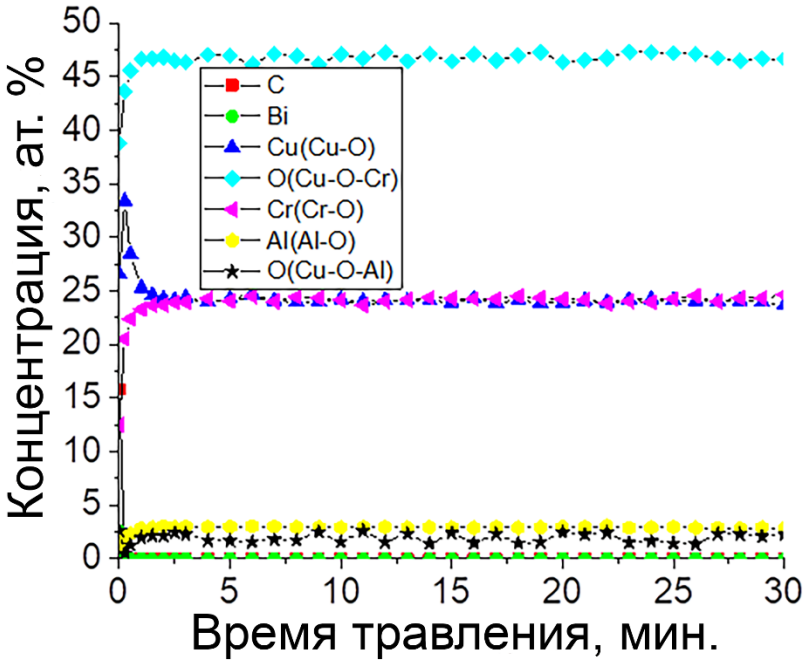


Рис. 5.3. Изменение концентрации элементов в зависимости от времени травления монокристалла 3R-$CuCrO_2$ по данным электронной Оже-спектроскопии.

Перевод интенсивностей Оже-пиков в концентрации проводился с использованием модели однородного распределения элементов в анализируемом слое с учетом коэффициентов относительной чувствительности элементов. Данный метод обработки и пересчет интенсивностей Оже-пиков в концентрации с учетом наличия стандартных образцов CuO, Cr_2O_3 и Al_2O_3 позволяют точно определить состав анализируемого слоя с погрешностью, не превышающей 10 процентов.

	Cu (Cu-O)	O (Cu-O-Cr)	Cr (Cr-O)	Al (Al-O)	O (Cu-O-Al)
Образец 1	24,16 %	46,79 %	24,15 %	2,94 %	1,95 %
Образец 2	28,06 %	40,61 %	28,32 %	1,81 %	1,2 %
Образец 3	23,81 %	48,34 %	23,89 %	2,38 %	1,57 %

Таблица 5.3. Концентрации элементов (атомные проценты) для 3 образцов монокристаллов 3R-$CuCrO_2$ после травления. Химическая связь для соответствующего элемента указана в скобках.

Данные по концентрациям элементов в исследованных образцах монокристаллов представлены в таблице 5.3. Стоит отметить, что в работах [51, 76, 93, 121] обсуждается возможность частичного изменения валентных состояний катионов Cu^{+} – Cu^{2+} в слоях металлической меди в структуре $CuCrO_2$. Металлические Оже-пики Cu–Cu, как указано в [162, 163], не были обнаружены при анализе методом электронной оже-спектроскопии.

5.6. Диэлектрические свойства

На рисунках 5.4a и 5.4b показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ, измеренные на разных частотах в диапазоне 0.5–100 кГц для 3R-$CuCrO_2$.

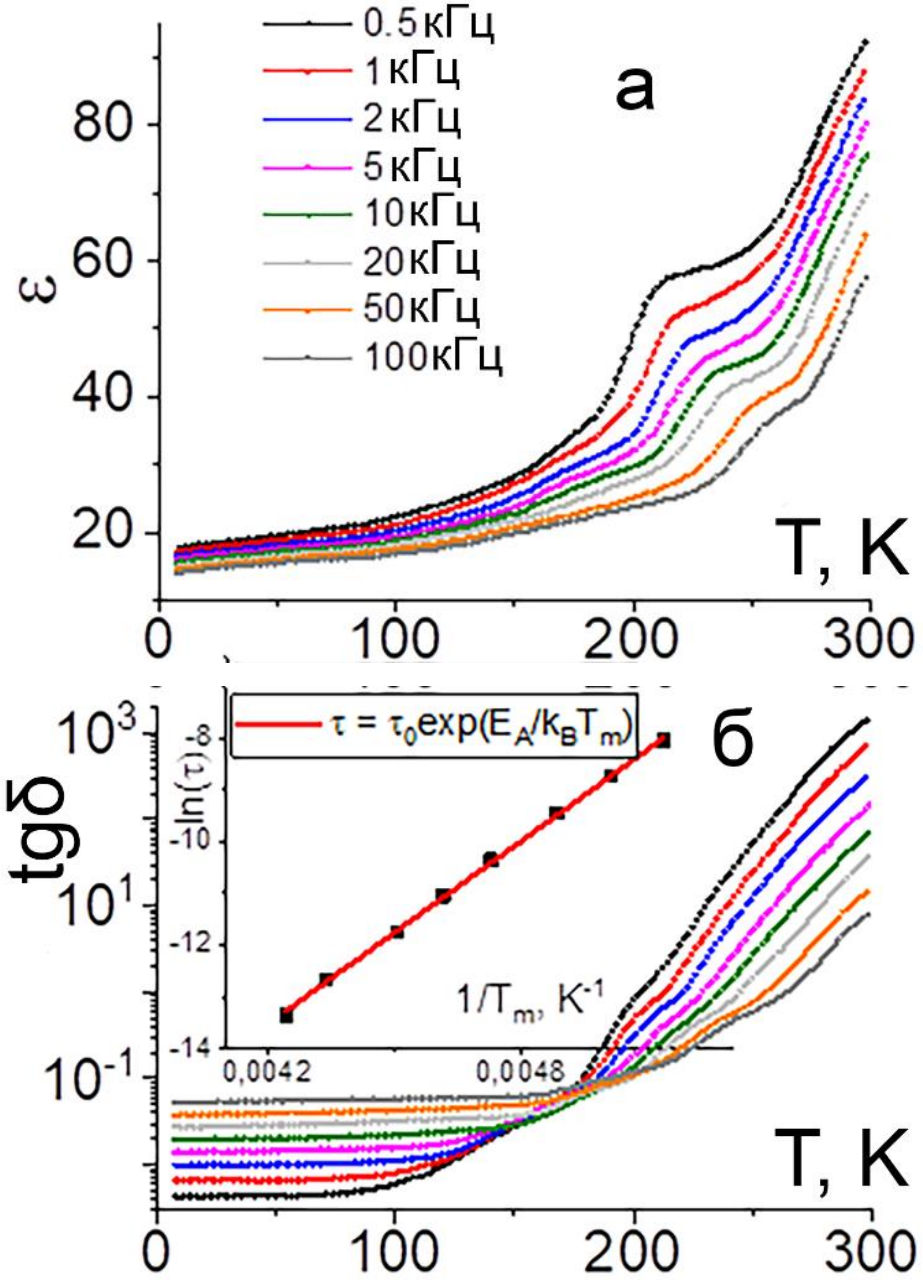


Рис. 5.4. Температурные зависимости (a) диэлектрической проницаемости, (b) тангенса угла диэлектрических потерь монокристаллического образца 3R-$CuCrO_2$ при различных частотах измерительного поля, приложенного вдоль оси *c*.

Зависимости ε(*T*) и tgδ(*T*) показывают такие особенности, как «ступеньки» и «изломы» в области температур T_m. Смещение их положения в сторону более высоких температур с ростом частоты указывает на их релаксационную природу. Используя справедливое равенство релаксационной модели Дебая ωτ=1 при T_m [152], были рассчитаны времена релаксации (τ) на

исследуемых частотах f=0.5–100 кГц ($\omega=2\pi f$). Зависимость $\tau(T_m)$ в координатах $\lg(\tau)$ – $(1/T_m)$ хорошо аппроксимируется прямой линией (рис. 5.3b), что свидетельствует о справедливости уравнения Аррениуса $\tau=1/2\pi f=\tau_0\exp(E_a/k_BT)$. По наклону прямой (рис. 5.3b) рассчитана энергия активации E_a=0.51(3) эВ.

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

Проявление диэлектрической релаксации может быть обусловлено наличием в рассматриваемой фазе поляронного состояния носителей заряда, что характерно для диэлектрической релаксации. Это обсуждается в теоретических работах Emin [147, 148] и наблюдается также в родственных соединениях $CuCrO_2$ [164–166].

5.7. Измерение электросопротивления на постоянном токе

На рисунке 5.5 представлена температурная зависимость электросопротивления монокристалла 3R-$CuCrO_2$, измеренная на постоянном токе вдоль оси *c* при различных напряженностях электрического поля, приложенного к кристаллу. Рост проводимости с температурой свидетельствует о его полупроводниковой природе.

В диапазоне температур 204–300 К зависимости $\rho_{DC}(T)$ описываются законом активации Аррениуса $\rho=\rho_0\cdot\exp(E_A/k_BT)$ с энергией активации E_A=0.47(4) эВ. Эта расчетная энергия активации отличается от значений, полученных в большинстве исследований, которые находятся в диапазоне 0,2–0,4 эВ [44, 47–49 69, 85, 93, 126]. Однако она близка к значению 0.436 эВ, полученному в том же кристаллографическом направлении для кристаллов, синтезированных в платиновых тиглях [126].

Значения энергии активации для механизма диэлектрической релаксации и электропроводимости близки по величине, что может свидетельствовать об их одинаковой физической природе.

В диапазоне температур 180–204 К зависимости $\rho_{DC}(T)$ описываются формулой Мотта $\rho_{DC} = \rho_o\exp(T_o/T)^{1/4}$ с характерной температурой Мотта T_o=8.2(2)$\cdot10^9$ К. Это свидетельствует о преобладании в этом диапазоне температур трехмерного механизма прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми [156]. Наблюдаемое на рисунке 5.5 насыщение удельного электросопротивления при

температурах ниже 180 К, вероятно, обусловлено ростом сопротивления образца, превышающим предел измерений. При нагревании (охлаждении) образцов при напряженности электрического поля E >4 кВ/см в диапазоне температур 120–275 К наблюдается резкое уменьшение (увеличение) сопротивления, что свидетельствует о переходе кристалла из высокоомного состояния в низкоомное (или наоборот). Максимальное изменение сопротивления, наблюдаемое при этом эффекте переключения в настоящем исследовании, составляет около 5 порядков при E = 4.67 кВ/см и T = 120 К.

На рисунке 5.5 показан гистерезис в зависимостях сопротивления от температуры, измеренный при нагревании и охлаждении монокристаллов при E = 3.33, 4, 4.67, 6.67 кВ/см. Этот гистерезис увеличивается с ростом напряженности электрического поля, что также наблюдалось для керамических образцов.

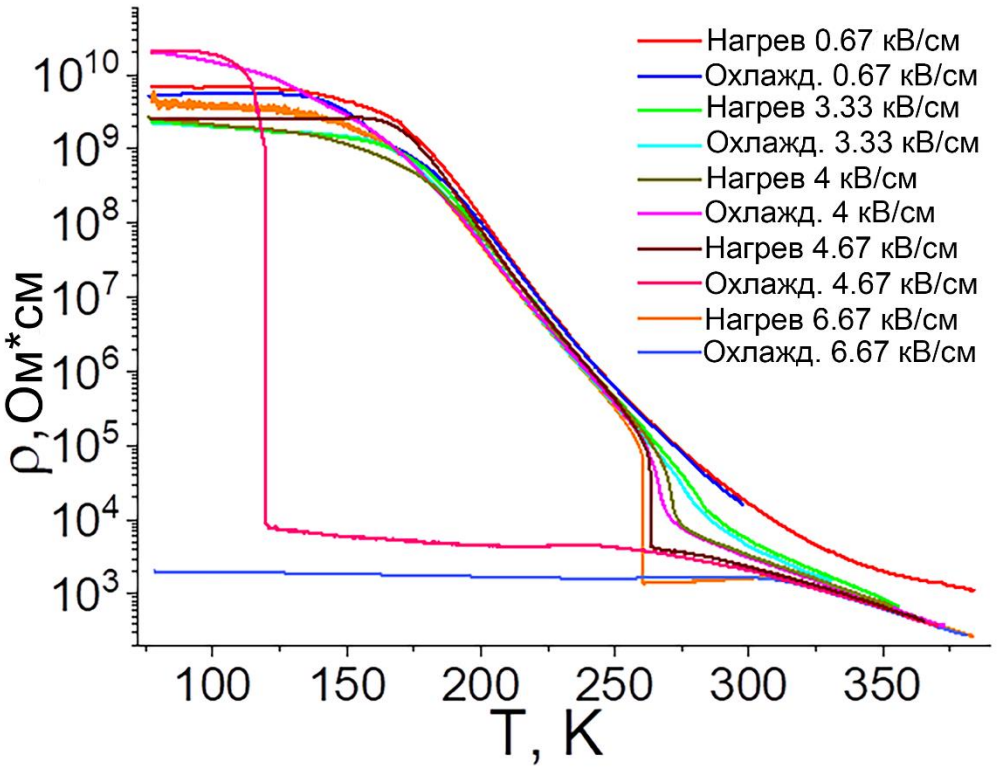


Рис. 5.5. Температурные зависимости электросопротивления на постоянном токе, измеренные в режимах охлаждения и нагрева монокристаллического образца 3R-$CuCrO_2$.

В режиме охлаждения эффект переключения при высоких напряженностях электрического поля ($E \geq$ 6,67 кВ/см) не проявляется из-за подавления поляронного состояния носителей заряда столь высоким полем при всех температурах. Снятие электрического поля на некоторое время (≈5 мин) при низких температурах резко снижает ток и, следовательно, снижает инжекцию носителей заряда. В результате компенсирующее взаимодействие

поляронов уменьшается, и носители заряда переходят в поляронное состояние с повышением электросопротивления.

Эффект переключения проявляется также в виде S-образных вольт-амперных характеристик (ВАХ), содержащих участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Соответствующие ВАХ при температурах 270 К и 320 К при напряженности электрического поля до 3.5 кВ/см показаны на рисунке 5.6.

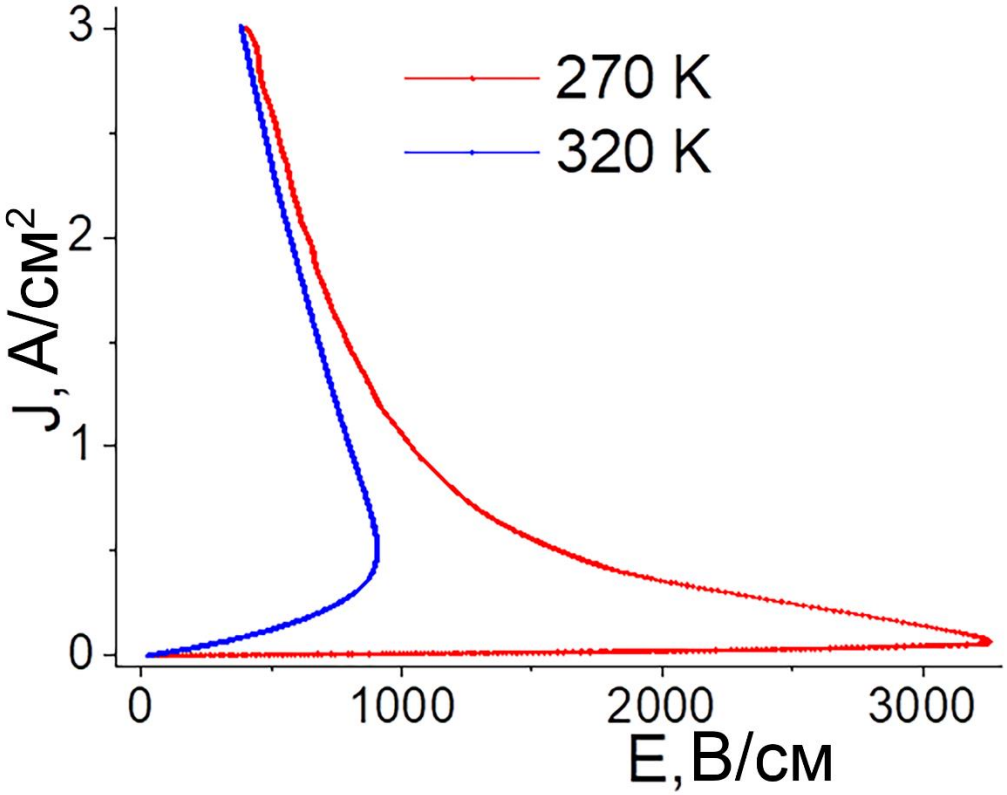


Рис. 5.6. Вольт-амперные характеристики 3R-$CuCrO_2$, измеренные при 270, 320 К.

Учитывая результаты исследований [147, 148], эффект переключения может быть связан с разрушением поляронного состояния носителей заряда электрическим полем. Инжекция носителей заряда увеличивает концентрацию поляронов малого радиуса. Когда концентрация поляронов достигает критического значения, система становится неустойчивой из-за взаимодействия между поляронами. В результате поляронное состояние носителей заряда разрушается, превращая их в квазисвободные носители заряда с резким увеличением подвижности. Следовательно, в электрическом поле происходит пороговое переключение из высокоомного состояния в низкоомное.

Таким образом, результаты диэлектрических измерений, особенности исследований проводимости на постоянном токе и S-образные ВАХ позволяют предположить, что наблюдаемый эффект переключения образцов

из высокоомного состояния в низкоомное может быть связан с разрушением поляронного состояния носителей заряда приложенным электрическим полем. Наблюдаемый эффект переключения в монокристаллах свидетельствует о том, что эффект является объемным, связанным с электронной плотностью кристалла [147, 148].

5.8. Заключение к разделу 5

1. Выращены монокристаллические образцы $CuCrO_2$ в виде тонких гексагональных пластин методом раствор-расплава. Установлено, что при использовании Bi_2O_3 в качестве флюса $CuCrO_2$ кристаллизуется в R-политипе пр. гр. R-3m с параметрами решетки a = 2.9480(2) Å, c = 17.033(2) Å. Также образуются монокристаллы $Bi_{16}CrO_{27}$ (пр. гр. I4/m, a = 8.6881(5) Å, c = 16.958(2) Å). Уточнены структурные параметры политипа 3R-$CuCrO_2$.

2. По данным электронной Оже-спектроскопии, при высокотемпературном синтезе монокристаллов 3R-$CuCrO_2$ в корундовом тигле происходит частичное замещение Cr на Al (примерно 8%). Металлические связи Cu-Cu не были обнаружены с помощью анализа электронной оже-спектроскопии.

3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta(T)$ для 3R-$CuCrO_2$ были изучены в диапазоне температур 8–300 К и на частотах от 0/5 кГц до 100 кГц. В области 200–220 К наблюдались особенности релаксационного характера. Процесс релаксации описывается в рамках модели Дебая с энергией активации E_a=0.51(3) эВ.

4. Температурные зависимости электросопротивления для 3R-$CuCrO_2$ были изучены в диапазоне температур 77–300 К при различных напряженностях приложенного электрического поля (0.67, 4, 4.67, 6.67 кВ/см). Зависимости $\rho_{DC}(T)$ демонстрируют полупроводниковое поведение. В диапазоне температур 204–300 К зависимости $\rho_{DC}(T)$ описываются законом Аррениуса с энергией активации E_A=0.47(4) эВ. В диапазоне температур 180–204 К зависимости $\rho_{DC}(T)$ описываются формулой Мотта с характерной температурой Мотта $T_o = 8.2(2)\cdot10^9$ К. Полученные данные свидетельствуют о том, что при низких температурах проводимость в образцах кристаллов $CuCrO_2$ осуществляется прыжковым механизмом с переменной длиной прыжка через локализованные состояния вблизи энергии Ферми.

5. Впервые обнаружен эффект порогового переключения кристаллов 3R-$CuCrO_2$ из высокоомного в низкоомное состояние, происходящий при напряженностях электрического поля E = 4, 4.67, 6.67 кВ/см в диапазоне

температур 120–275 К. Установлено, что наблюдаемые особенности обусловлены разрушением поляронного состояния носителей заряда приложенным электрическим полем.

Основные результаты и выводы

1. Определены условия синтеза керамических образцов фазы $CuCrO_2$ и $CuCr_{1-x}Al_xO_2$, методом обычной керамической технологии синтезированы образцы указанных фаз. Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что в системе $CuCr_{1-x}Al_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) образуется неограниченный ряд твердых растворов со структурой делафоссита ромбоэдрического 3R-политипа. Методом раствор-расплавной кристаллизации в системе Cr_2O_3 – CuO – Bi_2O_3 выращены монокристаллы 3R политипа $CuCrO_2$ и сопутствующей фазы $Bi_{16}CrO_{27}$.

2. Методом термогравиметрического анализа установлено, что при нагревании керамических образцов $CuCrO_2$ выше 700°С происходит необратимая потеря массы из-за летучести компонентов фазы (до 1.1 масс.% при 1340°С). В области 80–300 К изучены температурные зависимости изомерного сдвига и квадрупольного расщепления, мессбауэрских спектров $CuCr_{0.95}{}^{57}Fe_{0.05}O_2$. На полученных зависимостях не наблюдается особенностей, характерных для фазовых переходов. Выявлено аномальное поведение квадрупольного расщепления, которое заключается в его плавном увеличении с ростом температуры.

3. Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов уточнены параметры кристаллической структуры политипа 3R-$CuCrO_2$ при 120 и 300 К. Методом электронной Оже-спектроскопии установлено, что при высокотемпературном синтезе монокристаллов 3R-$CuCrO_2$ в корундовых тиглях происходит частичное замещение Cr на Al (≈8%). Обсуждаемые в литературе металлические связи Cu–Cu не были обнаружены.

4. В диапазоне 77–300 К исследованы температурные зависимости удельного сопротивления на постоянном токе $\rho_{DC}(T)$ керамических и монокристаллических образцов $CuCrO_2$, а также керамических образцов $CuCr_{1-x}Al_xO_2$. Обнаружено, что зависимости имеют полупроводниковый характер и проявляют монотонное уменьшение сопротивления при нагреве, при этом в области $T \approx 200$ К происходит смена механизма проводимости от активационного при $T \gtrsim 200$ К к прыжковому механизму с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи энергии Ферми при $T \lesssim 200$ К. При $T \gtrsim 200$ К зависимость $\rho_{DC}(T)$ хорошо аппроксимируется законом Аррениуса $\rho_{DC}=\rho_o\exp(E_a/k_BT)$, а при $T \lesssim 200$ К подчиняется формуле Мотта $\rho_{DC}(T) = \rho_o\exp(T/T_o)^{1/4}$.

5. Изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta(T)$ на частотах от 120 Гц до 1 МГц в диапазоне температур 77–300 К для керамики $CuCrO_2$ и в диапазоне 8–300 К для монокристаллов $CuCrO_2$. Обнаружено, что на

зависимостях в области 90–250 К наблюдаются ступенчатые максимумы релаксационного характера. Установлено, что процесс релаксации описывается в рамках модели Дебая с энергией активации E_a=0.31(2) эВ для керамики $CuCrO_2$ и 0.51(3) эВ для монокристаллов $CuCrO_2$.

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

Список цитируемой литературы

1. Granqvist C. G. Electrochromics for smart windows: oxide-based thin films and devices // Thin Solid Films. – 2014. – Vol. 564. – P. 1–38. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.002.

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

3. Zhang K. H. L., Xi K., Blamire M. G., Egdell R. G. P-type transparent conducting oxides // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. – Vol. 28. – P. 383002. – DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/38/383002.

4. Grundmann M., Klüpfel F., Karsthof R., et al. Oxide bipolar electronics: materials, devices and circuits // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2016. – Vol. 49. – P. 213001. – DOI: https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/21/213001.

5. Fleischer K., Norton E., Mullarkey D., et al. Quantifying the performance of P-type transparent conducting oxides by experimental methods // Materials. – 2017. – Vol. 10. – P. 19–22. – DOI: https://doi.org/10.3390/ma10091019.

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

7. Hautier G., Miglio A., Ceder G., et al. Identification and design principles of low hole effective mass p-type transparent conducting oxides // Nature Communications. – 2013. – Vol. 4. – P. 2292. – DOI: https://doi.org/10.1038/ncomms3292.

8. Brunin G., Rignanese G. M., Hautier G. High-performance transparent conducting oxides through small-polaron transport // Physical Review Materials. – 2019. – Vol. 3. – P. 1–7. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.064602.

9. Afonso J., Leturcq R., Lunca-Popa P., et al. Transparent p-Cu0.66Cr1.33O2/n-ZnO heterojunction prepared in a five-step scalable process // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – Vol. 30. – P. 1760–1766. – DOI: https://doi.org/10.1007/s10854-018-0448-4.

10. Nomura K., Kamiya T., Hosono H. Ambipolar oxide thin-film transistor // Advanced Materials. – 2011. – Vol. 23. – P. 3431–3434. – DOI: https://doi.org/10.1002/adma.201101410.

11. Nomura K., Ohta H., Takagi A., et al. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors // Nature. – 2004. – Vol. 432. – P. 488–492. – DOI: https://doi.org/10.1038/nature03090.

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

13. Tsukazaki A., Ohtomo A., Onuma T., et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO // Nature Materials. – 2005. – Vol. 4. – P. 42–45. – DOI: https://doi.org/10.1038/nmat1284.

14. Qiu M., Zhang Y., Ye Z., et al. Effect of oxygen pressure on structural and electrical properties of pulsed laser deposition-derived Zn0.95Mg0.05O: Li thin films // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – Vol. 40. – P. 3229–3232. – DOI: https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/10/030.

15. Lyons J. L., Janotti A., Van De Walle C. G. Why nitrogen cannot lead to p-type conductivity in ZnO // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 95. – P. 252105. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.3274043.

16. Varley J. B., Lordi V., Miglio A., Hautier G. Electronic structure and defect properties of B6O from hybrid functional and many-body perturbation theory calculations: a possible ambipolar transparent conductor // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2014. – Vol. 90. – P. 1–9. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.045205.

17. Bierwagen O., Speck J. S. Mg acceptor doping of In2O3 and overcompensation by oxygen vacancies // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101. – P. 102107. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.4751854.

18. Alshahrie A., Joudakzis S., Al-Ghamdi A. A., et al. Synthesis and characterization of p-type transparent conducting Ni1-xRuxO ($0 \leq x \leq 0.1$) films prepared by pulsed laser deposition // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – P. 7984–7994. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.214.

19. Chen X., Zhao L., Niu Q. Electrical and optical properties of p-type Li, Cu-codoped NiO thin films // Journal of Electronic Materials. – 2012. – Vol. 41. – P. 3382–3386. – DOI: https://doi.org/10.1007/s11664-012-2213-4.

20. Caraveo-Frescas J. A., Nayak P. K., Al-Jawhari H. A., et al. Record mobility in transparent p-type tin monoxide films and devices by phase engineering // ACS Nano. – 2013. – DOI: https://doi.org/10.1021/nn400852r.

21. Ogo Y., Hiramatsu H., Nomura K., et al. P-channel thin-film transistor using p-type oxide semiconductor SnO // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 93. – P. 032113. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.2964197.

22. Fortunato E., Barros R., Barquinha P., et al. Transparent p-type SnOx thin film transistors produced by reactive rf magnetron sputtering followed by low temperature annealing // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 97. – P. 052105. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.3469939.

23. Yu S., Zhang W., Li L., et al. Fabrication of p-type SnO2 films via pulsed laser deposition method by using Sb as dopant // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 286. – P. 417–420. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.107.

24. Chikoidze E., Fellous A., Perez-Tomas A., et al. P-type β-gallium oxide: A new perspective for power and optoelectronic devices // Materials Today Physics. – 2017. – Vol. 3. – P. 1–9. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.10.002.

25. Ueda N., Hosono H., Waseda R., Kawazoe H. Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β-Ga2O3 single crystals // Applied Physics Letters. – 1997. – Vol. 70. – P. 3561–3563. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.119233.

26. Orita M., Hiramatsu H., Ohta H., et al. Preparation of highly conductive, deep ultraviolet transparent β-Ga2O3 thin film at low deposition temperatures // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 411. – P. 134–139. – DOI: https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00202-X.

27. Minami T., Shimokawa K., Miyata T. P-type transparent conducting In2O3–Ag2O thin films prepared by rf magnetron sputtering // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1998. – Vol. 6. – P. 1218–1221. – DOI: https://doi.org/10.1116/1.581262.

28. Asbalter J., Subrahmanyam A. P-type transparent conducting In2O3–Ag2O thin films prepared by reactive electron beam evaporation technique // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2000. – Vol. 18. – P. 1672–1676. – DOI: https://doi.org/10.1116/1.582405.

29. Zhang K. H. L., Du Y., Papadogianni A., et al. Perovskite Sr-doped LaCrO3 as a new p-type transparent conducting oxide // Advanced Materials. – 2015. – Vol. 27. – P. 5191–5195. – DOI: https://doi.org/10.1002/adma.201501959.

30. Arca E., Fleischer K., Shvets I. V. Magnesium, nitrogen codoped Cr2O3: a p-type transparent conducting oxide // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99. – P. 2011–2014. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.3638461.

31. Norton E., Farrell L., Callaghan S. D., et al. X-ray spectroscopic studies of the electronic structure of chromium-based p-type transparent conducting oxides

// Physical Review B. – 2016. – Vol. 93. – P. 115302. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.115302.

32. Mohamed H. A. P-Type transparent conducting copper-strontium oxide thin films for optoelectronic devices // European Physical Journal Applied Physics. – 2011. – Vol. 56. – P. 1–7. – DOI: https://doi.org/10.1143/JPSJ.65.3973.

33. Ahmadi M., Asemi M., Ghanaatshoar M. Mg and N co-doped CuCrO2: a record breaking p-type TCO // Applied Physics Letters. – 2018. – Vol. 113. – P. 242101. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.5051730.

34. Crepelliere J. Metalorganic Chemical Vapour Deposition of P-Type Delafossite CuCrO2 Semiconductor Thin Films: Characterization and application to transparent p-n junction // PhD Dissertation. – University of Luxembourg, 2016.

35. Kawazoe H., Yasukawa M., Hyodo H., et al. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO2 // Nature. – 1997. – Vol. 389. – P. 939. – DOI: https://doi.org/10.1038/40087.

36. Ok J. M., Yoon S., Lupini A. R., et al. Interfacial stabilization for epitaxial CuCrO2 delafossites // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10. – P. 1–8. – DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-020-68275-w.

37. Ajimsha R. S., Vanaja K. A., Jayaraj M. K., et al. Transparent p-AgCoO2/n-ZnO diode heterojunction fabricated by pulsed laser deposition // Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515. – P. 7352–7356. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.002.

38. Ishiguro T., Ishizawa N., Mizutani N., et al. Charge-density distribution in crystals of CuAlO2 with d-s hybridization // Acta Crystallographica Section B. – 1983. – Vol. 22. – P. 564–569. – DOI: https://doi.org/10.1107/S0108768183002980.

39. Hicks C. W., Gibbs A. S., Mackenzie A. P., et al. Quantum oscillations and high carrier mobility in the delafossite PdCoO2 // Physical Review Letters. – 2012. – Vol. 109. – P. 116401. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.116401.

40. Tate J., Jayaraj M. K., Draeseke A. D., et al. P-type oxides for use in transparent diodes // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 411. – P. 119–124. – DOI: https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00199-2.

41. Wei R., Tang X., Hu L., et al. Facile chemical solution synthesis of p-type delafossite Ag-based transparent conducting AgCrO2 films in an open condition // Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – Vol. 5. – P. 1885–1892. – DOI: https://doi.org/10.1039/c6tc04848j.

42. Kushwaha P., Sunko V., Moll P. J. W., et al. Nearly free electrons in a 5d delafossite oxide metal // Science Advances. – 2015. – Vol. 1. – P. 1–7. – DOI: https://doi.org/10.1126/sciadv.1500692.

43. Shook J., Scolfaro L. M., Borges P. D., Geerts W. J. Structural stability and electronic properties of XTO2 (X = Cu, Ag; T = Al, Cr): An ab initio study including X vacancies and Mg doping // Solid State Sciences. – 2019. – Vol. 88. – P. 48–56. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.12.009.

44. Farrell L., Norton E., Smith C. M., et al. Synthesis of nanocrystalline Cu deficient CuCrO2 – a high figure of merit p-type transparent semiconductor // J. Mater. Chem. C. – 2016. – Vol. 4. P. 126. – https://doi.org/10.1039/C7TC00528H.

45. Rattanathrum P., Taddee C., Chanlek N., Thongbai P., Kamwanna T. Structural and physical properties of Ge-doped CuCrO2 delafossite oxide // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, Supplement 1. – P. 417–422. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.244.

46. Matasov A., Bush A., Kozlov V., Glaz O. The effect of electric field threshold switching from high resistivity to low resistivity state in ceramic samples of CuCr1–xAlxO2 delafossite solid solutions // European Physical Journal B. – 2024. – Vol. 97. – P. 99. – DOI: https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-024-00735-y.

47. Jantrasee S., Ruttanapum C. Impact of Sn4+ substitution at Cr3+ sites on thermoelectric and electronic properties of p-type delafossite CuCrO2 // Journal of Electronic Materials. – 2019. – Vol. 49. – P. 601–610. – DOI: https://doi.org/10.1007/s11664-019-07780-9.

48. Majee M. K., Bhobe P. A. Correlation of local crystal structure and physical properties of the delafossite CuCr1−xFexO2 ($0 \leq x \leq 1$) series // Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 59. – P. 6790–6799. – DOI: https://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00050.

49. Arnold T., Payne D. J., Bourlange A., et al. X-ray spectroscopic study of the electronic structure of CuCrO2 // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2009. – Vol. 79. – P. 075102. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.075102.

50. Shin D., Foord J. S., Egdell R. G., Walsh A. Electronic structure of CuCrO2 thin films grown on Al2O3(001) by oxygen plasma-assisted molecular beam epitaxy // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112. – P. 113718. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.4768726.

51. Li X., Han M., Zhang X., et al. Temperature-dependent band gap, interband transitions, and exciton formation in transparent p-type delafossite

CuCr1−xMgxO2 films // Physical Review B. – 2014. – Vol. 90. – P. 035308. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.035308.

52. Seki S., Onose Y., Tokura Y. Spin-driven ferroelectricity in triangular lattice antiferromagnets ACrO2 (A = Cu, Ag, Li, or Na) // Physical Review Letters. – 2008. – Vol. 101, No. 6. – P. 067204. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.067204.

53. Kimura K., Nakamura H., Ohgushi K., Kimura T. Magnetoelectric control of spin-chiral ferroelectric domains in a triangular lattice antiferromagnet // Physical Review B. – 2008. – Vol. 78. – P. 140401. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.140401.

54. Kimura K., Nakamura H., Kimura S., et al. Tuning ferroelectric polarization reversal by electric and magnetic fields in CuCrO2 // Physical Review Letters. – 2009. – Vol. 103. – P. 107201. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.107201.

55. Lalanne M., Barnabe A., Mathieu F., Tailhades Ph. Synthesis and thermostructural studies of a CuFe1-xCrxO2 delafossite solid solution with $0 \leq x \leq 1$ // Inorganic Chemistry. – 2009. – Vol. 48. – P. 6065–6071. – DOI: https://doi.org/10.1021/ic900437x.

56. Lalanne M., Demont P., Barnabe A. Ac conductivity and dielectric properties of CuFe1−xCrxO2: Mg delafossite // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – Vol. 44. – P. 185401. – DOI: https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/18/185401.

57. Pokhriyal P., Bhakar A., Singh M. N., et al. Possibility of relaxor-type ferroelectricity in delafossite CuCrO2 near room temperature // Solid State Sciences. – 2021. – Vol. 112. – P. 106509. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106509.

58. Betz U., Kharrazi Olsson M., Marthy J., et al. Thin films engineering of indium tin oxide: large area flat panel displays application // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 5751–5759. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.144.

59. Chen Z., Li W., Li R., et al. Fabrication of highly transparent and conductive indium-tin oxide thin films with a high figure of merit via solution processing // Langmuir. – 2013. – Vol. 29. – P. 13836–13842. – DOI: https://doi.org/10.1021/la4033282.

60. Ohta H., Orita M., Hirano M., Hosono H. Fabrication and characterization of ultraviolet-emitting diodes composed of transparent p-n heterojunction, p-

SrCu2O2 and n-ZnO // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 89. – P. 5720–5725. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.1367315.

61. Kim S., Kim S. J., Kim K. H., et al. Improved performance of Ga2O3/ITO-based transparent conductive oxide films using hydrogen annealing for near-ultraviolet light-emitting diodes // Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science. – 2014. – Vol. 211. – P. 2569–2573. – DOI: https://doi.org/10.1002/pssa.201431278.

62. Battaglia C., Cuevas A., De Wolf S. High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives // Energy & Environmental Science. – 2016. – Vol. 9. – P. 1552–1576. – DOI: https://doi.org/10.1039/c5ee03380b.

63. Menchini F., Grilli M. L., Dikonimos T., et al. Application of NiOx thin films as p-type emitter layer in heterojunction solar cells // Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics. – 2016. – Vol. 13. – P. 1006–1010. – DOI: https://doi.org/10.1002/pssc.201600121.

64. Tong B., Deng Z., Xu B., et al. Oxygen vacancy defects boosted high-performance p-type delafossite CuCrO2 gas sensors // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – Vol. 10. – P. 34727–34734. – DOI: https://doi.org/10.1021/acsami.8b10485.

65. Baratto C., Kumar R., Faglia G., et al. P-Type copper aluminum oxide thin films for gas-sensing applications // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2015. – Vol. 209. – P. 287–296. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.116.

66. Upadhyay D., Roondhe B., Pratap A., Jha P. K. Two-dimensional delafossite cobalt oxyhydroxide as a toxic gas sensor // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 476. – P. 198–204. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.057.

67. Bhattacharya D., Ghoshal D., Mondal D., et al. Delafossite type CuCo0.5Ti0.5O2 composite structure: a futuristic ceramics for supercapacitor and EMI shielding application // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – P. 9907–9922. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.135.

68. Sato H., Minami T., Takata S., Yamada T. Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering // Thin Solid Films. – 1993. – Vol. 236. – P. 27–31. – DOI: https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90636-4.

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

70. Sansonetti J. E., Martin W. C. Handbook of basic atomic spectroscopic data // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2005. – Vol. 34. – P. 1559–2259. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.1800011.

71. Raebiger H., Lany S., Zunger A. Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu2O and related materials // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2007. – Vol. 76. – P. 045209. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.045209.

72. Zunger A. Practical doping principles // Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 83. – P. 57–59. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.1584074.

73. Scanlon D. O., Godinho K. G., Morgan B. J., Watson G. W. Understanding conductivity anomalies in CuI-based delafossite transparent conducting oxides: theoretical insights // Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 132. – P. 024707. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.3290815.

74. Scanlon D. O., Watson G. W. Understanding the p-type defect chemistry of CuCrO2 // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol. 21. – P. 3655. – DOI: https://doi.org/10.1039/c0jm03852k.

75. Barot N., Mehta P. K., Rao A., et al. Effects of iso- and polyvalent substitutions on the short/long-range crystalline order in CuCrO2 compounds // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 791. – P. 134–143. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.291.

76. Yokobori T., Okawa M., Konishi K., et al. Electronic structure of the hole-doped delafossite oxides CuCr1-xMgxO2 // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2013. – Vol. 87. – P. 195124. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.195124.

77. Prewitt C. T., Shannon R. D., Rogers D. B. Chemistry of noble metal oxides. II. Crystal structures of platinum cobalt dioxide, palladium cobalt dioxide, copper iron dioxide, and silver iron dioxide // Inorganic Chemistry. – 1971. – Vol. 10, No. 4. – P. 719–723. – DOI: https://doi.org/10.1021/ic50098a012.

78. Marquardt M. A., Ashmore N. A., Cann D. P. Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 496. – P. 146–156. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.316.

79. Shannon R. D., Rogers D. B., Prewitt C. T. Inorganic Chemistry. – 1971. – Vol. 10. – P. 713.

80. Wichainchai A., Dordor P., Doumerc J.-P., et al. J. Solid State Chemistry. – 1988. – Vol. 74. – P. 126.

81. Shannon R. D., Prewitt C. T. Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1969. – Vol. 25. – P. 925.

82. Köhler B. U., Jansen M. Z. Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1986. – Vol. 543. – P. 73.

83. Isawa K., Yaegashi Y., Komatsu M., et al. Physica B: Condensed Matter. – 1997. – Vol. 56. – P. 3457.

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

85. Maignan A., Martin C., Frésard R., et al. On the strong impact of doping in the triangular antiferromagnet CuCrO2 // Solid State Communications. – 2009. – Vol. 149. – P. 962–967. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.02.026.

86. Ingram B. J., Mason T. O., Asahi R., et al. Electronic structure and small polaron hole transport of copper aluminate // Physical Review B. – 2001. – Vol. 64. – P. 155114. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.155114.

87. Crottaz O., Kubel F. Crystal structure of copper(I) chromium(III) oxide, 3R-CuCrO2 // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. – 1996. – Vol. 211. – P. 482–482. – DOI: https://doi.org/10.1524/zkri.1996.211.7.482.

88. Nagarajan R., Duan N., Jayaraj M. K., et al. p-Type conductivity in the delafossite structure // International Journal of Inorganic Materials. – 2001. – Vol. 3. – P. 265–270. – DOI: https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00006-X.

89. Stadler A. Transparent conducting oxides: an up-to-date overview // Materials. – 2012. – Vol. 5. – P. 661–683. – DOI: https://doi.org/10.3390/ma5040661.

90. Nandy S., Banerjee A. N., Fortunato E., Martins R. A review on Cu2O and CuI-based p-type semiconducting transparent oxide materials: promising candidates for new generation oxide-based electronics // Reviews in Advanced Science and Engineering. – 2013. – Vol. 2, No. 4. – P. 1–32. – DOI: https://doi.org/10.1166/rase.2013.1045.

91. Okuda T., Kajimoto R., Okawa M., Saitoh T. Effect of hole-doping and disorder on magnetic states of delafossite $CuCrO_2$ having a spin-3/2 antiferroelectric triangular lattice // International Journal of Modern Physics B. – 2013. – Vol. 27, No. 5. – Article 1330002. – DOI: https://doi.org/10.1142/S0217979213300028.

92. Bai Z., Chen S.-C., Lin S.-S., Shi Q., Lu Y.-B., Song S.-M., Sun H. Review in optoelectronic properties of p-type $CuCrO_2$ transparent conductive films //

Surface and Interface. – 2021. – Vol. 22. – Article 100824. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100824.

93. Nagarajan R., Draeseke A.D., Sleight A.W., Tate J. p-type conductivity in $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ films and powders // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 89, No. 12. – P. 8022–8025. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.1372636.

94. Gillen R., Robertson J. Band structure calculations of $CuAlO_2$, $CuGaO_2$, $CuInO_2$, and $CuCrO_2$ by screened exchange // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2011. – Vol. 84. – Article 035125. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.035125.

95. Xu Y., Nie G.-Z., Zou D.-F., et al. N-Mg dual-acceptor co-doping in $CuCrO_2$ studied by first-principles calculations // Physics Letters A. – 2016. – Vol. 1. – P. 1–5. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.physleta.2016.08.029.

96. Wang X., Meng W., Yan Y. Electronic band structures and excitonic properties of delafossites: a GW -BSE study // J. Appl. Phys. – 2017. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.4991913.

97. Schwarting M., Siol S., Talley K. et al. Automated algorithms for band gap analysis from optical absorption spectra // Mater Discov. – 2017. – Vol. 10. – P. 43–52. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.md.2018.04.003.

98. Scanlon D.O., Walsh A., Morgan B.J., Watson G.W., Payne D.J., Egdell R.G. Effect of Cr substitution on the electronic structure of CuAl1−xCrxO2 // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.035101.

99. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865.

100. Benko F.A., Koffyberg F.P. Preparation and optoelectronic properties of semiconducting CuCrO2 // Mater. Res. Bull. – 1986. – Vol. 21. – P. 753–757. – DOI: https://doi.org/10.1016/0025-5408(86)90156-X.

101. Shin D., Foord J.S., Egdell R.G., Walsh A. Electronic structure of CuCrO2 thin films grown on Al2O3(001) by oxygen plasma-assisted molecular beam epitaxy // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 112. – P. 113718. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.4768726.

102. Fang Z.-J., Zhu J.-Z., Zhou J., Mo M. Defect properties of CuCrO2: A density functional theory calculation // Chin. Phys. B. – 2012. – Vol. 21. – P. 087105. – DOI: https://doi.org/10.1088/1674-1056/21/8/087105.

103. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50. – P. 17953. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953.

104. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59. – P. 1758. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758.

105. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. B. – 1964. – Vol. 136. – P. 864. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864.

106. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. A. – 1965. – Vol. 140. – P. 1133. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevA.140.1133.

107. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54. – P. 11169. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169.

108. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Comput. Mater. Sci. – 1996. – Vol. 6. – P. 15. – DOI: https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0.

109. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol. 13. – P. 5188. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188.

110. Pack J.D., Monkhorst H.J. "Special points for Brillouin-zone integrations" — a reply // Phys. Rev. B. – 1977. – Vol. 16. – P. 1748. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1748.

111. Zhang S.B., Wei S.H., Zunger A., Katayama-Yoshida H. Defect physics of the CuInSe2 chalcopyrite semiconductor // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57. – P. 964. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.964.

112. Tate J., Ju H.L., Moon J.C., et al. Origin of p-type conduction in single-crystal CuAlO2 // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2009. – Vol. 80. – P. 165206. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.165206.

113. Lunca-Popa P., Crepelliere J., Nukala P., et al. Invisible electronics: metastable Cu-vacancies chain defects for highly conductive p-type transparent oxide // Appl. Mater. Today. – 2017. – Vol. 9. – P. 184–191. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.07.004.

114. Farrell L., Norton E., O’Dowd B.J., et al. Spray pyrolysis growth of a high figure of merit, nano-crystalline, p-type transparent conducting material at low temperature // Appl. Phys. Lett. – 2015. – Vol. 107. – P. 1–7. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.4927241.

115. Norton E., Farrell L., Zhussupbekova A., et al. Bending stability of Cu0.4CrO2 - A transparent p-type conducting oxide for large area flexible

electronics // AIP Adv. – 2018. – Vol. 8. – P. 4–11. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.5027038.

116. Bottiglieri L., Resende J., Weber M., et al. Out of stoichiometry CuCrO2 films as a promising p-type TCO for transparent electronics // Mater. Adv. – 2021. – Vol. 2. – P. 4721. – DOI: https://doi.org/10.1039/d1ma00156f.

117. Ling D.C., Chiang C.W., Wang Y.F., et al. Effect of Cr deficiency on physical properties of triangular-lattice antiferromagnets CuCr1-xO2 (0^x^0.10) // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 109. – P. 54–57. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.3544498.

118. Crepelliere J., Lunca-Popa P., Bahlawane N., et al. Transparent conductive CuCrO2 thin films deposited by pulsed injection metal organic chemical vapor: deposition up-scalable process technology for an improved transparency/conductivity trade-off // J. Mater. Chem. C. – 2016. – Vol. 4. – P. 4728. – DOI: https://doi.org/10.1039/C6TC00383D.

119. Lunca-Popa P., Botsoa J., Bahri M., et al. Tuneable interplay between atomistic defects morphology and electrical properties of transparent p-type highly conductive off stoichiometric Cu-Cr-O delafossite thin films // Sci. Rep. – 2020. – Vol. 10. – P. 1416. – DOI: https://doi.org/10.1038/s41598-020-58312-z.

120. Hart G.L.W., Zunger A. Origins of nonstoichiometry and vacancy ordering in Sc1-xhxS // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 87. – P. 275508-1-275508–4. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.275508.

121. Okuda T., Jufuku N., Hidaka S., Terada N. Magnetic, transport, and thermoelectric properties of the delafossite oxides CuCr1-xMgxO2 (0 x 0.04) // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2005. – Vol. 72. – P. 144403. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.144403.

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

123. Li J., Yokochi A.F.T., Sleight A.W. Oxygen intercalation of two polymorphs of CuScO2 // Solid State Sci. – 2004. – Vol. 6. – P. 831–839. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.04.015.

124. Mugnier E., Barnabe A., Tailhades P. Synthesis and characterization of CuFeO2+ d delafossite powders // Solid State Ionics. – 2006. – Vol. 177. – P. 607–612. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.11.026.

125. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr., Sect. A. – 1976. – Vol. 32. – P. 751–767. – DOI: https://doi.org/10.1107/S0567739476001551.

126. Poienar M., Hardy V., Kundys B., Singh K., Maignan A., Damay F., Martin C. Revisiting the properties of delafossite CuCrO2: A single crystal study // J. Solid State Chem. – 2012. – Vol. 185. – P. 56–61. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.10.047.

127. Lee M.S., Kim T.Y., Kim D. // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79. – P. 2028.

128. Austin I.G., Mott N.F. Polarons in crystalline and noncrystalline materials // Adv. Phys. – 2001. – Vol. 50. – P. 757–812. – DOI: https://doi.org/10.1080/00018730110103249.

129. van Hapert J.J. Hopping Conduction and Chemical Structure - a study on Silicon Suboxides. PhD Dissertation. University of Utrecht, Netherlands. – 2002.

130. Fröhlich H. Electrons in lattice fields // Adv. Phys. – 1954. – Vol. 3(11). – P. 325–361. – DOI: https://doi.org/10.1080/00018735400101213.

131. Adler D., Flora L.P., Senturia S.D. Electrical conductivity in disordered systems // Phys. Rev. B. – 1973. – Vol. 7. – P. 2252–2260. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.2252.

132. Kuriyama K. Hopping conductivity with distributed energy-barrier heights // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47. – P. 415–419. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12415.

133. Emin D. Phonon-assisted jump rate in noncrystalline solids // Phys. Rev. Lett. – 1974. – Vol. 32. – P. 303–307. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.32.303.

134. Ehlers G., Podlesnyak A.A., Frontzek M., Freitas R.S., Ghivelder L., Gardner J.S., Shiryaev S.V., Barilo S. A detailed study of the magnetic phase transition in CuCrO2 // J. Phys. Condens. Matter. – 2013. – Vol. 25. – P. 496009. – DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/49/496009.

135. Rusakov V.S., Presnyakov I.A., Gapochka A.M., Sobolev A.V., Matsnev M.E., Lekina Yu.O. Hyperfine interactions of 57Fe impurity nuclei in multiferroic CuCrO2 // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. – 2015. – Vol. 79(8). – P. 971–975. – DOI: https://doi.org/10.3103/S1062873815080249.

136. Meeporn K., Chanlek N., Thongbai P. Effects of DC bias on non-ohmic sample-electrode contact and grain boundary responses in giant-permittivity La1.7Sr0.3Ni1−xMgxO4 ceramics // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6. – P. 91377–91385.

137. Liu X.Q., Wu S.Y., Chen X.M. Enhanced giant dielectric response in Al-substituted La1.75Sr0.25NiO4 ceramics // J. Alloys Compd. – 2010. – Vol. 507. – P. 230–235.

138. Poienar M., Damay F., Martin C., Hardy V., Maignan A., Andre G. Revisiting the properties of delafossite CuCrO2: A single crystal study // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 014412. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.014412.

139. Rastogi A.C., Lim S.H., Desu S.B. Structure and optoelectronic properties of spray-deposited Mg doped p-CuCrO2 semiconductor oxide thin films // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 104. – P. 023712. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.2957056.

140. Tripathi T.S., Niemelä J.-P., Karppinen M. Atomic Layer Deposition of Transparent Semiconducting Oxide CuCrO2 Thin Films // J. Mater. Chem. – 2015. – Vol. C3. – P. 8364–8371. – DOI: https://doi.org/10.1039/C5TC01384D.

141. Ingram B.J., Gonzalez G.B., Kammler D.R., Bertoni M.I., Mason T.O. Chemical and Structural Factors Governing Transparent Conductivity in Oxides // J. Electroceramics. – 2004. – Vol. 13. – P. 167–175. – DOI: https://doi.org/10.1007/s10832-004-5094-y.

142. Monteiro J.F.H.L., Jurelo A.R., Siqueira E.C. Raman spectroscopy of the superconductor CuCrO2 delafossite oxide // Solid State Communications. – 2017. – Vol. 252. – P. 64-67. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.ssc.2017.01.014.

143. Jlaiel F., Amami M., Strobel P., Salah A. Non-magnetic impurity doping effect on the magnetic state of p-type Al-doped delafossite oxide CuCrO2 // Open Chem. – 2011. – Vol. 9. – P. 953–958.

144. Kato S., Suzuki S., Ogasawara M. Synthesis and reversible oxidation/reduction behavior of delafossite-type CuCr1−xAlxO2 // J. Mater. Sci. – 2017. – Vol. 52. – P. 10718–10725.

145. Diantoro M., Yuwita P.E., Olenka D., Nasikhudin. Fabrication of CuAl1−xMxO2CuAl1−xMxO2 (M = Fe, Cr)/Ni film delafossite compounds using spin coating and their microstructure and dielectric constant // AIP Conf. Proc. – 2014. – Vol. 1617. – P. 170–174.

146. Jiang H.F., Zhu X.B., Lei H.C., Li G., Yang Z.R., Song W.H., Dai J.M., Sun Y.P., Fu Y.K. Effect of Cr doping on the optical–electrical property of CuAlO2 thin films derived by chemical solution deposition // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519. – P. 2559–2563.

147. Emin D. Current-driven threshold switching of a small polaron semiconductor to a metastable conductor // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.035206.

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

149. Kvaskov V.B. Semiconductor Devices with Bipolar Conductivity // Energoatomizdat. – Moscow, 1988. – P. 127.

150. Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides // Mater. Today. – 2008. – Vol. 11, No. 6. – P. 28–36. – DOI: https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70119-6.

151. Gao C., Lin F., Zhou X., Shi W., Liu A. Fe concentration dependences of microstructure and magnetic properties for Cu(Cr1-xFex)O2 ceramics // J. Alloys Compd. – 2013. – Vol. 565. – P. 154–158. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.161.

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

153. Iguchi E., Hashimoto T., Yokoyama S. Electrical transport and stability of small polarons of O 2p holes in LixCo1-xO // J. Phys. Soc. Japan. – 1996. – Vol. 65, No. 1. – P. 223–229. – DOI: https://doi.org/10.1143/JPSJ.65.221.

154. Wang C.C., Zhang L.W. Polaron relaxation related to localized charge carriers in CaCu3Ti4O12 // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90, No. 14. – DOI: https://doi.org/10.1063/1.2719608.

155. Maglione M. Polarons, Free charge localization and effective dielectric permittivity in oxides // In: Vikhnin V.S., Liu G.K. (Eds.), Springer Series of Topics in Solid-State Sciences. – Springer, New York, 2008. – HAL Id: hal-00493298. – https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00493298.

156. Gantmacher V.F. Electrons in Disordered Media. – 3rd ed. – Fizmatlit, Moscow, 2013. – P. 288.

157. Валеев Х. С., Квасков В. Б. Нелинейные металлоксидные полупроводники. – М.: Энергоиздат, 1983. – 160 с.

158. Квасков В. Б. Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью. — М.: Энергоатомиздат, 1988. — 128 с.

159. Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Миронов А. Г. Доменная электрическая неустойчивость в полупроводниках. — М.: Наука, 1972. — 279 с.

160. Конуэлл Э. М. Кинетические свойства полупроводников в сильных электрических полях / Пер. с англ.; под ред. В. Рабина. — М.: Мир, 1970. — 308 с.

161. Мэклин Э. Д. Терморезисторы / Пер. с англ. — М.: Радио и связь, 1983. — 208 с.

162. Zuo J., Kim M., O'Keeffe M., et al. Direct observation of d-orbital holes and Cu–Cu bonding in Cu2O // Nature. – 1999. – Vol. 401. – P. 49–52. – DOI: https://doi.org/10.1038/43403.

163. Buljan A., Llunell M., Ruiz E., Alemany P. Color and Conductivity in Cu2O and CuAlO2: A Theoretical Analysis of d10-d10 Interactions in Solid-State Compounds // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13. – P. 338–344. – DOI: https://doi.org/10.1002/chin.200124002.

164. Bush A.A., Kamentsev K.E., Tishchenko E.A. Growth, Thermogravimetric Characterization, and Electrical Properties of LiCu3O3 Single Crystals // Inorg. Mater. – 2019. – Vol. 55. – P. 374–379. – DOI: https://doi.org/10.1134/S0020168519040046.

165. Sirotinkin V.P., Bush A.A., Kamentsev K.E., et al. X-ray diffraction analysis of LiCu2O2 crystals with additives of silver atoms // Crystallogr. Rep. – 2015. – Vol. 60. – P. 662–666. – DOI: https://doi.org/10.1134/S1063774515050144.

166. Dau H.S., Kamentsev K.E., Sirotinkin V.P., et al. Effect of silver solubility on the structural, electrical, and magnetic properties of multiferroic LiCu2O2 // Inorg. Mater. – 2015. – Vol. 51. – P. 598–606. – DOI: https://doi.org/10.1134/S0020168515060072.