Казанский (Приволжский) федеральный университет

На правах рукописи

### Гильмутдинов Ильдар Фаритович

# Синтез и исследование транспортных свойств кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>

01.04.07 – физика конденсированного состояния

### ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель к. ф.-м. н., доц. Мухамедшин Ирек Рафкатович

## Оглавление

Введен	ние		7
Глава	1. Фи	зические свойства натриевых кобальтатов	13
1.1.	Крист	аллическая структура соединения $\mathrm{Na}_x\mathrm{CoO}_2$	13
	1.1.1.	Основные виды кристаллической структуры соединения	
		$Na_x CoO_2$	13
	1.1.2.	Стабильные фазы натриевых кобальтатов $\mathrm{Na}_x\mathrm{CoO}_2$ по ре-	
		зультатам твердофазного синтеза	16
	1.1.3.	Изменение содержания натрия в синтезированных образ-	
		цах натриевых кобальтатов $\mathrm{Na}_x\mathrm{CoO}_2$	18
	1.1.4.	Упорядочение ионов натрия в соединении $\mathrm{Na}_x\mathrm{CoO}_2$	20
1.2.	Физич	еские свойства и фазовая диаграмма соединения Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub>	22
1.3.	Струк	тура энергетических зон соединения $\mathrm{Na}_x\mathrm{CoO}_2$	24
	1.3.1.	Структура энергетических зон соединения $\mathrm{Na}_x\mathrm{CoO}_2$ со-	
		гласно квантово-механическим расчетам	24
	1.3.2.	Исследование натриевых кобальтатов $\mathrm{Na}_x\mathrm{CoO}_2$ методом	
		фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением	28
1.4.	Разме	р зоны Бриллюэна натриевых кобальтатов Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub>	31
Глава	2. Po	ст кристаллов натриевых кобальтатов $\mathbf{Na}_x\mathbf{CoO}_2$ мето-	
дом	оптич	еской зонной плавки	33
2.1.	Метод	бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом	33
2.2.	Основ	ные этапы синтеза кристалла	35
	2.2.1.	Твердофазный синтез	36
	2.2.2.	Заготовка для роста кристалла	36
	2.2.3.	Рост кристалла	37
2.3.	Синте	з кристаллов натриевых кобальтатов Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub>	43

	2.3.1.	Твердофазный синтез натриевых кобальтатов $\mathrm{Na}_{0,8}\mathrm{CoO}_2$	
		в поликристаллическом виде	43
	2.3.2.	Рост кристаллов натриевых кобальтатов Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub>	45
2.4.	Аттест	тация выращенных кристаллов	47
	2.4.1.	Исследование кристалла в поляризованном свете	47
	2.4.2.	Исследование выращенных кристаллов методом рентге-	
		новской дифракции	49
	2.4.3.	Магнитные свойства выращенных кристаллов натриевых	
		кобальтатов Na <sub>0,8</sub> CoO <sub>2</sub>	52
2.5.	Рост к	ристаллов натриевых кобальтатов $\mathrm{Na}_x\mathrm{CoO}_2$ с содержанием	
	натрия	а, отличном от $x=0.8$	53
			0
TODO	3. Эле	ектрохимический способ получения кристаллов $\mathrm{Na}_x \mathrm{Ce}$	$00_2$
Лава			~ 1
C CO	держа	нием натрия 0,45 <x<0,8< td=""><td>54</td></x<0,8<>	54
ссо 3.1.	держан Способ	нием натрия 0,45< <i>x</i> <0,8	54
с со 3.1.	д <b>ержа</b> Способ кобаль	нием натрия 0,45< $x$ <0,8	54 54
с со 3.1.	<b>держа</b> Способ кобалн 3.1.1.	нием натрия 0,45< <i>x</i> <0,8	54 54
с со 3.1.	д <b>ержа</b> і Способ кобаль 3.1.1.	нием натрия 0,45< <i>x</i> <0,8	54 54 55
с со 3.1.	держан Способ кобалн 3.1.1. 3.1.2.	нием натрия 0,45< <i>x</i> <0,8	54 54 55
с со 3.1.	держан Способ кобаль 3.1.1. 3.1.2.	нием натрия 0,45< <i>x</i> <0,8	54 54 55
<b>c co</b> 3.1. 3.2.	держан Способ кобаль 3.1.1. 3.1.2. Экспеј	нием натрия 0,45 <x<0,8< td=""><td>54 54 55 58 60</td></x<0,8<>	54 54 55 58 60
с со 3.1. 3.2.	держан Способ кобалн 3.1.1. 3.1.2. Экспер 3.2.1.	нием натрия 0,45 <x<0,8< td=""><td>54 54 55 58 60 60</td></x<0,8<>	54 54 55 58 60 60
с со 3.1. 3.2.	держан Способ кобалн 3.1.1. 3.1.2. Экспер 3.2.1. 3.2.2.	нием натрия 0,45 <x<0,8< td=""><td>54 55 58 60 60 62</td></x<0,8<>	54 55 58 60 60 62
с со 3.1. 3.2.	держан Способ кобалн 3.1.1. 3.1.2. Экспер 3.2.1. 3.2.2. 3.2.3.	нием натрия 0,45 <x<0,8< td=""><td><ul> <li>54</li> <li>54</li> <li>55</li> <li>58</li> <li>60</li> <li>60</li> <li>62</li> <li>63</li> </ul></td></x<0,8<>	<ul> <li>54</li> <li>54</li> <li>55</li> <li>58</li> <li>60</li> <li>60</li> <li>62</li> <li>63</li> </ul>
с со 3.1. 3.2. 3.3.	держан Способ кобалн 3.1.1. 3.1.2. Экспер 3.2.1. 3.2.2. 3.2.3. Элект	нием натрия 0,45 <x<0,8< td=""> </x<0,8<>	<ul> <li>54</li> <li>54</li> <li>55</li> <li>58</li> <li>60</li> <li>60</li> <li>62</li> <li>63</li> </ul>
с со 3.1. 3.2. 3.3.	держан Способ кобалн 3.1.1. 3.1.2. Экспер 3.2.1. 3.2.2. 3.2.3. Элект бальта	нием натрия 0,45 <x<0,8< td=""> </x<0,8<>	<ul> <li>54</li> <li>54</li> <li>55</li> <li>58</li> <li>60</li> <li>60</li> <li>62</li> <li>63</li> <li>67</li> </ul>
<b>c co</b> 3.1. 3.2. 3.3.	держан Способ кобалн 3.1.1. 3.1.2. Экспер 3.2.1. 3.2.2. 3.2.3. Электу бальта 3.3.1.	нием натрия 0,45 <x<0,8< td=""> </x<0,8<>	<ul> <li>54</li> <li>54</li> <li>55</li> <li>58</li> <li>60</li> <li>60</li> <li>62</li> <li>63</li> <li>67</li> <li>67</li> <li>67</li> </ul>

3.4.	Электрохимический способ получения фаз натриевых кобальта-	
	TOB Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> c 0,45 $<$ x $<$ 0,8	70

Глава	4. Tp	анспортные свойства кристаллов натриевых кобаль-	
тато	ов $Na_x$	$CoO_2$ с содержанием натрия $0,5\leqslant x\leqslant 0,77\ldots\ldots$	73
4.1.	Удель	ное сопротивление и коэффициент Холла. Физические ос-	
	новы.		73
	4.1.1.	Модель электронного газа	73
	4.1.2.	Эффект Холла	74
	4.1.3.	Двухзонная модель	75
	4.1.4.	Концентрация носителей заряда в натриевых кобальта-	
		Tax $Na_x CoO_2$	76
	4.1.5.	Температурная зависимость удельного сопротивления в	
		модели ферми-жидкости	77
4.2.	Измер	ение удельного сопротивления и коэффициента Холла	78
	4.2.1.	Метод ван дер Пау измерения удельного сопротивления	
		и коэффициента Холла	80
	4.2.2.	Экспериментальное оборудование	83
	4.2.3.	Подготовка образца к измерениям электрического сопро-	
		тивления	84
4.3.	Резулн	ьтаты измерения транспортных свойств	89
	4.3.1.	Транспортные свойства фаз натриевых кобальтатов ${ m Na}_x{ m CoC}$	) <sub>2</sub>
		с содержанием натрия $0,5\leqslant x\leqslant 0,77$	89
	4.3.2.	Транспортные свойства фазы натриевых кобальтатов ${ m Na}_x{ m Co}$	$O_2$
		с $x=0,67$ при низких температурах $\ldots$	93
	4.3.3.	Транспортные свойства фазы натриевых кобальтатов ${ m Na}_x{ m Co}$	$O_2$
		с $x = 0,77$ при низких температурах $\ldots \ldots \ldots \ldots$	95
4.4.	Обсуж	кдение результатов	98

	4.4.1.	Сравнение экспериментальных данных с опубликованны-	
		ми ранее результатами	98
	4.4.2.	Транспортные свойства исследованных фаз натриевых	
		кобальтатов $\operatorname{Na}_x\operatorname{CoO}_2$ с содержанием натрия $0,5\leqslant x\leqslant$	
		0,77	99
	4.4.3.	Применение двухзонной модели для описания транспорт-	
		ных свойств фаз натриевых кобальтатов $\mathrm{Na}_x\mathrm{CoO}_2$ с со-	
		держанием натрия $x = 0.67$ и $0.77$	101
Глава 5	б. Исс	следование осцилляций сопротивления в фазе натри	<u>.</u>
евы	х кобал	цьтатов $Na_x CoO_2$ с $x = 0,77$	104
5.1.	Физич	еские причины возникновения осцилляций удельного со-	
	против	зления	104
	5.1.1.	Квантовые осцилляции в двумерном электронном газе	104
	5.1.2.	Связь частоты осцилляций и формы поверхности Ферми	107
	5.1.3.	Влияние температуры на амплитуду осцилляций удель-	
		ного сопротивления	110
5.2.	Экспер	эименты по исследованию зависимости удельного сопро-	
	тивлен	ия от величины магнитного поля	111
	5.2.1.	Методика подготовки образцов	111
	5.2.2.	Методика обработки экспериментальных данных	114
5.3.	Резуль	таты исследования осцилляций удельного сопротивления .	121
	5.3.1.	Результаты исследования осцилляций удельного сопро-	
		тивления в статическом магнитном поле	121
	5.3.2.	Результаты исследования осцилляций удельного сопро-	
		тивления в импульсном магнитном поле	128
5.4.	Обсуж	дение результатов	130
	5.4.1.	Свойства поверхности Ферми фазы натриевых кобальта-	
		Tob $Na_{0,77}CoO_2$	131

5.4.2.	Влияние упорядочения натрия на поверхность Ферми фа-		
	зы натриевых кобальтатов Na <sub>0,77</sub> CoO <sub>2</sub>		
Заключение			
Список публ	икаций автора по теме диссертации		
Список цити	руемой литературы		

### Введение

Актуальность темы исследования. Обнаружение в 2003 году перехода в сверхпроводящее состояние при температуре 5 К в соединении  $Na_{0,35}CoO_2$ · 1,3 H<sub>2</sub>O [1] вызвало интерес многих научных групп к натриевым кобальтатам  $Na_xCoO_2$ . Оказалось, что их физические свойства зависят от содержания натрия x, и в образцах с различным x наблюдается ряд интересных физических явлений: ионная проводимость, необычно большая величина коэффициента термо-ЭДС, переход металл-диэлектрик, различные типы магнитного упорядочения.

В работах по исследованию натриевых кобальтатов методами ядерного магнитного и ядерного квадрупольного резонанса (ЯМР и ЯКР) было обнаружено упорядочение ионов натрия и взаимосвязь упорядочения с физическими свойствами — см. обзорную работу [2]. Однако транспортные свойства конкретных упорядоченных фаз натриевых кобальтатов не были исследованы детально, так как для этого требуются иметь в распоряжении монокристаллы высокого качества. Содержание натрия *x* в исследуемых образцах натриевых кобальтатов и его упорядочение плохо контролировалось в ранних работах, поэтому опубликованные данные по зависимостям электрического сопротивления от температуры для различных *x* зачастую противоречат друг другу.

Поэтому синтез кристаллов натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  с контролируемым содержанием натрия и исследование их транспортных свойств актуальны.

Целью диссертационной работы являлось исследование транспортных свойств кристаллов натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  с содержанием натрия  $0, 5 \leq x < 0, 8$ .

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Выполнить синтез кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> методом оптической зонной плавки;

- Реализовать электрохимический метод контроля содержания натрия и получить набор монофазных образцов кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия 0, 5 ≤ x < 0,8;</li>
- Исследовать зависимость транспортных свойств (электрическое сопротивление и коэффициент Холла) от температуры и величины внешнего магнитного поля монофазных кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>.

#### Научная новизна работы:

- 1. Синтезированы высококачественные кристаллы  $Na_{0,67}CoO_2$  с рекордно низким остаточным удельным сопротивлением  $\rho_0 = 1,7(1)$  мкОм·см;
- Измерены зависимости электрического сопротивления и коэффициента Холла монофазных кристаллов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0,67 и 0,77 от величины магнитного поля при сверхнизких температурах в диапазоне 0, 1..2 K ;
- 3. Исследованы квантовые осцилляции электрического сопротивления в монофазных кристаллах Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> в диапазоне температур 0, 1..2 К и диапазоне значений магнитного поля 0..70 Т. Определены эффективные массы носителей заряда и характеристики поверхности Ферми.

Научная и практическая ценность работы. Разработанный цифровой потенциостат-гальваностат может быть использован для электрохимического синтеза и исследования электрохимических свойств материалов, обладающих ионной проводимостью. Экспериментальные данные, представленные в работе, могут быть использованы для разработки и проверки теории, описывающей свойства сильно-коррелированных металлов.

#### Положения, выносимые на защиту:

 Методом бестигельной зонной плавки с последующим электрохимическим изменением содержания натрия получены монофазные кристаллы натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с 0,5 ≤ x ≤ 0,77.

- Установлено, что в натриевых кобальтатах Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с 0,5 ≤ x ≤ 0,77 переносчиками электрического тока являются два типа носителей заряда.
- 3. Обнаружены квантовые осцилляциях электрического сопротивления в фазе натриевых кобальтатов  $Na_{0,77}CoO_2$ , содержащие две частоты  $F_1 = 108(1)$  Тл и  $F_2 = 143(1)$  Тл, обусловленные носителями заряда с эффективными массами  $m_1 = 2, 0(1)m_e$  и  $m_2 = 2, 3(1)m_e$ , где  $m_e$  — масса электрона.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается комплексным подходом к аттестации синтезированных образцов, использованием сертифицированного оборудования и апробированных экспериментальных методов. Исследования были проведены на нескольких независимо синтезированных сериях образцов, физические свойства которых хорошо воспроизводились.

Основные результаты диссертации обсуждались на следующих конференциях: Итоговая научно-образовательная конференция студентов Казанского университета (Казань, Россия, 2012 г.), XI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КФУ "Материалы и технологии XXI века"(Казань, Россия, 2012 г.), XIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния (Екатеринбург, Россия, 2012 г.), Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Материалы и технологии XXI века" (Казань, Россия, 2014 г.), международный семинар «International workshop on phase transitions and inhomogeneous states in oxides» (Казань, Россия, 2015 г.), Международная конференция «XXXVII Совещание по физике низких температур» (Казань, Россия, 2015 г.), Конференция молодых ученых "Молодежь и инновации Татарстана" (Казань, Россия, 2015 г.), II Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, Россия, 2016 г.), Моscow international symposium on magnetism, (Москва, Россия, 2017 г.), III International Conference "Spin Physics, Spin Chemistry, Spin Technology (SPCT-2018)"(Новосибирск, Россия, 2018 г.).

#### Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 14 печатных работах, из них 3 статьи в рецензируемых журналах [A1-A3], 1 статья в сборниках трудов конференций [A4] и 10 тезисов докладов [A5-A14], получено свидетельство о регистрации программы для ЭВМ [A15].

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора в диссертацию и совместные публикации заключается в участии в постановке задач, определении подходов к их решению, разработке и изготовлении экспериментального оборудования, синтезе и подготовке образцов, выполнении экспериментальных исследований, подготовке образцов и измерении их транспортных свойств, обработке, анализе и интерпретации экспериментальных данных, в подготовке и написании публикаций.

Эксперименты по исследованию зависимости удельного сопротивления от величины магнитного поля образцов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> проводились совместно с двумя научными группами. Эксперименты в импульсном магнитном поле проводились с группой Сирила Проста (Cyril Proust) в национальной лаборатории высоких импульсных магнитных полей в г. Тулуза, Франция. Эксперименты в стационарном магнитном поле проводились в группе Луи Баликаса (Luis Balicas) в национальной лаборатории высоких магнитных полей в г. Таллахасси, США. Автор готовил образцы к измерениям, участвовал в проведении экспериментов в г. Тулузе, обрабатывал и анализировал экспериментальные данные, полученные обеими экспериментальными группами.

Исследования по теме диссертации выполнены частично при поддержке проекта РФФИ №14-02-01213, а также за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект №3.8138.2017/8.9). Цифровой потенциостат-гальваностат был разработан при поддержке ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации 150 страниц, включая 58 рисунков и 2 таблицы. Библиографический список содержит 101 наименование на 10 страницах.

Во введении кратко обосновывается актуальность темы исследования, научная значимость работы, формулируются цель исследования и положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлена информация о кристаллической структуре и базовых физических свойствах натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. Описывается структура энергетических зон и поверхности Ферми натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, полученные с помощью расчетов из первых принципов. Приведены результаты экспериментов по исследованию зонной структуры методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением.

Вторая глава посвящена росту кристаллов натриевых кобальтатов методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом. Описывается экспериментальное оборудование, параметры, которые можно контролировать во время роста и их влияние на качество кристалла, методика синтеза кристаллов натриевых кобальтатов  $Na_x CoO_2$  с содержанием натрия  $x \approx 0, 8$ .

В третьей главе описан электрохимический метод контролируемого изменения содержания натрия в кристаллах натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. Приведено описание разработанных аналогового и цифрового потенциостатовгальваностатов. Завершается глава результатами аттестации синтезированных образцов.

В четвертой главе представлены результаты исследования удельного электрического сопротивления и коэффициента Холла синтезированных кристаллов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия 0, 5 ≤ x ≤ 0, 77 в диапазоне температур 0, 1..300 К и диапазоне значений магнитного поля 0..9 Тл. В пятой главе приведены результаты исследования квантовых осцилляций электрического сопротивления (эффект Шубникова — де Гааза) монофазных кристаллов  $Na_{0,77}CoO_2$  в диапазоне температур 0, 1..2 К и диапазоне значений магнитного поля 0..70 Тл. Описывается методика обработки экспериментальных данных. Приведены температурные и угловые зависимости амплитуд осцилляций, результаты расчета эффективных масс. Результаты экспериментов соотносятся с информацией о поверхности Ферми натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$ , приведенной в литературе, высказывается гипотеза о предполагаемой форме поверхности Ферми и иллюстрируется необходимость учета упорядочения ионов натрия при проведении расчетов структуры энергетических зон.

В заключении сформулированы основные выводы и результаты данной работы.

### Глава 1

### Физические свойства натриевых кобальтатов

### 1.1. Кристаллическая структура соединения $Na_x CoO_2$

### 1.1.1. Основные виды кристаллической структуры соединения Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>

Натриевые кобальтаты  $Na_xCoO_2$  обладают слоистой кристаллической структурой, в ней можно условно выделить слои  $CoO_2$ , между которыми находятся плоскости, в которых расположены ионы натрия. Три основных типа кристаллической структуры натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  представлены на рис. 1.1. Различие между ними заключается в количестве слоев  $CoO_2$  в элементарной ячейке кристалла и тем, какое окружение, призматическое или октаэдрическое, ионы кислорода создают вокруг ионов натрия [3].

Для элементарной ячейки фаз натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  с ионами натрия в призматическом окружении, состоящей из трех слоев  $CoO_2$ , используется обозначение P3, а для ячейки, состоящей из двух слоев  $CoO_2$ , используется обозначение P2. Для трехслойной элементарной ячейки с ионами натрия в октаэдрическом окружении используется обозначение O3 [3] — см. рис.1.1. Элементарные ячейки типа P3 и O3 могут испытывать моноклинное искажение, для таких ячеек используются обозначения P'3 и O'3, соответственно [3].

Три типа кристаллической структуры характеризуются различными последовательностями расположения плоскостей, в которых находятся атомы кислорода, друг относительно друга (рис 1.1). В структуре РЗ последовательность расположения плоскостей, в которых находятся атомы кислорода, соответствует упаковке AABBCC, в структуре Р2 — AABB, а в структуре О3 — ABCABC [3].



Рис. 1.1. Три основных вида кристаллической структуры фаз натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  по данным работы [3]. Буквами А, М и О обозначены плоскости, в которых расположены атомы Na, Co и O, соответственно. Символы (A), (B) и (C) обозначают последовательность относительного расположения плоскостей, содержащих атомы кислорода. Структуры P3 и P2 содержат 3 и 2 слоя CoO<sub>2</sub> в одной элементарной ячейке, а ионы Na находятся в центре треугольных призм из атомов кислорода. Структура O3 имеет три слоя CoO<sub>2</sub>, каждый ион Na расположен в центре октаэдра из атомов кислорода.

# Кристаллическая структура двухслойных натриевых кобальтатов $Na_x CoO_2$

В диссертационной работе объектом исследования были двухслойные натриевые кобальтаты Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с элементарной ячейкой P2 (рис. 1.1), поэтому подробнее остановимся на её свойствах.

Кристаллическая структура двухслойных натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$ описывается пространственной группой симметрии  $P6_3/mmc$  [6]. В ней есть две призматические кристаллографически неэквивалентные позиции натрия. На рис. 1.2 (a) они обозначены как Na1 (кристаллографическое обозначение позиции 2b (0, 0, 1/4)) и Na2 (2c (2/3, 1/3, 1/4)). В позиция Na1 ион натрия находится между сторонами октаэдров CoO<sub>6</sub>, так что ионы кобальта находятся непосредственно над ионом натрия и под ним — см. рис. 1.2 (б). В позиция Na2 ион натрия находится рядом с гранями шести октаэдров CoO<sub>6</sub>, так что шесть соседних ионов кобальта образуют треугольную призму. Ионы в позиции



Рис. 1.2. а) Кристаллическая структура Р2 натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> [4]. Слои CoO<sub>2</sub> состоят из октаэдров CoO<sub>6</sub> — на рисунке изображены голубым цветом. В центрах октаэдров находятся ионы кобальта, а в вершинах — ионы кислорода (обозначены на рисунке красным цветом). б) Слой CoO<sub>2</sub> в проекции на кристаллографическую плоскость *ab* [5]. Красными стрелками отмечены кристаллографические позиции Na1 и Na2.

Na2 могут немного смещаться в плоскости *ab* из-за отталкивания от соседних ионов натрия [6]. Позицию смещенных ионов обозначают как Na2' — для неё используется кристаллографическое обозначение 6*h* (2*y*, *y*, 1/4), где *y* — величина смещения. Кристаллографически неэквивалентные позиции ионов натрия (Na1, Na2, Na2') приведены в верхней части рис. 1.4.

Слой CoO<sub>2</sub> в проекции на кристаллографическую плоскость *ab* изображен справа на рис. 1.2 (б). Ионы кобальта, изображенные черными кружками, образуют треугольную подрешетку. Ионы кислорода, в плоскостях над ионами кобальта и под ними, также образуют треугольную подрешетку. На этом же рисунке отмечены позиции Na1 и Na2. Ион натрия обладает ионным радиусом ( $\approx$ 1,4 Å), сравнимым по величине с параметром *a* элементарной ячейки ( $\approx$  2,85 Å), и, так как а позиции Na1 и Na2 находятся достаточно близко друг к другу, соседние кристаллографические позиции Na1 и Na2 не могут быть заселены ионами натрия одновременно.

15

# 1.1.2. Стабильные фазы натриевых кобальтатов $Na_x CoO_2$ по результатам твердофазного синтеза

Поликристаллические образцы натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  можно получить методом твердофазного синтеза. Для этого стехиометрическую смесь  $Na_2CO_3$  и  $Co_3O_4$  нагревают до температуры, достаточной, чтобы произошла химическая реакция. В зависимости от соотношения реагентов и температуры синтеза можно получить фазы натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$ , обладающие различной кристаллической структурой [7].

В работе [8] была синтезирована серия поликристаллических образцов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с различным содержанием натрия x в диапазоне  $0,5 \leq x \leq 1,0$  с шагом по x в 0,003. На рис. 1.3 показана полученная зависимость постоянной кристаллической решетки c натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> от содержания натрия x в образце. Несмотря на то, что шаг по x при синтезе был постоянным, синтезированные образцы группируются в областях с определенным содержанием натрия. На вложенном графике на рис. 1.3 такими областями являются фазы натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с примерным содержанием натрия x = 0,67, 0,71, 0,72 и 0,77. Также есть области содержания натрия x, обозначенные серым цветом, фазу с этим содержанием натрия нельзя получить методом твердофазного синтеза, в результате синтеза получается смесь двух фаз, находящихся по краям серой области.

Приведенная на рис. 1.3 зависимость параметра кристаллической решетки *c* от содержания натрия *x* линейна в диапазоне значений содержания натрия  $0,5 \leq x \leq 0,8$  [8–10]. Однако наклон зависимости *c*(*x*), полученной в работе [9], существенно отличается (синяя штрихпунктирная линия на рис. 1.3). Дело в том, что в работе [9] для определения содержания натрия в образцах использовался метод электронно-зондового микроанализа и проводилось усреднение содержания натрия по 100 точкам образца, что в случае неоднородных по составу образцов, по-видимому, и привело к ошибке определения величины *x* [8].



Рис. 1.3. Зависимость постоянной кристаллической решетки с натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  от содержания натрия x [8]. Красной пунктирной линией показана линия, проходящая через «реперные» фазы со структурой типа P2 и с x = 1/2, 2/3 и 0,71 — эти фазы показаны красными заполненными кружками. Красными незаполненными кружками показаны параметры для синтезированных образцов с содержанием натрия  $0,5 \le x < 0,8$ . Участки, на которых невозможно синтезировать монофазные образцы со структурой P2, показаны серыми прямоугольниками. Черными заполненными квадратиками показаны образцы со структурой типа O3 и содержанием натрия  $0,8 < x \le 1,0$ . Зелёной штриховой линией показана зависимость c(x), полученная в работе [10], а синей штрихпунктирной — в работе [9].

Согласно результатам работы [8, 10, 11], с помощью метода рентгеновской дифракции можно выделить монофазные образцы и оценить в них содержание натрия, используя параметр c кристаллической решетки — эта методика будет использоваться в диссертационной работе для аттестации синтезированных образцов. Параметры кристаллической структуры стабильных фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Параметры кристаллической структуры стабильных фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия *x* (рис. 1.3) по результатами измерений рентгеновской дифракции [8]. Постоянные решетки *a* и *c* приведены для гексагональной пространственной группы симметрий P6<sub>3</sub>/mmc (№ 196).

Фаза	x	a (Å)	c (Å)
H67	$0,\!67$	2,82920(1)	10,9387(4)
071	0,71	2,83031(3)	10,8929(2)
H72	0,72	2,83651(4)	10,8770(2)
H75	0,77	2,84162(1)	10,8058(3)

## 1.1.3. Изменение содержания натрия в синтезированных образцах натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>

В работе [3] синтезировали образцы натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  с кристаллической структурой типа P2 (рис. 1.1), а затем изменяли в них содержание натрия x в диапазоне 0, 46  $\leq x \leq 0, 83$  электрохимическим путем. Было показано, что при изменении содержания натрия структурных переходов не наблюдается [3]. Чтобы произошел переход из кристаллической структуры типа P2 в структуры P3 или O3, необходимо повернуть часть октаэдров CoO<sub>6</sub> на угол 60°, при этом будут разрушены связи Co-O, что требует больших затрат энергии. Поэтому при комнатной температуре такой переход невозможен [3].

В работе [6] было исследовано, как изменение содержания натрия в натриевых кобальтатах Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с кристаллической структурой типа P2 влияет на параметры элементарной ячейки и заселенность позиций Na1 и Na2 (рис. 1.4).

В диапазоне содержания натрия 0, 34 < x < 0, 74 частично заселены кристаллографические позиции Na1 и Na2'. При увеличении x заселенность кристаллографической позиции Na1 меняется слабо, а заселенность кристаллографической позиции Na2' — растет. Для фазы с таким поведением используется обозначение H1 (рис. 1.4). В диапазоне содержания натрия 0, 76 < x < 0, 82натрий распределяется по кристаллографическим позициям Na1 и Na2. При



Рис. 1.4. Сверху изображены кристаллографически неэквивалентные позиции ионов натрия (Na1, Na2, Na2') в двухслойных натриевых кобальтатах  $Na_x CoO_2$  (P2). Показаны только плоскости, в которых расположены атомы натрия. H1, O1, H2 и H3 — фазы, которые возникают при различном содержании натрия. В нижней части показана зависимость относительного содержания ионов натрия в кристаллографических позициях Na1 (кружки) и Na2 (треугольники) от содержания натрия x в образце [6].

увеличении содержания натрия x заселенность кристаллографической позиции Na2 продолжает расти, а заселенность позиции Na1 — падает. Для этой фазы используется обозначение H2. Образцы натриевых кобальтатов Na<sub>0,75</sub>CoO<sub>2</sub> в эксперименте содержали следы обеих кристаллографических фаз H1 и H2. При содержании натрия x = 1 в образцах натриевых кобальтатов заселены только кристаллографические позиции Na2. Для этой фазы используется отдельное обозначение — H3. Также отдельное обозначение O1 введено для образцов натриевых кобальтатов Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub>, в них заселенности кристаллографических позиций Na1 и Na2 совпадают.

Получается, что заселенность кристаллографической позиции Na1 всегда меньше, чем заселенность кристаллографической позиции Na2. Это связано с тем, что в кристаллографической позиция Na1 ион натрия находится достаточно близко к двум ионам кобальта, поэтому с точки зрения электростатики эта позиция энергетически менее выгодна. Тем не менее, в работе [6] показано, что во всех фазах, кроме образцов натриевых кобальтатов Na<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>, частично заселены обе позиции. Это связано с тем, что кроме отталкивания натрия от ионов кобальта, нужно учитывать взаимное отталкивание ионов натрия между собой. Суммарная энергия кристалла минимизируется благодаря распределению ионов натрия по разным кристаллографическим позициям. Как было выяснено позже, для фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> характерна определенная картина распределения ионов натрия по позициям Na1 и Na2.

### 1.1.4. Упорядочение ионов натрия в соединении $Na_x CoO_2$

В приведенных выше разделах было показано, что содержание натрия в натриевых кобальтатах с кристаллической структурой типа P2 можно менять в широком диапазоне содержания натрия, а также что заселенность кристаллографических позиций Na1 и Na2 меняется. Возникает важный для понимания физических свойств натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> вопрос: сохраняется ли трансляционная симметрия при изменении содержания натрия и происходит



Рис. 1.5. Картина распределения ионов натрия в фазах натриевых кобальтатах  $Na_xCoO_2$  с содержанием натрия x = 0, 5 (a), x = 0, 67 (б), x = 0, 77 (в) и x = 1, 0 (г)

ли упорядочение ионов натрия в плоскостях? Этому вопросу было посвящено множество экспериментальных [8, 12–17] и теоретических работ [18–22].

Для фаз натриевых кобальтатов Na<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub> и Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> пространственная структура упорядочения ионов натрия была установлена достаточно быстро, на рис. 1.4 эти фазы обозначены как H3 и O1, соответственно. В соединении Na<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub> ионы натрия занимают только кристаллографические позиции Na<sub>2</sub> [6], распределение натрия в плоскости схематично приведено на рис. 1.5 (г). Фаза натриевых кобальтатов Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> характеризуется чередованием рядов из атомов Na1 и Na<sub>2</sub> [12, 23], расположение атомов натрия в одной плоскости изображено на рис. 1.5 (а).

Для фаз с промежуточными значениями содержания натрия  $0, 5 \le x \le 1, 0$ установить, как ионы натрия упорядочены в кристалле, оказалось не так просто, виной этому трудоемкость получения монофазных образцов и определения в них содержания натрия. Также ситуация осложняется тем, что содержание натрия в образцах изменяется из-за взаимодействия с окружающим влажным воздухом [17, 24].

В работе [17] исследовались монофазные поликристаллические образцы с содержанием натрия в диапазоне 0,  $67 \leq x \leq 0, 75$ ; было показано, что в этом диапазоне содержания натрия существуют четыре стабильные фазы, H67, O71, O72 и H75 (рис. 1.3), которые характеризуются упорядочением ионов натрия. Для фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,67</sub>CoO<sub>2</sub> удалось установить структуру пространственного упорядочения ионов натрия [25] — расположение ионов натрия в плоскости приведено на рис. 1.5 (б). В этом соединении на каждые восемь ионов натрия приходится двенадцать ионов кобальта, поэтому содержание натрия *x* записывается как  $x = 2/3 \approx 0, 67$ .

Позже для фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,75</sub>CoO<sub>2</sub> также была установлена структура упорядочения ионов натрия в плоскости [11] — см. рис. 1.5 (в). Согласно установленной кристаллической структуре содержание натрия x в этой фазе можно записать как  $x = 10/13 \approx 0,77$ . Авторы работы [26] показали, что в фазе с содержанием натрия x = 0,77 нет однозначного упорядочения плоскостей натрия вдоль кристаллографической оси c, а значит нет единственной трехмерной структуры упорядочения ионов натрия и единственной элементарной ячейки [26].

Про фазы натриевых кобальтатов  $Na_x CoO_2$  с содержанием натрия x = 0,71 и 0,72 известно, что эти фазы стабильны и натрий упорядочен в плоскости, но структура упорядочения не известна [8].

# 1.2. Физические свойства и фазовая диаграмма соединения Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>

Упорядочение ионов натрия обуславливает богатую фазовую диаграмму для натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. На рис. 1.6 представлена фазовая диаграмма, построенная в обзорной статье [27] на основе экспериментальных ра-



Рис. 1.6. Фазовая диаграмма двухслойных натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  в зависимости от содержания натрия x [27]. CDW — волны зарядовой плотности, SDW — волны спиновой плотности. Слева — кристаллическая структура гидрированной фазы натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$  [1]. Справа — кристаллическая структура фазы натриевых кобальтатов  $Na_{0,77}CoO_2$ , переходящей в антиферромагнитно упорядоченное (AФM) состояние A-типа при  $T_N = 22$  K [28]. Показаны только ионы кобальта и направления их магнитных моментов.

бот. Удельное электрическое сопротивление всех фаз натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$ , кроме фазы с содержанием натрия x = 0,5 и 1,0, уменьшается с понижением температуры (рис. 1.7 (а)). При содержании натрия x < 0,5 намагниченность фаз натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  слабо зависит от температуры, что характерно для парамагнитных металлов. В области фазовой диаграммы x > 0,5 магнитная восприимчивость увеличивается с понижением температуры, как в законе Кюри — Вейса, поэтому фазы, находящиеся в этой области, в литературе называются кюри — вейсовскими металлами [27].

Также на фазовой диаграмме существуют особенные фазы. При содержании натрия 1/4 < x < 1/3 в фазе натриевых кобальтатов, содержащей интеркалированные в кристаллическую структуру молекулы воды, наблюдается переход в сверхпроводящее состояние при  $T_c \leq 5$  K [1] — кристаллическая структура сверхпроводящей фазы натриевых кобальтатов приведена на рис. 1.6 слева.

В фазе натриевых кобальтатов  $Na_{0,5}CoO_2$  при температуре  $T_N = 88$  К возникает дальний антиферромагнитный порядок [29], и при T < 88 К наблюдают-

23



Рис. 1.7. Температурная зависимость удельного сопротивления и коэффициента Холла образцов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> [32].

ся волны спиновой плотности [30], а при температуре  $T_{MI} = 53$  К наблюдается фазовый переход металл-диэлектрик [30, 31] — см. рис. 1.7 (а).

Фаза натриевых кобальтатов  $Na_{0,77}CoO_2$  при  $T_N = 22$  К переходит в антиферромагнитно (AФM) упорядоченное состояние А-типа — это значит, что магнитные моменты в слоях CoO<sub>2</sub> упорядочены ферромагнитно, а магнитные моменты вдоль кристаллографической оси *с* упорядочены антиферромагнитно [28, 33, 34] — ориентация магнитных моментов ионов кобальта в кристаллической структуре изображена справа на рис. 1.6.

Физические свойства натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> исследовались в работе [32]. Температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла, приведенные на рис. 1.7, будут использованы для сравнения с результатами экспериментов, приведенными в диссертационной работе.

### 1.3. Структура энергетических зон соединения $Na_x CoO_2$

# 1.3.1. Структура энергетических зон соединения $Na_xCoO_2$ согласно квантово-механическим расчетам

Структура энергетических зон соединения NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, рассчитанная в работе [35] методом функционала плотности в рамках приближения локальной плот-

24



Рис. 1.8. Зонная структура соединения NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, представленная в работе [35]. E = 0 соответствует уровню Ферми. а) Энергетическая зона Co-3d в октаэдрическом поле расщепляется на энергетическую зону  $e_g$  (выделена серым цветом) и  $t_{2g}$  (выделена красным цветом). Энергетическая зона O-2p на рисунке выделена зеленым цветом. б) Область энергий вблизи уровня Ферми. Энергетическая зона Co 3d  $t_{2g}$  расщепляется ромбоэдрическим кристаллическим полем на энергетические зоны  $a_{1g}$  (выделена серым цветом) и  $e'_g$  (выделена красным цветом).

ности, приведена на рис. 1.8. По оси абсцисс указаны точки, характеризующие основные направления в первой зоне Бриллюэна, построенной в пространстве волновых векторов **k**.

Энергетические зоны формируются из энергетических 2p уровней электронов в атоме кислорода и энергетических 3d уровней электронов в атоме кобальта — эти энергетические зоны на рис. 1.8 (а) обозначены как O-2p и Co-3d, соответственно. Энергетическая зона Co-3d в октаэдрическом кристаллическом поле расщепляется на энергетические зоны  $t_{2g}$  и  $e_g$  [35]. Уровень Ферми находится внутри энергетической зоны  $t_{2g}$  [35], поэтому электроны из этой зоны будут в большей степени оказывать влияние на физические свойства соединения, а закон дисперсии  $E(\mathbf{k})$  для энергетической зоны  $t_{2g}$  расщепляется ромбоэдрическим кристаллическим полем на зону  $a_{1g}$  и  $e'_g$  (рис 1.8 (б)). Уровни энергии  $a_{1g}$  в направлении A-L и A-H двукратно вырождены, в направлении Г-М и Г-К вырождение снимается из-за взаимодействия между собой соседних слоев оксида кобальта CoO<sub>2</sub> [35].



Рис. 1.9. Зонная структура и плотность состояний, рассчитанная для соединения Na<sub>0.33</sub>CoO<sub>2</sub> [36]. Энергия отсчитывается от уровня Ферми.

В работе [36] были проведены расчеты зонной структуры натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> методом функционала плотности в рамках приближения локальной плотности — рассчитанные зонная структура и плотность состояний приведены на рис. 1.9. Авторы учли сильные электронные корреляции и исследовали, как зонная структура зависит от содержания натрия x. Содержание натрия в расчетах изменяли в диапазоне 0, 33 < x < 0, 88, при этом предполагалось, что атомы натрия расположены хаотично между слоями CoO<sub>2</sub>. Закон дисперсии вблизи уровня Ферми слабо зависит от содержания натрия x, поэтому изменение x учитывалось в приближении жестких зон — при повышении содержания натрия x в системе появляются дополнительные электроны, которые заполняют энергетическую зону, это приводит к смещению энергетических уровней вниз, форма уровней при этом не меняется [36].

На зонной структуре, изображенной на рис. 1.9, энергетические уровни  $a_{1g}$  пересекают уровень Ферми в направлениях Г-К и Г-М, а в направлении Г-А пересечений с уровнем Ферми нет. Это приводит к образованию большой цилиндрической поверхности Ферми, центрированной вокруг оси Г-А — она изображена фиолетовым цветом на рис. 1.10 (а). Кроме этого, энергетические уровни  $e'_{q}$  дважды пересекают уровень Ферми в направлении Г-К. Это при-



Рис. 1.10. а) Поверхность Ферми фазы натриевого кобальтата Na<sub>0,33</sub>CoO<sub>2</sub>, приведенная в работе [36] — изображена в пространстве волновых векторов **k**. Координаты точек  $k_x$  и  $k_y$  даны в единицах  $2\pi/a$ , где a — параметр кристаллической решетки. Цилиндрическая область поверхности Ферми, образованная энергетическими уровнями  $a_{1g}$ , изображена фиолетовым цветом. Шесть карманов, преимущественно образованных энергетическими уровнями  $e'_g$ , изображены оранжевым цветом. Справа на рисунках б, в, г, д приведены сечения поверхности Ферми при других значениях содержания натрия x, содержание натрия x приведено в подписи к рисункам [41]

водит к образованию шести малых поверхностей Ферми, которые в литературе принято называть «карманами» — они изображены оранжевым цветом на рис. 1.10 (а). Наличие  $e'_g$ -карманов не согласуется с экспериментами по фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (см. раздел 1.3.2), поэтому в ряде теоретических работ искали причины отсутствия карманов [37–40]. При содержании натрия больше x = 0, 41 энергетическая зона  $e'_g$  становятся ниже уровня Ферми и  $e'_q$ -карманы исчезают (см. рис. 1.10 (б)).

У энергетических уровней зоны  $a_{1g}$  вблизи точки Г наблюдается минимум (см. рис. 1.9). При росте содержании натрия x > 0,47 возникает пересечение энергетических уровней зоны  $a_{1g}$  и уровня Ферми вблизи точки Г, которое приводит к появлению еще одной Г-центрированной цилиндрической поверхности Ферми (см. рис. 1.10 (в)). С увеличением содержания натрия x радиус внутренней поверхности Ферми растет (рис. 1.10 (г)), и при x = 0,88 происходит перестройка поверхности Ферми в шесть малых цилиндрических поверхностей, которые изображены на рис. 1.10 (д). Авторы работы отмечают, что содержание натрия, при котором происходит перестройка поверхности Ферми, зависит от способа учета сильных электронных корреляций [41]. К сожалению, в работах [36, 41] не приведены оценки того, как сильные электронные корреляции могут повлиять на значения содержания натрия  $x_3 = 0,88$ , при котором происходит перестройка поверхности Ферми.

# 1.3.2. Исследование натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением

Результаты расчета зонной структуры и формы поверхности Ферми, о которых говорилось в предыдущем разделе, получены с помощью приближенных методов. Чтобы убедиться в их справедливости, необходимо провести сопоставление с экспериментом. Одним из зарекомендовавших себя методов исследования зонной структуры является фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением. Мы будем далее для краткости называть этот метод методом ARPES (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy), как принято в англоязычной литературе [42].

В основе метода ARPES лежит явление фотоэффекта. В эксперименте поверхность кристалла освещается монохроматическим светом. Электрон, поглотив квант света, может получить достаточно энергии, чтобы покинуть образец. Квазиимпульс электрона  $\hbar \mathbf{k}$  при вылете из кристалла переходит в реальный импульс в свободном пространстве  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} + \hbar \mathbf{G}$ , где  $\mathbf{G}$  — вектор обратной решетки кристалла. Также выполняется закон сохранения энергии:  $\hbar \omega = E_b + \phi + E_k$ , то есть энергия поглощенного фотона  $\hbar \omega$  тратится на преодоление энергии связи электрона в кристалле  $E_b$ , работу выхода при переходе из образца в анализатор  $\phi$ , и кинетическую энергию фотоэлектрона  $E_k$  [42]. Зависимость числа вылетевших фотоэлектронов от их кинетической энергии называют фотоэмиссионным спектром, а при дополнительной развертке по углу вылета — ARPESспектром [42]. Так как при вылете из кристалла электрон сохраняет свой импульс и энергию, то, анализируя ARPES-спектр, можно восстановить структуру энергетических зон исследуемого образца.

В первых работах, посвященных исследованию образцов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> ARPES-методом, наблюдали поверхность Ферми, центрированную в точке Г пространства волновых векторов **k**, но  $e'_g$ -карманы в направлениях Г-К (см. рис. 1.10) не были обнаружены [43–46]. Подробные исследования ARPES-методом серии образцов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с различным содержанием натрия x опубликованы в работах [47–49]. В этих экспериментах авторы также наблюдали только цилиндрическую поверхность Ферми, с центром симметрии в точке Г.

В работе [49] удалось измерить закон дисперсии  $E(\mathbf{k})$  для уровней энергии  $a_{1g}$  и  $e'_g$  в фазах натриевых кобальтатов  $\operatorname{Na}_x\operatorname{CoO}_2$  с содержанием натрия x = 0, 35, 0, 48, 0, 7. Уровни  $e'_g$ , которые предположительно должны были сформировать карманы на поверхности Ферми [35], видны на ARPES-спектрах, но находятся на  $\approx 200$  мэВ ниже уровня Ферми, и их положение слабо зависит от содержания натрия x. Получается, что из-за большой глубины залегания, электроны на энергетических уровнях  $e'_g$  не должны оказывать существенного влияния на транспортные свойства.

В работе [45] было показано, что с увеличением содержания натрия размер Г-центрированной поверхности Ферми уменьшается, что согласуется с приближением жестких зон, описанным в работе [36].

Согласно работе [48] при содержании натрия x > 2/3 поверхность Ферми расщепляется — см. рис. 1.11. С увеличением содержания натрия расстояние между плоскостями оксидов кобальта CoO<sub>2</sub> уменьшается [6], а значит должно увеличиваться их взаимодействие. Поэтому расщепление поверхности Ферми может быть вызвано взаимодействием соседних слоев CoO<sub>2</sub> между собой и перескоками электронов с одного слоя на другой [35]. Возможно, из-за перескоков носителей заряда с одной плоскости на другую фазы натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x > 2/3 уже нельзя рассматривать как двумер-



Рис. 1.11. Результат исследования фазы натриевых кобальтатов  $Na_{0,8}CoO_2$  методом ARPES [48]. Слева изображен ARPES-спектр для направлений в пространстве волновых векторов Г-К и Г-М. Справа приведено сечение поверхности Ферми плоскостью ( $k_z = 0$ ). Белой линией нарисовано сечение поверхности Ферми из теоретической работы [35].

ную электронную систему [48].

Во всех работах по исследованию фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> методом ARPES наблюдалась только поверхность Ферми с центром симметрии в точке Г, образованная энергетическими уровнями  $a_{1g}$  [43–49], карманы  $e'_g$ , наличие который предсказывают теоретические расчеты, в ARPES-экспериментах не были обнаружены. Стоит отметить, что в работах по исследованию комптоновского рассеяния [50] и квантовых осцилляций удельного сопротивления [51] в фазах натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> обсуждается возможность существования  $e'_g$ -карманов при содержании натрия x < 0, 5.

Несоответствие результатов теоретических расчетов в рамках приближения локальной плотности и результатов ARPES-экспериментов является одной из актуальных проблем. В работах [39, 52] наличие энергетических уровней  $e'_{g}$  вблизи поверхности Ферми требуется, чтобы объяснить свойства фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub>. Отсутствие  $e'_{g}$ -карманов накладывает серьезные ограничения на ряд предложенных моделей с нефононными механизмами сверхпроводимости [53, 54], а также ограничения накладываются на модели, использующие условия нестинга для объяснения магнитных свойств [27].

При исследовании образцов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> ARPES-методом используется тщательная пробоподготовка, направленная на то, чтобы избежать эффектов, связанных с изменением содержания натрия на поверхности образца [47–49]. Однако сложно сказать, как процедура скалывания сказывается на упорядочении натрия в приповерхностном слое. Нарушение порядка, поверхностные дефекты могут повлиять на результаты ARPES эксперимента [42]. Длина свободного пробега электронов всего 2 – 5 Å [55] и является немонотонной функцией кинетической энергии электронов, зависит от элементного состава и кристаллической структуры соединения [56]. Поэтому возникает вопрос, насколько результаты исследования методом ARPES отражают реальную электронную структуру соединения, исследуются ли свойства образца или только его поверхности? Поэтому информация о структуре энергетических зон и форме поверхности Ферми, полученная с помощью методов, дающих информацию об объемных свойствах исследуемого образца, как, например, исследование осцилляций удельного сопротивления (эффект Шубникова – де Гааза), актуальны.

## 1.4. Размер зоны Бриллюэна натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>

Рассчитаем площадь первой зоны Бриллюэна в плоскости  $(k_x, k_y)$ , которая нам понадобится в главе 5. Элементарная ячейка натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> относится к пространственной группе симметрий P6<sub>3</sub>/mmc [6]. Углы между базисными векторами кристаллической решетки:  $\angle \mathbf{ab} = 120^\circ$ ,  $\angle \mathbf{ac} = 90^\circ$ . Запишем базисные векторы кристаллической решетки в декартовой системе координат:

$$\mathbf{a} = a\mathbf{i}, \quad \mathbf{b} = a\,\cos 120\mathbf{i} + a\,\sin 120\mathbf{j}, \quad \mathbf{c} = c\mathbf{k}$$
 (1.1)

где **i**, **j**, **k** — единичные векторы. Векторы обратной решетки для элементарной ячейки натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> записываются в следующем виде:

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{a\,\sin 60} (\sin 60\mathbf{i} + \cos 60\mathbf{j}), \quad \mathbf{B} = \frac{2\pi}{a\,\sin 60}\mathbf{j}, \quad \mathbf{C} = \frac{2\pi}{c}\mathbf{k}, \tag{1.2}$$

где а и с параметры кристаллической решетки.

Согласно работе [6] параметры кристаллической решетки соединения Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub>: a = b = 2,84 Å, c = 10,81 Å, тогда площадь сечения первой зоны Бриллюэна в плоскости  $(k_x, k_y)$ :

$$S = [\mathbf{AB}] = AB \,\sin 60 = \frac{4\pi^2}{a^2 \,\sin 60} = 5,65 \text{ Å}^{-2}$$
(1.3)

## Глава 2

# Рост кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> методом оптической зонной плавки

В этой главе представлена методика роста кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом. В начале главы дано описание методики роста, представлены ключевые параметры, которые можно контролировать в процессе роста кристалла, и как они влияют на рост и качество кристалла. Далее обсуждается твердофазный синтез поликристаллической заготовки и условия роста кристаллов Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub>. Завершается глава результатами исследования выращенных кристаллов.

# 2.1. Метод бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом

Метод бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом используется для роста кристаллов широкого ряда соединений. Например, в обзорных работах [57, 58] приведены ссылки на статьи, описывающие результаты успешного роста нескольких сотен различных оксидных соединений. Описание физических основ этого метода приведено в работах [58, 59].

Все кристаллы натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$ , исследованные в данной работе, были синтезированы автором с помощью ростовой установкой FZ-T-4000-H-VII-VPO-PC производства Crystal Systems Corp, Япония (рис. 2.1 (a)), которая находится в лаборатории сильно-коррелированных систем института физики Казанского федерального университета (КФУ).

На рис. 2.1 (б) приведено схематичное изображение ростовой камеры этой установки. Для нагрева заготовки для роста кристалла используются четыре галогенные лампы и четыре эллиптических зеркала. Каждая лампа находит-



Рис. 2.1. а) Установка для роста кристаллов методом оптической зонной плавки FZ-T-4000-H-VII-VPO-PC. б) Схематичное изображение ростовой камеры печи [60].

ся в одном из фокусов эллиптического зеркала. Зеркала расположены таким образом, чтобы положения вторых фокусов зеркал находились в одной точке пространства. Системой юстировки каждого из зеркал достигается фокусировка излучения в малой области пространства радиусом около 5 мм. В эту область снизу вводится конец затравочного образца, а сверху поликристаллическая заготовка (шихта). Постепенным повышением электрического напряжения, подаваемого на лампы, повышается мощность излучения, сфокусированного в области нагрева. Когда достигается температура плавления вещества, на концах затравки и шихты образуются капли расплава. Используя систему перемещения стержней, капли расплава приводятся в соприкосновения и объединяются — образуется зона расплава. Для равномерного прогрева и перемешивания жидкости в зоне расплава производится вращение затравки и шихты в противоположных направлениях. После стабилизации зоны расплава запускается медленное движение вверх блока с лампами и зеркалами. Зона расплава плавно перемещается вверх по шихте, а в ее нижней части при остывании происходит

34

кристаллизация.

Кристалл и заготовка находятся внутри кварцевой колбы, в которой создается поток газа (атмосферный воздух, аргон или кислород). Также в процессе роста можно создавать избыточное давление газа ( $P_{max} = 10$  атм).

Ростовая установка оборудована цифровой видеокамерой, что позволяет наблюдать за процессом плавления и роста кристалла. Такая возможность значительно облегчает подбор стабильных условий роста кристалла.

В процессе роста кристалла можно задавать следующие параметры: электрическое напряжение, подаваемое на лампы, скорость перемещения блока с лампами и зеркалами (0,01-300 мм/час), скорость перемещения верхнего стержня (0,01-300 мм/час), направление и скорость вращения стержней (1-100 об/мин.), химический состав и давление газа в ростовой камере. Изменять многие параметры можно используя либо пульт управления ростовой установкой, либо программу на встроенном компьютере. Используя программу TeamViewer, можно управлять процессом роста кристалла по сети Интернет.

### 2.2. Основные этапы синтеза кристалла

Процесс синтеза кристалла можно поделить на три этапа (рис. 2.2): твердофазный синтез соединения, формирование керамической заготовки и рост кристалла. Последовательно опишем каждый из этапов, заостряя внимание на важных нюансах.



Рис. 2.2. Основные этапы синтеза кристалла.

35

#### 2.2.1. Твердофазный синтез

Твердофазный синтез начинается с того, что исходные реагенты выдерживаются в муфельной печи при температуре 250°С, чтобы удалить адсорбировавшуюся влагу. Далее реагенты смешиваются в стехиометрическом соотношении и перетираются в агатовой ступке в течение нескольких часов, чтобы получилась однородная смесь. Если известно, что одна из компонент испаряется быстрее во время синтеза или во время роста, эту компоненту могут добавить с избытком для компенсации потерь. Смесь реагентов в корундовом тигле помещают в муфельную печь и нагревают до температуры, достаточной для запуска химической реакции, при этой температуре тигель находится в течение 10-20 часов. После этого тигель извлекают, повторно перемалывают порошок и проводят анализ методом порошковой рентгеновской дифракции. Если в смеси остались следы исходных реагентов, ее повторно перетирают в агатовой ступке и выдерживают при высокой температуре. Этот этап синтеза можно повторять до тех пор, пока не получится монофазный порошок.

#### 2.2.2. Заготовка для роста кристалла

Изготовление керамической заготовки начинается с засыпания синтезированного порошка в резиновую форму (латексный шарик для моделирования). Затем форма помещается в толстостенный стальной цилиндр, заполненный водой. Вдвигая поршень в цилиндр с помощью гидравлического пресса, порошок спрессовывается гидростатическим давлением. Используемый нами пресс позволяет создавать в камере с заготовкой гидростатическое давление *P* ≤ 570 атм. После спрессовывания форма достается из цилиндра, и латекс аккуратно разрезается, чтобы извлечь получившийся стержень. Если материал остается хрупким после спрессовывания, тогда для изготовления стержня можно использовать стехиометрическую смесь реагентов, а твердофазный синтез провести на стадии обжига заготовки. Также можно использовать дополнительный связую-


Рис. 2.3. Заготовка для роста кристалла Na<sub>0.8</sub>CoO<sub>2</sub>. Длина заготовки около 13 см.

щий агент — разбавленный органический клей, который сгорит при последующем обжиге заготовки. Стандартная заготовка для роста представляет собой цилиндр диаметром 5-7 мм и длиной 10-15 см (рис. 2.3), масса заготовки около 15-20 г.

Вблизи конца заготовки перпендикулярно ее оси высверливается отверстие диаметром 1 мм, для того чтобы вставить проволочную петлю, за которую стержень можно будет подвесить в ростовой установке.

После спрессовывания в заготовке могут оставаться поры, которые могут отрицательно повлиять на рост кристалла. Например, они могут привести к появлению пузырей газа в зоне расплава, могут остаться в качестве мелких включений в кристалле или разорвать зону расплава, объединившись в один большой пузырь и лопнув. Также расплав может втягиваться в поры, за счет капиллярного эффекта, что может приводить к уменьшению количества расплава и разрыву зоны расплава. Поэтому, для уменьшения пор в заготовке и увеличения ее плотности, производится обжиг заготовки. Температуру обжига выбирают близкой к температуре плавления. Чтобы исключить соприкосновение заготовки со стенками печи, во время обжига используют вертикальную печь.

### 2.2.3. Рост кристалла

Получившийся керамический стержень разделяется на две части. Бо́льшая часть подвешивается за крюк верхнего держателя — при подвешивании заготовка должна висеть вертикально, так как во время роста кристалла заготовка будет вращаться, и при вращении, чтобы создать условия для стабильного роста кристалла, отклонения от вертикальной оси должны быть минимальны.

Вторая часть заготовки крепится к нижнему держателю образца установки для роста (рис. 2.1 (б)). Если уже есть выращенный кристалл, то его можно использовать в качестве «затравки» и закрепить на держателе образца снизу. Затравочный кристалл может ускорить выход роста на стадию, когда в кристалле остается только один монокристаллический домен.

Далее будут описаны ключевые параметры, влияющие на рост кристалла.

### Скорость роста кристалла

Скорость роста - это один из самых важных параметров. Он определяется скоростью перемещения зоны расплава, которая зависит от скорости движения блока с лампами и зеркалами. Для метода оптической зонной плавки чаще всего встречаются значения скорости движения 1 — 10 мм/час. При выборе оптимальной скорости нужно учитывать тип плавления: если состав расплава совпадает с составом кристаллизуемой фазы, такое плавление называется конгруэнтным, если же составы отличны, плавление называется инконгруэнтным. В случае инконгруэнтного плавления может потребоваться скорость роста ниже 1 мм/час, так как в этом случае необходимые компоненты должны успевать диффундировать из раствора к зонам кристаллизации. Однако малая скорость роста противопоказана, если в расплаве может нарушится стехиометрия соединения, например, из-за активного испарения одной из компонент.

В большинстве случаев уменьшение скорости роста способствует увеличению размеров кристаллов и уменьшает вероятность появления трещин. Также, регулируя скорость роста, можно повлиять на форму фронта кристаллизации. Это важно, так как для уменьшения содержания дефектов в выращенном кристалле предпочтителен плоский фронт кристаллизации.

Выбор скорости роста зависит от стабильности роста, диаметра кристалла, кривизны фронта кристаллизации и возможности формирования: вторичных фаз и включений, трещин, областей с немного разупорядоченными направле-

38

ниями кристаллографических осей при переходе от одной точки кристалла к другой (low grain boundaries), двойников и пузырей.

Согласно работам [58, 59], скорость роста может влиять по-разному на качество кристалла. Так, в случае появления двойников и малоугловых зерен для некоторых соединений предпочтительно увеличение, а для некоторых снижение скорости роста. Иногда снижение скорости роста повышает стабильность зоны расплава, иногда понижает. Поэтому сложно дать общий рецепт выбора скорости роста: как правило, скорость роста кристалла подбирается для каждого нового соединения непосредственно во время эксперимента.

### Скорость вращения заготовки для роста и кристалла

В процессе роста можно вращать верхний и нижний стержень ростовой установки в одном или в противоположных направлениях. Вращение стержней обеспечивает равномерность нагрева керамической заготовки. Также при вращении стержней в противоположных направлениях создаются условия для перемешивания жидкости [58, 59]. Вращением можно влиять на стехиометрическую однородность расплава и однородность распределения температуры в нём. Вращение также оказывает влияние на форму (радиус кривизны) фронта кристаллизации [58].

### Температура расплава и градиент температур

Температура зоны расплава зависит от мощности излучения ламп, коэффициента поглощения оптического излучения расплавом, от скорости теплоотдачи через керамическую заготовку и окружающую атмосферу [58]. Из-за множества влияющих факторов сложно однозначно связать температуру и мощность излучения ламп. Зачастую этого и не требуется, так как можно наблюдать за процессом плавления с помощью видеокамеры. Среди синтезированных в лаборатории кристаллов наибольшей температурой плавления обладало соединение SrY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с T<sub>п</sub>=2140°C [61]. Во время роста этого соединения использовались 4 галогенные лампы мощностью по 1 кВт каждая, при этом электрическое на-пряжение, подаваемое на лампы, было примерно равно 80 % от максимального значения.

В начале роста лампы медленно разогреваются со скоростью примерно 1 %/мин от максимального значения напряжения, подаваемого на галогенные лампы. Разогрев ламп продолжается, пока не появятся признаки плавления заготовки для роста. При этом мощность ламп не должна сильно превышать мощность, при которой произошло плавление, так как это приводит к увеличению размера зоны расплава, уменьшению поверхностного натяжения и вязкости жидкости, что может привести к нестабильному росту кристалла. Поэтому при появлении первых признаков плавления желательно приостановить повышение напряжения, подаваемого на лампы, и дальше постепенно увеличивать электрическое напряжение, выжидая каждый раз некоторое время, чтобы дать системе прийти в тепловое равновесие.

Для метода оптической зонной плавки характерен высокий температурный градиент. Он является преимуществом этого метода при росте соединений, для которых желаемая фаза кристаллизуется в узкой области концентраций на фазовой диаграмме. Также высокий температурный градиент может уменьшить размер зоны расплава, а значит повысить стабильность роста кристалла. Для увеличения температурного градиента можно использовать дополнительный экран из отражающей алюминиевой фольги, обмотанной вокруг кварцевой колбы, который будет отсекать часть излучения ламп. Повышение давления газа в кварцевой колбе также приводит к увеличению температурного градиента [62].

Для соединений, обладающих высоким температурным коэффициентом расширения, резкий перепад температуры может приводить к появлению трещин в кристалле. Также высокий температурный градиент может привести к появлению дефектов и внутренних механических напряжений в кристалле. Наличие фазовых (структурных) переходов при температурах, близких к температуре плавления, может быть причиной разрушения выращенного кристалла. В этом случае для уменьшения градиента можно немного расфокусировать лампы, чтобы увеличить размеры светового пятна в зоне расплава.

#### Состав и давление газа в ростовой камере

Ростовая установка оборудована системой газового контроля, которая дает возможность контролировать состав и давление газа в кварцевой колбе, где растет кристалл. Для этого создается поток газа, направленный снизу вверх. Кристаллы можно растить в потоке атмосферного воздуха, кислорода, аргона или в потоке смеси этих газов. Оксиды чаще всего растят в потоке кислорода или смеси кислород-аргон. Соединения, не содержащие кислород в своем составе, растят в потоке аргона.

В работе [62] было показано, что увеличением давления газа в кварцевой колбе можно уменьшить испарение компонент расплава и сохранить стехиометрию соединения. Испарение уменьшается благодаря медленной диффузии испарившегося вещества через газ, в результате чего около поверхности образца возникает слой с высоким содержанием испарившихся компонент. В работе [62] также было показано, что есть предельное значение давления, равное примерно 10 атм, превышение которого не изменяет коэффициент диффузии значительно. Стоит учесть, что из-за большой разницы температур между стенками кварцевой колбы и расплавом возможно возникновение конвекционных потоков, которые будут приводить к перемешиванию слоев газа в колбе. В случае ростовой установки, которая использовалась при росте кристаллов в данной диссертационной работе, давление газа в кварцевой колбе можно изменять в диапазоне от 0 до 10 атмосфер.

Увеличение давления газа приводит к увеличению теплообмена между образцом и стенками колбы, поэтому при увеличении давления часто приходится увеличивать мощность излучения ламп. Кроме того, давление газа может влиять на формирование пузырей в расплаве, появление сторонних фаз и различных включений. Увеличение давления часто подавляет появление вторичных фаз и включений на поверхности [60].

Несмотря на положительный эффект от увеличения давления, в опубликованных работах по росту новых соединений редко проводится систематический анализ того, каким образом увеличение давления повлияло на качество выращенного кристалла.

# Прочие особенности роста кристаллов методом бестигельной зонной плавки

В процессе роста излучение ламп фокусируется на небольшой области заготовки, создавая зону расплава высотой 5-10 мм. Капля расплава оказывается растянута между кристаллом и керамической заготовкой. Таким образом, раскаленный расплав контактирует только с родственным соединением и не касается стенок тигля, как, например, в росте кристаллов методом Чохральского. Это является одним из преимуществ метода оптической зонной плавки [58].

Могут возникнуть трудности при применении метода оптической зонной плавки для роста материалов с высоким давлением насыщенных паров в жидком состоянии, в этом случае из-за испарения одной из компонент может нарушиться стехиометрия. Проблемой может быть низкое поверхностное натяжение или высокая вязкость расплава, так как в этом случае это может привести к нестабильности зоны расплава. Также в литературе отмечается сложность роста соединений, обладающих большой плотностью, как, например, GdTiO<sub>3</sub>, так как тяжелая капля в зоне расплава склонна к стеканию под действием силы тяжести [63].

### 2.3. Синтез кристаллов натриевых кобальтатов $Na_x CoO_2$

Для синтеза кристаллов натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  использовались различные методы. Синтез из расплава [64, 65] и метод электрокристаллизации [66] позволяют получить кристаллы с характерными размерами около 5 ×  $5 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>. Метод бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом позволяет получить кристаллы натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  бо́льших размеров [67–75].

В работе [69] описан процесс плавления соединения Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. Плавление происходит в два этапа: сначала при температуре  $T_1 = 1035(5)$ °C образуется расплав с повышенным содержанием натрия, содержащий твердую фазу с избытком кобальта, далее при нагреве образца до  $T_2 = 1092(5)$ °C расплав становится однородным. Такой тип плавления называется инконгруэнтным.

Согласно литературным данным, основными трудностями, с которыми сталкивались при синтезе кристаллов натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$ , являются: инконгруэнтное плавление соединения  $Na_xCoO_2$  [69, 70, 74], испарение натрия в процессе синтеза соединения  $Na_xCoO_2$  в поликристаллическом виде [76] и во время роста кристалла [67], образование примесей оксидов кобальта CoO и  $Co_2O_3$  в процессе роста [67, 77], образование нескольких доменов в выращенном кристалле [77].

# 2.3.1. Твердофазный синтез натриевых кобальтатов Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub> в поликристаллическом виде

В качестве исходных реагентов для синтеза Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub> использовались порошки Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99,95%, Alfa Aesar) и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (99,7%, Alfa Aesar), из которых была приготовлена стехиометрическая смесь. Скорость испарения натрия превышает скорость испарения кобальта [76], поэтому для компенсации потерь натрия в процессе синтеза и роста кристалла масса Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> бралась с 3 % избытком. Перед взвешиванием порошки сушились в муфельной печи при температуре 250°C



Рис. 2.4. Дифрактограмма синтезированного Na<sub>0.8</sub>CoO<sub>2</sub>, приведены индексы (hkl) рефлексов, соответствующих пространственной группе симметрий P6<sub>3</sub>/mmc.

в течение четырех часов. Стехиометрическая смесь тщательно перетиралась и перемешивалась в агатовой ступке в течение двух часов. Для сокращения потерь натрия на этапе синтеза, вызванных его испарением, образцы помещались в печь, предварительно прогретую до 800°С [76]. Синтез поликристаллического соединения  $Na_x CoO_2$  проходил в три этапа при температуре 860°С в атмосферном воздухе. Суммарное время нахождения образца в печи составило 40 часов. Перед каждой последующей стадией синтеза производилось перетирание образца в агатовой ступке до получения однородной массы в течение 1,5 часов. Натриевые кобальтаты  $Na_x CoO_2$  реагируют с водой, содержащейся в атмосферном воздухе [13], поэтому перетирание производилось в перчаточной камере, заполненной аргоном.

Синтезированные поликристаллические образцы исследовались методом порошковой дифрактометрии. Для этого использовался рентгеновский дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker, оборудованный источником рентгеновских лучей с медным антикатодом. На рис. 2.4 приведена дифрактограмма одного из синтезированных образцов. На дифрактограмме нет рефлексов, характерных для Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, поэтому можно заключить, что все исходные компоненты прореагировали. Рефлексы на дифрактограмме описываются пространственной группой симметрий P6<sub>3</sub>/mmc, характерной для натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с кристаллической структурой типа P2 (см. раздел 1.1.1).

### 2.3.2. Рост кристаллов натриевых кобальтатов $Na_x CoO_2$

Синтезированное поликристаллическое соединение  $Na_{0,8}CoO_2$  было использовано для создания керамической заготовки для роста монокристаллов. Заготовка спрессовывалась гидростатически при давлении 550 атм и обжигалась в вертикальной печи при температуре 1000°C в течение двух часов. Температура обжига была выбрана достаточно близкой к температуре плавления  $T_{\rm n}$ соединения  $Na_xCoO_2$ , так как требовалось уменьшить размер пор и увеличить плотность заготовки для роста, уменьшив её объем.

После обжига заготовка крепилась к верхнему стержню ростовой камеры (рис. 2.1 (б)). Чтобы вырастить первый кристалл, на нижний стержень также крепилась поликристаллическая заготовка, а все последующие кристаллы выращивались с использованием ориентированного кристалла в качестве затравки, который был получен во время предыдущей попытки роста. Всего было выращено 18 кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия  $x \approx 0, 8$ . Фотографии некоторых из них приведены на рис. 2.5. Можно обратить внимание, что постепенный переход к всё более стабильным условиям роста позволил получить кристаллы цилиндрической формы с постоянным диаметром и без следов стекания расплава.

Для нагрева использовались 4 галогенные лампы мощностью 400 Вт. Ниже приведены условия роста, которые оказались оптимальными для соединения  $Na_x CoO_2$  с содержанием натрия  $x \approx 0, 8$ :

- Атмосфера: кислород, P = 6 атм;
- Скорость потока кислорода: 50 мл/мин;
- Скорость роста: 2-4 мм/час;



Рис. 2.5. Фотографии некоторых из выращенных кристаллов Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub>. Кристаллографическая ось *с* направлена перпендикулярно оси роста.

• Скорость вращения верхнего и нижнего стержней: 30 об/мин. Стержни вращались в противоположных направлениях.

После завершения роста кристалл извлекался из ростовой установки, фотографировался на фоне миллиметровой бумаги и помещался в камеру, заполненную аргоном. Это было необходимо, чтобы исключить взаимодействие поверхности кристалла с парами воды, которые присутствуют в атмосферном воздухе. Такой способ хранения позволил хранить выращенные кристаллы без потери их свойств в течение года.

Одним из альтернативных способов хранения было погружение кристаллов в жидкий азот. Недостаток этого метода проявлялся при извлечении кристалла из азота: на кристалле конденсировалась влага, что ускоряло его порчу. Поэтому мы отказались от этого метода хранения образцов.

### 2.4. Аттестация выращенных кристаллов

Чтобы охарактеризовать выращенные кристаллы натриевых кобальтатов  $Na_{0,8}CoO_2$ , применялись различные методы: исследование кристалла с помощью оптического микроскопа в поляризованном свете, рентгеновская дифракция перемолотого кристалла, рентгеновская дифракция скола кристалла вдоль плоскости *ab* и измерение температурной зависимости намагниченности выращенного кристалла.

### 2.4.1. Исследование кристалла в поляризованном свете

Для исследования кристалла в поляризованном свете из выращенного кристалла вырезался диск толщиной в 4-7 мм, который полировался алмазной пастой. При полировке мы последовательно переходили от пасты с крупным размером зерен (20 мкм) к пасте с ме́ньшим размером зерен (1 мкм). В результате полировки поверхность среза становилась зеркально гладкой.



Рис. 2.6. а) Фотография полированного среза кристалла Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub>, сделанная в поляризованном свете с помощью оптического микроскопа. б) Скол выращенного кристалла Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub> вдоль плоскости *ab*.

На рис. 2.6 (а) представлена фотография полированного среза одного из выращенных кристаллов, сделанная в поляризованном свете с помощью оптического микроскопа. Так как весь срез кристалла не помещался в поле зрения микроскопа, фотография была получена соединением четырех фотографий ме́ньшего размера. Оттенки этих фотографий немного отличались, поэтому на итоговой фотографии (рис. 2.6 (а)) можно заметить вертикальную и горизонтальную границу, проходящую около центра изображения.

На фотографии, сделанной в поляризованном свете, области с различными оттенками цвета соответствует доменам с различной ориентацией кристаллографических осей. На рис. 2.6 (а) срез выращенного кристалла состоит из трех крупных областей, которые отличаются оттенками цветов. Следовательно, срез выращенного кристалла содержит три крупных домена.

Далее из выращенного кристалла, используя острое лезвие, откалывалась монодоменная область. Это было возможно, так как благодаря слоистой кристаллической структуре кристалл натриевых кобальтатов легко расслаивается вдоль плоскости *ab* (см. рис. 1.2). Кристаллографическая ось *c* направлена перпендикулярно поверхности скола. Фотография одного из монодоменных сколов кристалла приведена на рис. 2.6 (б), зеркально гладкая поверхность скола является показателем качества выращенного кристалла.

48

### 2.4.2. Исследование выращенных кристаллов методом рентгеновской дифракции

Основным методом характеризации синтезированных кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> был метод рентгеновской дифракции. Для съемки дифрактограмм использовался рентгеновский дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker. Для проведения исследований кристалл крепился на столике дифрактометра таким образом, чтобы кристаллографическая ось *с* была перпендикулярна поверхности столика. В качестве источника рентгеновских лучей в дифрактометре используется рентгеновская трубка с медным анодом. В спектре излучения источника две линии: линия Cu K $\alpha_1$ , характеризующаяся длиной волны излучения  $\lambda_1 = 1,5406$  Å, и линия Cu K $\alpha_2$ , характеризующаяся длиной волны излучения  $\lambda_2$ =1,5444 Å, соотношение интенсивностей линий I<sub>1</sub>/I<sub>2</sub> = 2 [78]. Каждая линия создает свою дифракционную картину, поэтому в области больших углов можно увидеть, что каждый рефлекс обладает структурой: состоит из двух линий, соотношение интенсивностей в максимумах которых I<sub>1</sub>/I<sub>2</sub> = 2.

Рентгеновские дифрактограммы кристалла Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub> и поликристаллического соединения Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub> приведены на рис. 2.7. На дифрактограмме кристалла Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub> видны только рефлексы с индексами Миллера (002), (004), (006), (008). Рефлекс (006) на рис. 2.7 обозначен знаком (\*), его интенсивность мала, поэтому этого рефлекса нет на дифрактограмме поликристаллического соединения Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub>. Амплитуда наиболее интенсивного рефлекса (002) кристалла примерно в 18 раз больше интенсивности того же рефлекса поликристаллического образца, при этом время накопления при исследовании кристалла было в 25 раз меньше (t = 0.1 с для кристалла и t = 2.5 с для поликристаллического образца).

На рис. 2.8 приведен участок дифрактограммы выращенного кристалла натриевых кобальтатов Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub>, содержащий рефлекс (008). Рефлекс (008) состоит из двух рефлексов, появившихся из-за линий Kα<sub>1</sub> и Kα<sub>2</sub> в спектре из-



Рис. 2.7. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного поликристаллического соединения Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub> (красная линия) и выращенного кристалла (синяя линия). Знаком (\*) обозначен рефлекс с индексом Миллера (006).

лучения источника рентгеновских лучей. Рефлексы, вызванные одной линией в спектре излучения, уширены, и также содержат в себе два рефлекса.

Используем условие Вульфа — Брэгга [79] для расчета межплоскостного расстояния *d* по значению угла  $\Theta$  рефлекса (008):

$$d = \frac{\lambda}{2sin\Theta},\tag{2.1}$$

где  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения. Так как был выбран рефлекс (008), чтобы получить постоянную элементарной ячейки *c*, межплоскостное расстояние *d* нужно умножить на 8 [79]. Согласно работе [8, 11] в диапазоне содержания натрия 0, 5  $\leq x < 0, 8$  параметр кристаллической решетки *c* линейно зависит от содержание натрия (см. раздел 1.1.2), эта зависимость была использована (рис. 1.3) для определения содержания натрия в синтезированных кристаллах. Оказалось, что выращенный кристалл содержит две фазы с немного отличным содержанием натрия: x = 0,77 и x = 0,78. Фаза натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0,78 упоминалась ранее в работе [11], она характеризуется фазовым переходом в магнитноупорядоченное состояние при T = 9 K [11], структура упорядочения натрия для этой фазы неизвестна.



Рис. 2.8. Рентгеновская дифрактограмма скола выращенного кристалла Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub>. Приведена область углов 2 $\Theta$ , где находится рефлекс (008). Рефлексы (008), относящиеся к фазе натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0,77, отмечены синими вертикальными линиями, рефлексы (008), относящиеся к фазе с x = 0,78, отмечены красными вертикальными линиями.

По результатам рентгеновской дифракции, все выращенные кристаллы содержали следы фаз натриевых кобальтатов  $Na_x CoO_2$  с содержанием натрия x = 0,77 и 0,78 [A1]. Получить монофазные образцы, состоящие только из фазы с x = 0,77, удалось с помощью электрохимического метода, описанного в следующей главе.

Метод рентгеновской дифракции позволил определить содержание натрия в синтезированных кристаллах  $Na_xCoO_2$  и определить их фазовый состав. В отличие от рентгеновской дифракции, аналитические методы, определяющие содержание химических элементов в образце, не обнаружат фазы с различным содержанием натрия, а будут давать усредненное значение x для всего образца. Также мы убедились, что образцы, монофазные по результатам рентгеновской дифракции, монофазны и по результатам исследования их методом ядерного магнитного резонанса [A1].



Рис. 2.9. Температурная зависимость магнитной восприимчивости выращенного кристалла Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub>. Магнитное поле перпендикулярно кристаллографической оси *с* кристалла.

## 2.4.3. Магнитные свойства выращенных кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>0.8</sub>CoO<sub>2</sub>

Для проведения измерений намагниченности была использована установка PPMS-9 фирмы Quantum Design, оборудованная вибрационным магнетометром. Температурная зависимость магнитной восприимчивости одного из выращенных кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub> приведена на рис. 2.9. На температурной зависимости хорошо заметен фазовый переход при  $T_N = 22$  K, характерный для фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> [28] — см. параграф 1.2, что подтверждает содержание натрия, определенное по положению рефлекса (008) на рентгеновской дифрактограмме (рис. 2.8).

Согласно литературным данным [67] в процессе роста из-за испарения натрия в расплаве может образоваться избыток кобальта, в этом случае в выращенном кристалле могут появиться примеси оксида кобальта CoO или Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обе примеси при низких температурах переходят в антиферромагнитное состояние [67]: температура фазового перехода для CoO равна T = 290 K, а для  $Co_2O_3 - T = 35$  К [67]. На температурной зависимости намагниченности синтезированного кристалла  $Na_{0,8}CoO_2$ , приведенной на рис. 2.9, нет особенностей при T = 35 К и T = 290 К, что говорит об отсутствии примесей CoO и  $Co_2O_3$ .

# 2.5. Рост кристаллов натриевых кобальтатов $Na_x CoO_2$ с содержанием натрия, отличном от x = 0.8

В ходе работы были предприняты попытки вырастить кристаллы натриевых кобальтатов из заготовок с содержанием натрия, отличном от x = 0, 8. Так, при использовании заготовки Na<sub>0,9</sub>CoO<sub>2</sub> был получен кристалл Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия  $x \approx 0, 77$ . Кристалл также содержал фазу Na<sub>0,78</sub>CoO<sub>2</sub>. При осмотре кварцевой колбы, после роста кристалла, на ее стенках был обнаружен белый налет, который состоял из гидроксида натрия. Следовательно, в процессе роста содержание натрия в выращенном кристалле стало меньше, чем в заготовке для роста, из-за испарения натрия. В одной из попыток роста кристалла была использована заготовка с содержанием натрия Na<sub>0,67</sub>CoO<sub>2</sub>. В выращенном кристалле Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> содержание натрия было  $x \approx 0,77$  и содержались примеси оксида кобальта. Вырастить кристалл натриевых кобальтатов из заготовки Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> не удалось, так как заготовка начала активно испаряться уже на этапе плавления.

Таким образом, методом оптической зонной плавки не удалось вырастить кристаллы натриевых кобальтатов с содержанием натрия, отличном от x = 0, 8, поэтому для получения кристаллов стабильных фаз натриевых кобальтатов с содержанием натрия  $0, 5 \le x \le 0, 77$  использовался электрохимический метод, описанный в следующей главе.

### Глава З

## Электрохимический способ получения кристаллов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия 0,45<x<0,8

В предыдущей главе был описан синтез кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия  $x \approx 0,8$  методом оптической зонной плавки. Кристаллы с меньшим содержанием натрия синтезировать данным методом не удалось. Поэтому для получения кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия  $0,5 \leq x < 0,8$  нами использовался электрохимический метод.

В этой главе для краткости при использовании термина «напряжение» будет подразумеваться термин «электрическое напряжение», а при использовании термина «потенциал», будет подразумеваться термин «электрический потенциал».

# 3.1. Способы изменения содержания натрия в кристаллах натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>

Для изменения содержания натрия в кристаллах натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> можно использовать химический метод. Например, в работах [1, 72, 80] для этого используется раствор брома в ацетонитриле Br<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN. Недостатком химического метода является большая длительность процесса и сложность контроля содержания натрия — в эксперименте приходится эмпирически подбирать концентрацию раствора и время реакции. Также использование токсичных реагентов создает дополнительные сложности.

Электрохимический метод является хорошей альтернативой. Этот метод

применялся в работах [13, 68, 70] и позволил получить кристаллы натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  с содержанием натрия в диапазоне 0,  $25 \leq x \leq 0, 84$ . Преимущество метода заключается в возможности контроля содержания натрия непосредственно во время эксперимента посредством измерения напряжения на электрохимической ячейке. Также в электрохимическом методе используются менее опасные реагенты. Например, в работах [68, 70] в качестве электролита использовали водный раствор гидроксида натрия NaOH, а в работе [13] раствор перхлората натрия NaClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.1.1. Электрохимическое исследование натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>

Отправной точкой послужило электрохимическое исследование натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия 0, 5 < x < 0, 9, проведенное на поликристаллических образцах [10]. В работе использовалась двухэлектродная электрохимическая ячейка, в которой один из электродов был изготовлен из поликристаллического образца натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, смешанного с графитом, а второй электрод — из металлического натрия. В качестве электролита использовался раствор перхлората натрия NaClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>.

Авторы работы [10] электрохимическим способом изменяли содержание натрия в исследуемом образце и одновременно измеряли дифракцию рентгеновских лучей на том же образце. Это позволило им проследить за тем, как в зависимости от содержания натрия меняются параметры кристаллической решетки образца натриевых кобальтатов и напряжение на электрохимической ячейке — см. рис. 3.1.

В левой части рис. 3.1 показаны участки дифрактограмм, содержащие рефлекс (008), при различном содержании натрия в исследуемом образце. Можно выделить три характерных поведения этой зависимости. Вблизи  $x \approx 0,67, 0,75,$ 0,78 наблюдается резкое изменение положения рефлекса (008). Между этими



Рис. 3.1. Результаты электрохимического исследования поликристаллических образцов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> [10]. Слева — набор дифрактограмм, полученных в процессе изменения содержания натрия в электроде из поликристаллического образца Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, смешанного с графитом. Приведен участок дифрактограммы, содержащий рефлекс (008). Справа — зависимость содержания натрия в Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> от напряжения на электрохимической ячейке.

значениями присутствуют области, где положение рефлекса меняется плавно. Кроме этого, в районе  $x \approx 0,70$  и  $x \approx 0,85$  наблюдается сдвоенный рефлекс.

В правой части рис. 3.1 показана зависимость напряжения на электрохимической ячейке от концентрации натрия в том же образце. Видно, что резкое изменение положения рефлекса соответствует большому изменению напряжения на электродах, а при плавном изменении положения рефлекса напряжение меняется также плавно. Авторы работы [10] объясняют это тем, что в образце происходит формирование новой фазы натриевых кобальтатов: во время изменения содержания натрия образец  $Na_xCoO_2$  последовательно проходит через несколько различных фаз, обладающих различными структурными свойствами.

На участках, где напряжение меняется плавно, образец натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  ведет себя как твердый раствор — в нем сохраняется упорядочение натрия, но при этом возникают вакансии. Как только содержание натрия изменится настолько, что энергетически выгодно будет другое упорядочение натрия, произойдет формирование новой фазы.

Области в районе содержания натрия  $x \approx 0.70$  и  $x \approx 0.85$ , где на дифрактограмме одновременно присутствуют две группы рефлексов, а напряжение меняется слабо, соответствуют участку фазовой диаграммы, где сосуществуют две стабильные фазы с различным содержанием натрия. При изменении содержания натрия меняется соотношение интенсивностей рефлексов, а положение рефлексов не меняется, что указывает на изменение соотношения концентраций фаз в кристалле.

Таким образом, авторы показали, что в области концентраций натрия 0, 5 < x < 0, 9 наблюдаются стабильные фазы Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0,5, 0,67, 0,77. Каждая стабильная фаза натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> характеризуется определенным напряжением на электрохимической ячейке. Для оценки стабильности фаз можно использовать величину изменения напряжения: для x = 0,5 изменение напряжения  $\Delta U = 0,4$  B, для  $x = 0,67 - \Delta U =$ 

0, 25 В, для  $x = 0,77 - \Delta U = 0,1$  В. Было показано, что фаза с содержанием натрия x = 0,72 менее стабильна, и при ее формировании не возникает большого изменения напряжения, что интерпретируется авторами работы как твердый раствор. В области концентраций с x = 0,67 - 0,71 наблюдается сдвоенный пик, что говорит о существовании еще одной стабильной фазы с содержанием натрия x = 0,71, но из-за малой величины скачка напряжения эту фазу достаточно сложно получить в чистом виде.

### 3.1.2. Разность потенциалов электродов электрохимической ячейки

Рассмотрим двухэлектродную электрохимическую ячейку, в которой один из электродов изготовлен из кристалла натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$ , а второй электрод сделан из металлического натрия. Для такой ячейки в литературе используется обозначение  $Na/Na^+/Na_xCoO_2$ . Потенциал электрода зависит от химических потенциалов ионов натрия  $Na^+$  и электронов в материале, из которого изготовлен электрод [81]:

$$\mu_{\rm Na} = \mu_{\rm Na^+} + \mu_{\rm e}. \tag{3.1}$$

Химический потенциал ионов натрия Na<sup>+</sup> в электроде зависит от молярной концентрации ионов натрия в кристалле *n* и температуры *T* [81]:

$$\mu_{\rm Na} = \mu_{\rm Na^+}^0 + k_{\rm B}T \cdot \ln(n), \qquad (3.2)$$

где  $k_{\rm B}$  — постоянная Больцмана. Изменение химического потенциала ионов натрия Na<sup>+</sup> при протекании тока через электрохимическую ячейку можно представить в следующем виде:

$$\Delta \mu_{\mathrm{Na}^{+}} = k_{\mathrm{B}}T \cdot \mathrm{ln}\frac{n_{\mathrm{f}}}{n_{\mathrm{i}}},\tag{3.3}$$

где  $n_{\rm f}$  — конечная концентрация ионов натрия,  $n_{\rm i}$  — начальная концентрация. Так как концентрация ионов натрия в электроде из металлического натрия и в электроде из кристалла натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> меняется незначительно, изменением величины химического потенциала ионов натрия можно пренебречь [81].

Химический потенциал электронов  $\mu_e$  в электродах связан с положением границы между заполненными и незаполненными электронными состояниями в зоне проводимости — уровнем Ферми. Если в процессе протекания тока через электрохимическую ячейку концентрация электронов в электроде меняется, то меняется и положение уровня Ферми, что приведет к изменению химического потенциала электронов.

В электроде из металлического натрия при протекании тока через электрохимическую ячейку концентрация носителей не меняется, а значит изменением химического потенциала электронов можно пренебречь. Концентрация электронов в электроде из кристалла натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, напротив, меняется, так как каждый уход иона натрия в электролит сопровождается уходом электрона из кристалла во внешнюю электрическую цепь. В результате электронов в кристалле натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> становится меньше, а значит уровень Ферми смещается вниз, и химический потенциал изменяется. Согласно оценке, проведенной в работе [81], при изменении содержания натрия в кристалле натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> в диапазоне 0,  $3 \le x \le 1$  величина смещения уровня Ферми может достигать 1 эВ. Причиной этому является маленькая плотность состояний вблизи уровня Ферми натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> [35].

Также в фазах натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  при определенных значениях содержания натрия x происходит упорядочение ионов натрия в плоскостях между слоями  $CoO_2$  (рис. 1.5). Возникает дальний порядок, который увеличивает размеры элементарной ячейки и уменьшает размеры зоны Бриллюэна. Это может привести к перестройке энергетических зон и скачкообразному изменению положения уровня Ферми. Таким образом, изменение разности потенциалов электродов электрохимической ячейки  $Na/Na^+/Na_xCoO_2$  вызва-



Рис. 3.2. а) Схема эксперимента по изменению содержания натрия в кристаллах натриевых кобальтатов электрохимическим способом. Кристалл натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> закреплен на рабочем электроде трёхэлектродной электрохимической ячейки. РЭ – рабочий электрод, ВЭ – вспомогательный электрод, ИЭ – измерительный электрод, К – ключ. б) Фотография одной из электрохимических ячеек, применявшихся в данной работе. На электроде закреплен кристалл натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>.

но в основном изменением химического потенциала электронов в электроде из Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>.

### 3.2. Экспериментальное оборудование

### 3.2.1. Электрохимическая ячейка

Схема эксперимента по изменению содержания натрия в кристаллах натриевых кобальтатов электрохимическим способом представлена на рис. 3.2 (а). В эксперименте использовалась трехэлектродная электрохимическая ячейка [82], заполненная 1 М раствором перхлората натрия NaClO<sub>4</sub> (98%, Alfa Aesar) в пропиленкарбонате C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (99%, Alfa Aesar). К рабочему электроду ячейки (РЭ) крепился кристалл натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с примерными размерами  $5, 0 \times 5, 0 \times 0, 5$  мм.

При погружении кристалла в раствор электролита происходит взаимодействие между ионами на поверхности кристалла и молекулами растворителя.

60

Ионы натрия Na<sup>+</sup> покидают кристалл и переходят в раствор. Потенциал РЭ уменьшается, что приводит к уменьшению скорости перехода ионов Na<sup>+</sup> из кристалла. Параллельно идет процесс, при котором часть ионов возвращается обратно из раствора в кристалл. Благодаря ионной проводимости кристалла ионы не собираются на поверхности, а внедряются в кристалл и распределяются по его объему. Процесс внедрения ионов натрия в кристаллическую решетку электрода называется интеркаляцией. Обратный процесс, когда ионы натрия покидают кристаллическую решетку, называется деинтеркаляцией. При определенном потенциале электрода скорости перехода ионов в раствор и обратно выравниваются, наступает динамическое равновесие. Потенциал РЭ, при котором наступает динамическое равновесие, называется равновесным. При подаче напряжения на ВЭ и РЭ возникает электрическое поле, которое смещает положение динамического равновесия, что приводит к изменению содержания натрия в кристалле. Далее будем считать потенциал РЭ равным нулю и отсчитывать напряжение относительно него.

Если приложить напряжения между ВЭ и РЭ, через электрохимическую ячейку начинает течь ток. Протекание тока через ВЭ приводит к изменению концентрации ионов в приграничном к электроду слое и смещает потенциал на ВЭ — это явление называется поляризацией электрода. Из-за поляризации ВЭ для измерения равновесного потенциала кристалла дополнительно используется третий, измерительный электрод (ИЭ). Ток через ИЭ должен быть нулевым, чтобы не возникало эффектов, связанных с поляризацией ИЭ.

Фотография одной из ячеек, использованных в работе, приведена на рис. 3.2 (б). Электрохимическая ячейка была герметично закрыта, чтобы исключить попадание паров воды из атмосферы в раствор электролита.

Прибор, контролирующий напряжение и ток через электрохимическую ячейку, схематично изображенный на рис. 3.2 (а) как источник тока, амперметр и вольтметр, называется потенциостатом-гальваностатом [82] — на рис. 3.3 приведена его блок-схема. Прибор работает в режиме пропорционально-инте-



Рис. 3.3. Блок-схема потенциостата-гальваностата.

грально-дифференцирующего (ПИД) регулятора, входным сигналом которого является значение напряжения  $U_{\rm bx}$ . Разность входного сигнала и сигнала обратной связи используется для корректировки напряжения на ВЭ. В положении ключа К (1) напряжение на ИЭ  $U_{\rm HЭ}$  используется в качестве сигнала обратной связи, и прибор контролирует напряжение на ВЭ таким образом, чтобы напряжение на ИЭ оставалось постоянным — это режим работы потенциостата. В положении ключа К (2) сигналом обратной связи служит напряжение  $U_I$ , пропорциональное значению тока  $I_{\rm PЭ}$  через электрохимическую ячейку. Тогда прибор поддерживает постоянный ток  $I_{\rm PЭ}$  через РЭ электрохимической ячейки: работает в режиме гальваностата.

### 3.2.2. Аналоговый потенциостат-гальваностат

Для проведения электрохимического синтеза кристаллов был разработан и собран аналоговый потенциостат, электрическая схема которого приведена на рис. 3.4. В схеме использовались операционные усилители (ОУ) TL081 и TL082. Благодаря входному каскаду на полевых транзисторах выбранные ОУ обладают малыми входными токами (*I*вх < 400 пА) и малым напряжением смещения



Рис. 3.4. Электрическая схема аналогового потенциостата-гальваностата.

(*U*см < 10 мВ). Синей линией на рис. 3.4 отмечен источник управляющего напряжения *U*<sub>вх</sub>, состоящий из литий-ионной батарейки, потенциометра и повторителя на операционном усилителе. В качестве ключей были использованы перемычки-джамперы (JP). На рис. 3.5 приведена фотография аналогового потенциостата-гальваностата.

#### 3.2.3. Цифровой потенциостат-гальваностат

Аналоговый потенциостат-гальваностат позволяет поддерживать заданное напряжение на ИЭ, что достаточно для синтеза кристаллов с желаемым содержанием натрия, но он не позволяет изменять напряжение на электрохимической ячейке постепенно с малым шагом, медленно приближаясь к целевому значению равновесного напряжения на ИЭ и медленно изменяя содержание натрия в кристалле. Также аналоговый потенциостат не позволяет проследить, как меняется ток через ячейку со временем. Поэтому для синтеза кристаллов натриевых кобальтатов  $Na_x CoO_2$  был разработан и собран цифровой потенциостат-гальва-



Рис. 3.5. Фотография аналогового потенциостата-гальваностата.

ностат, который может контролировать напряжение на трёхэлектродной электрохимической ячейке в непрерывном и в импульсном режимах [A2].

На рис. 3.6 приведена блок-схема цифрового потенциостата-гальваностата. Для управления аппаратной частью прибора используется 32-битный микроконтроллер. Напряжение с выхода 16-битного цифро-аналогового преобразователя (ЦАП) через буферный каскад У1 подается на ВЭ электрохимической ячейки. Напряжение на ВЭ и ИЭ ячейки измеряется 16-битным аналого-цифровым преобразователем (АЦП) относительно РЭ. На входе АЦП стоит буферный каскад У2 с высоким входным сопротивлением (R > 1 ГОм), который необходим для предотвращения поляризации измерительного электрода. Для измерения тока через РЭ используется преобразователь ток-напряжение, сигнал с которого передается на АЦП. Временные зависимости тока и напряжения на электродах записываются на карту памяти формата SD. Обмен данными с компьютером осуществляется по интерфейсу USB.

В цифровом потенциостате-гальваностате используется микроконтроллер TM4C123G фирмы Texas Instruments, основанный на ядре ARM Cortex-M4F и работающий на частоте 80 МГц. Программа для микроконтроллера разработана на языке C в среде Keil uVision [A15]. Для измерения напряжений ис-



Рис. 3.6. Блок-схема цифрового потенциостата-гальваностата.

пользуется одноканальный 16 битный АЦП ADS8519 фирмы Texas Instruments. Сигналы с ВЭ, ИЭ и с преобразователя ток-напряжение подаются на него с помощью коммутирующих ключей. В качестве регулируемого источника напряжения используется ЦАП DAC8581 фирмы Texas Instruments с внешним источником опорного напряжения 4,1 В. Для измерения напряжения между ИЭ и РЭ в цифровом потенциостате-гальваностате используется буферный каскад с единичным коэффициентом усиления, обладающий большим входным сопротивлением. Каскад был собран на основе специализированного одноканального операционного усилителя LMC6081 фирмы Texas Instruments. Входной ток LMC6081 составляет  $I_{\rm Bx} < 0, 1$  нА, что позволяет обеспечить входное сопротивление каскада  $R_{\rm Bx} > 1$  ГОм.

#### Основные характеристики цифрового потенциостата-гальваностата

В режиме работы потенциостата прибор подает на электрохимическую ячейку импульсы постоянного напряжения, амплитуда которых изменяется с малым шагом, что позволяет плавно изменять напряжение на электрохимической ячейке от начального равновесного значения напряжения на электродах ячейки до нового значения, изменяя содержание натрия в образце. В режиме



Рис. 3.7. Фотография разработанного цифрового потенциостата-гальваностата.

работы гальваностата на электрохимическую ячейку подаются импульсы тока, плавно изменяющие содержание натрия в образце.

Выходное напряжение, которое подается на ВЭ и РЭ, можно изменять в диапазоне ±4 В с шагом  $\Delta U = 0,25$  мВ (напряжение отсчитывается относительно РЭ). Напряжение на ВЭ и ИЭ измеряется в диапазоне ±5 В с точностью 0,5 мВ. Преобразователь ток-напряжение обладает двумя рабочими диапазонами: измерение тока в диапазоне ±27 мА с точностью 1 мкА, измерение тока в диапазоне ±1,3 мА точностью 0,1 мкА. Для управления прибором используется пятипозиционный джойстик, информация выводится на графический LCD дисплей с разрешением 128 × 64 точки. Для питания прибора используется стабилизированный биполярный источник питания с выходным напряжением U<sub>вых</sub> = ±7 В. Фотография разработанного прибора представлена на рис. 3.7.

## 3.3. Электрохимический способ получения кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с 0,45<*x*<0,8

### 3.3.1. Импульсная методика изменения содержания натрия

Напряжение на ВЭ трёхэлектродной электрохимической ячейки подается импульсами — см. рис. 3.8. При каждом импульсе через электрохимическую ячейку протекает электрический ток, и содержание натрия на поверхности кристалла изменяется. Длительность и амплитуда импульса напряжения на ИЭ подбираются такими образом, чтобы изменение содержания натрия было мало. После импульса напряжения вспомогательный электрод ячейки отключается на время  $\tau_{\rm p}$ , чтобы содержание натрия в объеме кристалла и на его поверхности выравнялось. В течение этого времени напряжение на ИЭ электрохимической ячейки изменяется, пока не достигнет нового значения равновесного напряжения  $U_{\rm p}$ . Импульсы тока  $I_{\rm PЭ}$  интегрируются по времени для получения величины заряда, протекшего через ячейку, который используется для расчета изменения содержания натрия в кристалле.

Цифровой потенциостат-гальваностат позволяет задать начальное значение напряжения  $U_i$  и конечное значение напряжения  $U_f$ , шаг изменения напряжения  $\Delta U$ , длительность импульса напряжения  $\tau_{\mu}$  и длительность времени ожидания после импульса  $\tau_p$ , которое мы будем называть временем релаксации, так как это время требуется для установления равновесных потенциалов на электродах ячейки. Таким образом, процесс изменения напряжения на ВЭ и, следовательно, процесс изменения содержания натрия можно сделать достаточно медленным, чтобы избежать большого градиента содержания натрия в кристалле и сосуществования сразу нескольких фаз во время электрохимического процесса. Также можно программно задать ограничение максимального напряжения на ВЭ ячейки, так как при больших значениях напряжения возможно разложение электролита.



Рис. 3.8. Зависимость от времени напряжения  $U_{\rm H\Theta}$  на измерительном электроде, напряжения  $U_{\rm B\Theta}$  на вспомагательном электроде электрохимической ячейки и тока  $I_{\rm P\Theta}$  через рабочий электрод электрохимической ячейки. В качестве примера приведен участок последовательности импульсов.  $U_{\rm BX}$  — значение напряжения, которое поддерживается на ИЭ.

### 3.3.2. Градуировка электрохимической ячейки

На первом этапе исследовалось, как напряжение на ИЭ электрохимической ячейки зависит от содержания натрия в исследуемом кристалле. Величина заряда, протекшего через РЭ электрохимической ячейки, была использована для оценки изменения содержания натрия в кристалле в ходе электрохимической обработки. При этом использовались следующие параметры: время импульса  $\tau_{\rm имп} = 2$  мин., время релаксации  $\tau_{\rm p} = 8$  мин., шаг изменения напряжения  $U_{\rm BX} = 2$  мВ.

Когда на РЭ находится кристалл натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия  $x \approx 0.8$ , начальное напряжение U<sub>i</sub>  $\approx 400$  мВ. При уменьшении содержания натрия напряжение на ИЭ уменьшается. Диапазону изменения содержания натрия x от 0.8 до 0.45 соответствует диапазон изменения напряжения  $U_{\rm p}$  от 0.4 до -1.1 В — см рис. 3.9.



Рис. 3.9. Зависимость равновесного значения напряжения  $U_p$  на измерительном электроде (ИЭ) электрохимической ячейки от содержания натрия x в кристалле натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>.  $U_{\rm Bx}$  — значение напряжения, которое поддерживается на ИЭ в момент подачи импульса напряжения на ВЭ и РЭ. Вертикальными линиями отмечены падения напряжения, которые появляются, когда содержание натрия соответствует одной из трех наиболее стабильных фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>.

На зависимости равновесного напряжения на электрохимической ячейке  $U_{\rm p}$  от содержания натрия x наблюдаются области при x = 0,5, 0,67, 0,77, где напряжение резко падает: при содержании натрия x = 0,77 значение среднего напряжения  $U_{\rm H\Im} = -50$  мВ, при содержании натрия  $x = 0,67 - U_{\rm H\Im} = -200$  мВ, и при содержании натрия  $x = 0,5 - U_{\rm H\Im} = -950$  мВ. Эти значения содержания натрия x соответствуют фазам натриевых кобальтатов, характеризующимся упорядочением ионов натрия в плосоксти ab (см. раздел 1.1.4): падение напряжения происходит при формировании и последующем исчезновении соответствующей фазы при изменении содержания натрия в кристалле на РЭ.

Абсолютные значения напряжения отличаются от напряжений, полученных в работе [10], так как в диссертационной работе напряжение измерялось относительно платинового измерительного электрода. Однако модуль разности напряжений, соответствующих фазе x = 0,67 и x = 0,77, равный  $\Delta U = 0,15$  В, и модуль разности напряжений, соответствующих фазе x = 0,5 и x = 0,77, равный  $\Delta U = 0,38$  В, практически совпадают с соответствующими модулями разности напряжений в работе [10].

# 3.4. Электрохимический способ получения фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с 0,45<*x*<0,8

Для получения фазы натриевых кобальтатов с определенным содержанием натрия, на РЭ электрохимической ячейки крепился свежесколотый кусочек выращенного кристалла Na<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub>, измерялось начальное равновесное напряжение на ИЭ  $U_i$ , задавалось напряжение  $U_f$ , соответствующее определенному содержанию натрия на градуировочной кривой на рис. 3.9, и запускался процесс деинтеркаляции, при котором напряжение на электрохимической ячейке менялось с шагом  $U_{\rm Bx} = 5$  мВ, время импульса напряжения было  $\tau_{\rm имп} = 2$  мин., время релаксации —  $\tau_{\rm p} = 8$  мин. Когда U<sub>вх</sub> становилось равно конечному напряжению U<sub>f</sub>, импульсы напряжения продолжали подаваться на ВЭ ещё в те-



Рис. 3.10. а) Дифрактограмма кристаллов натриевых кобальтатов  $Na_x CoO_2$  после электрохимической деинтеркаляции ионов натрия. Приведена область углов 2 $\Theta$ , где находится рефлекс (008). Содержание натрия x приведено на графике рядом с рефлексом. Каждый рефлекс сдвоен из-за наличия линий  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$  в излучении источника рентгеновский лучей. Знаком (\*) отмечена дифрактограмма выращенного кристалла до электрохимической обработки. б) Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  кристаллов натриевых кобальтатов  $Na_x CoO_2$ . Содержание натрия x в образцах приведено на графике.

чение 12 часов. По окончании процесса деинтеркаляции кристалл извлекался, и проводилось исследование кристалла методом рентгеновской дифракции (см. раздел. 2.4.2).

На рис. 3.10 (а) приведены рентгеновские дифрактограммы свежесколотого кристалла и кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x=0,5, 0,67, 0,72, 0,77, полученных электрохимическим методом. Рефлекс (008) свежесколотого кристалла до электрохимической обработки отмечен знаком (\*), как и на рис. 2.8, он состоит из двух групп рефлексов, а значит в образце содержатся две фазы натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0,77 и x = 0,78. Электрохимическая обработка позволяет уменьшить содержание натрия в кристалле, в результате чего фаза с x = 0,78 исчезает и остается монофазный образец с x = 0,77. Рентгеновские рефлексы других синтезированных фаз также состоят только из одной группы рефлексов К $\alpha_1$  и К $\alpha_2$ (см. раздел 2.4.2), следовательно, синтезированные образцы монофазны.

71

На рис. 2.8 (б) приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0,5, 0,67, 0,72, 0,77, полученных электрохимическим методом. Температурные зависимости практически совпадают с данными, приведенными в работе [2], где исследовались монофазные поликристаллические образцы. На температурной зависимости намагниченности также нет особенностей при T = 35 K и T = 290 K, что говорит об отсутствии в образцах примесей CoO и Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. раздел 2.4.3). Следовательно, в синтезированных кристаллах нет магнитных примесей и они не содержат фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с другим содержанием натрия [A3]. В следующей главе будут описываться результаты измерения транспортных и магнитных свойств синтезированных фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>.
#### Глава 4

# Транспортные свойства кристаллов натриевых кобальтатов $Na_xCoO_2$ с содержанием натрия $0,5\leqslant x\leqslant 0,77$

В этой главе приведены результаты измерения двух видов транспортных свойств кристаллов натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  — электрического удельного сопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H$ . Для фаз натриевых кобальтатов с содержанием натрия  $0, 5 \leq x \leq 0,77$  приведены температурные зависимости  $\rho$  и  $R_H$ , измеренные в диапазоне температур T = 2..300 К. Транспортные свойства двух фаз натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  с содержанием натрия x = 0,67и 0,77 были исследованы при температурах T = 0,1..2 К.

### 4.1. Удельное сопротивление и коэффициент Холла.Физические основы

#### 4.1.1. Модель электронного газа

Согласно закону Ома плотность электрического тока **j** пропорциональна напряженности электрического поля **E** [79]:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} = \frac{1}{\rho} \mathbf{E},\tag{4.1}$$

где  $\sigma$  — удельная электрическая проводимость, а  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление. Далее для краткости будем называть  $\sigma$  удельной проводимостью, а  $\rho$  — удельным сопротивлением.

Наиболее простой моделью, во многих случаях корректно описывающей электрические свойства металлов, является модель электронного газа [79]. В этой модели предполагается, что электроны движутся хаотично и взаимодействуют между собой посредством соударений. Между соударениями электроны движутся свободно. Среднее время между соударениями называется временем релаксации  $\tau$ . В рамках этой модели удельную проводимость можно выразить через заряд носителей тока *e*, их массу *m* и концентрацию *n* [79]:

$$\sigma = \frac{e^2 n\tau}{m} = n e \mu, \quad \mu = \frac{e\tau}{m}, \tag{4.2}$$

константа  $\mu$  называется подвижностью носителей тока. Так как подвижность пропорциональна заряду носителя тока, то для электронов, обладающих отрицательным зарядом, подвижность  $\mu < 0$ , а для дырок, обладающих положительным зарядом,  $\mu > 0$ .

Если из материала с удельным сопротивлением *ρ* сделать проводник с длиной *L* и площадью сечения *S*, а постоянный электрический ток направить вдоль его оси симметрии, то электрическое сопротивление *R* будет равно:

$$R = \rho \frac{L}{S}.$$
(4.3)

Электрическое сопротивление для краткости будем называть сопротивлением.

#### 4.1.2. Эффект Холла

Если проводник, по которому течет постоянный электрический ток I, поместить в магнитное поле B (см. рис. 4.1), то на движущиеся заряженные частицы будет действовать сила Лоренца, которая будет смещать их к одному из краев проводника. Рост концентрации заряженных частиц на краю проводника приведет к возникновению поперечного электрического поля  $E_{\perp}$ , препятствующего дальнейшему перераспределению частиц. Это явление называется эффектом Холла [79].



Рис. 4.1. Один из способов измерения коэффициента Холла. Индукция магнитного поля **В** направленна перпендикулярно плоскости образца.

Электрическое напряжение  $U_{\perp}$  между боковыми точками проводника будет равно:

$$U_{\perp} = \frac{1}{en} \frac{IB}{d} = R_H \frac{IB}{d}, \quad R_H = \frac{1}{en}, \tag{4.4}$$

константа  $R_H$  называется коэффициентом Холла и зависит только от концентрации носителей заряда n, знака и величины их заряда e. Для электронов  $R_H < 0$ , а для дырок —  $R_H > 0$ . Отношение:

$$R = \frac{U_{\perp}}{I} \tag{4.5}$$

называется холловским сопротивлением.

#### 4.1.3. Двухзонная модель

В металлах может быть несколько зон проводимости, тогда в электрическом токе участвуют несколько типов носителей заряда, которые могут отличаться подвижностями  $\mu$  и концентрациями *n*. Модель, описывающая транспортные свойства металла, в котором есть две зоны проводимости, называется двухзонной моделью [83], а модель, описывающая транспортные свойства металла с одной зоной проводимости и одним типом носителей заряда, называется однозонной. В двухзонной модели суммарная удельная проводимость записывается в следующем виде [83]:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2, \quad \sigma_1 = n_1 e \mu_1, \quad \sigma_2 = n_2 e \mu_2, \tag{4.6}$$

где индекс (1) используется для обозначения удельной проводимости *σ*, концентрации *n* и подвижности *μ* первого типа носителей, а индекс (2) — второго. Коэффициент Холла *R<sub>H</sub>* выражается следующей формулой [83]:

$$R_H = \frac{\sigma_1 \mu_1 + \sigma_2 \mu_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2}.$$
(4.7)

Для дырок подвижность  $\mu > 0$ , а для электронов —  $\mu < 0$ , поэтому если первый тип носителей является дырками, а второй электронами, и  $\sigma_1\mu_1 > \sigma_2\mu_2$ , то вклад дырок в коэффициент Холла больше и  $R_H > 0$ . Если больше вклад электронов, то  $R_H < 0$ .

В отличие от однозонной модели, в двухзонной модели удельное сопротивление *ρ* зависит от величины магнитного поля *B*. Величина магнетосопротивления определяется следующим образом [83]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0}(B) = \frac{\rho(B) - \rho_0}{\rho_0},$$
(4.8)

где  $\rho_0$  - удельное сопротивление проводника в нулевом магнитном поле, а  $\rho(B)$  — удельное сопротивление проводника в магнитном поле *B*. В двухзонной модели используется следующее выражение для величины магнетосопротивления [83]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\mu_1 - \mu_2)^2 B^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + (\mu_1 \sigma_1 + \mu_2 \sigma_2)^2 B^2}$$
(4.9)

#### 4.1.4. Концентрация носителей заряда в натриевых кобальтатах Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>

В первом приближении концентрацию носителей заряда в кристалле натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> можно оценить из следующих соображений. Фаза с содержанием натрия x = 1 является диэлектриком, у которого верхняя энергетическая зона полностью заполнена. При уменьшении x мы извлекаем из кристалла ионы натрия Na<sup>+</sup>, одновременно с Na<sup>+</sup> кристалл покидают электроны. Удаление электрона из заполненной энергетической зоны можно рассматривать как допирование этой зоны дырками. Тогда в фазе Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> на каждый ион кобальта будет приходится (1-x) дырок и соединение будет обладать металлической проводимостью дырочного типа. В этой модели предполагается, что извлечение ионов натрия никак не сказывается на энергетической структуре соединения, уменьшение числа электронов в зоне проводимости только смещает уровень Ферми в область меньших энергий. В англоязычной литературе, если переводить дословно, такая модель называется моделью жестких энергетических зон (rigid band model).

Фазы натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  характеризуются упорядочением натрия вдоль плоскости *ab* (см. раздел 1.1.4). Упорядочение натрия влияет на энергетическую структуру и транспортные свойства соединения [51, 84], поэтому нужно учитывать, что для натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  модель жестких зон может давать некорректные результаты.

### 4.1.5. Температурная зависимость удельного сопротивления в модели ферми-жидкости

При описании модели электронного газа было сказано, что электрон свободно движется, пока не произойдет столкновение с другим электроном (см. раздел 4.1.1). Кроме электрон-электронного взаимодействия возможно рассеяние электронов на примесных атомах в кристалле и рассеяние на тепловых возбуждения кристаллической решетки — фононах [85]. Вероятность рассеяния в каждом из механизмов по-разному зависит от температуры и дает свой вклад в температурную зависимость удельного сопротивления.

В общем случае при температурах T значительно ниже температуры Дебая ( $T \ll T_D$ ) температурная зависимость удельного сопротивления записывается следующим образом:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 + BT^5. \tag{4.10}$$

Первое слагаемое  $\rho_0$  не зависит от температуры и появляется в результате рассеяния носителей заряда на дефектах кристаллической решетки. Чем меньше концентрация дефектов в кристалле, тем меньше  $\rho_0$ . При нулевой температуре  $\rho(T) = \rho_0$ , поэтому  $\rho_0$  называют «остаточным» удельным сопротивлением. Остаточное сопротивление можно использовать как критерий качества кристалла при сравнении образцов.

Слагаемое  $AT^2$  вызвано рассеянием в результате электрон-электронного взаимодействия. Этот вклад пренебрежимо мал при высоких температурах, когда  $T \gg T_D$ , но становится одним из основных при низких температурах.

Слагаемое *BT*<sup>5</sup> появляется в результате электрон-фононного рассеяния. Этот вклад убывает быстрее, чем *AT*<sup>2</sup>, при понижении температуры, поэтому при низких температурах им пренебрегают.

При температурах выше температуры Дебая  $T \gg T_D$  доминирует электрон-фононное рассеяние. Энергия фононов  $E_{\phi} \approx kT_D$  значительно меньше энергии электронов, при столкновении энергия электрона меняется незначительно, и столкновения можно считать упругими. Поэтому температурная зависимость удельного сопротивления записывается следующим образом:

$$\rho(T) = bT. \tag{4.11}$$

#### 4.2. Измерение удельного сопротивления и коэффициента Холла

Для измерения сопротивления используется прибор, который называется омметр, в нем можно условно выделить источник тока и вольтметр. На рис. 4.2 источник тока и вольтметр выделены пунктирной линией.



Рис. 4.2. а) Двухпроводная схема измерения сопротивления. б) Четырехпроводная схема измерения сопротивления.  $R_{\rm экс}$  — экспериментально измеренное сопротивление,  $R_{\rm n}$  — сопротивление проводов, R — сопротивление образца.

В эксперименте можно использовать двухпроводную или четырехпроводную схему подключения проводов (рис. 4.2). В двухпроводной схеме одни и те же подводящие провода используются и для передачи тока, и для измерения напряжения (рис. 4.2 (a)). В этом случае экспериментально измеренное сопротивление  $R_{\rm экс}$  будет равно сумме сопротивлений образца R и проводов  $R_{\rm n}$ . В четырехпроводной схеме используются две пары подводящих проводов. Одна пара используется для передачи тока, а вторая, независимая пара подводящих проводов — для измерения напряжения (см. рис. 4.2 (б)). Преимущество четырехпроводной схемы в том, что ток, текущий через подводящие провода вольтметра, мал, и сопротивлением подводящих проводов можно пренебречь. Четырехпроводную схему нужно использовать, когда измеряемое сопротивление по величине сравнимо с сопротивлением подводящих проводов.

При использовании четырехпроводной схемы на образец наносятся четыре контактные площадки, к которым крепятся провода. Один из вариантов нанесения контактных площадок на образец в форме параллелепипеда приведен на рис. 4.3. Контактные площадки, которые используются для измерения напряжения, должны находиться на расстоянии от края образца, где находятся токовые

79



Рис. 4.3. Схема крепления контактов к образцу в форме параллелепипеда.

контактные площадки. В этом случае линии тока будут параллельны продольной оси симметрии образца. Тогда удельное сопротивление  $\rho$  рассчитывают по следующей формуле:

$$\rho = \frac{RS}{L},\tag{4.12}$$

где S — площадь сечения образца, а L — расстояние между контактами.

### 4.2.1. Метод ван дер Пау измерения удельного сопротивления и коэффициента Холла

Для измерения удельного сопротивления и коэффициента Холла использовался метод ван дер Пау [86]. Его основные преимущества заключаются в том, что можно измерить удельное сопротивление и коэффициент Холла, используя одну и ту же схему размещения контактных площадок. Также для расчета удельного сопротивления достаточно всего одного параметра, связанного с геометрическими размерами образца — толщины образца *d*.

Чтобы применить метод ван дер Пау для измерения удельного сопротивления и коэффициента Холла, при пробоподготовке необходимо соблюсти следующие условия [87]:

1. Образец должен быть плоскопараллельным;

- 2. В образце не должно быть отверстий;
- 3. Образец должен быть однородным и изотропным в плоскости;
- 4. Контактные площадки должны быть расположены на краю образца;
- 5. Линейные размеры контактных площадок должны быть как минимум на порядок меньше длины и ширины образца. Иначе необходимо использовать дополнительные коэффициенты, для учета размеров контактных площадок.

#### Измерение удельного сопротивления



Рис. 4.4. Измерение удельного сопротивления методом ван дер Пау [86]. Для расчета удельного сопротивления необходимо провести два измерения сопротивления,  $R_1$  (a) и  $R_2$  (б).

На рисунке рис. 4.4 приведена схема расположения контактных площадок, используемая в методе ван дер Пау. Для расчета удельного сопротивления необходимо провести два измерения сопротивления образца. При первом измерении сопротивления источник тока подключается к верхним контактным площадкам образца, а вольтметр — к нижним (рис. 4.4 (a)). Во время второго измерения сопротивления источник тока подключается к боковым левым контактным площадкам образца, а вольтметр — к правым (рис. 4.4 (б)). Обозначения сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$  выберем таким образом, чтобы  $R_1 > R_2$ . Тогда удельное сопротивление можно рассчитать по следующей формуле [86]:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_1 + R_2)}{2} f\left(\frac{R_1}{R_2}\right), \qquad (4.13)$$

где f — функция, которая зависит от отношения  $R_1/R_2$  и задается в неявном виде следующим образом:

$$\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} = f \operatorname{arccosh}\left(\frac{\exp(\ln 2/f)}{2}\right).$$
(4.14)

Для образцов квадратной формы  $R_1 \approx R_2$ , тогда для расчета f можно использовать приближенную формулу [86]:

$$f \approx 1 - \left(\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2}\right)^2 \frac{ln2}{2} - \left(\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2}\right)^4 \left(\frac{(ln2)^2}{4} - \frac{(ln2)^3}{12}\right).$$
(4.15)

#### Измерение коэффициента Холла

Для расчета коэффициента Холла  $R_H$  необходимо провести два измерения холловского сопротивления,  $R_1$  и  $R_2$ . При первом измерении источник тока подключается к контактным площадкам, находящимся на диагонали образца, а вольтметр — к контактным площадкам на другой диагонали образа — см. рис. 4.5 (а). Во время второго измерения источник тока и вольтметр меняются местами — см. рис. 4.5 (б). Тогда коэффициент Холла  $R_H$  можно рассчитать по следующей формуле:

$$R_H = \frac{R_1 - R_2}{2} \frac{d}{B},\tag{4.16}$$

где d — толщина образца, а B — величина индукции магнитного поля.



83

Рис. 4.5. Измерение коэффициента Холла  $R_H$  методом ван дер Пау [86]. Для расчета  $R_H$  необходимо провести два измерения холловского сопротивления,  $R_1$  (a) и  $R_2$  (б).

#### 4.2.2. Экспериментальное оборудование

Для проведения измерений сопротивления и коэффициента Холла в диапазоне температур 2..300 К и диапазоне величин магнитного поля 0..9 Тл использовалась многофункциональная система измерения физических свойств со сверхпроводящим магнитом PPMS-9 фирмы Quantum Design (рис. 4.6 (a)). Для проведения измерений удельного сопротивления и коэффициента Холла в диапазоне температур 0, 1..4 К и диапазоне величин магнитного поля 0..9 Тл использовался рефрижератор растворения  ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}$  фирмы BlueFors (рис. 4.6 (б)). Для измерения сопротивления использовался модуль установки PPMS-9, позволяющий проводить измерения сопротивления с использованием переменного тока, который для краткости будем называть АСТ-модуль (сокращение от alternating current transport). ACT-модуль состоит из прецизионного источника тока и вольтметра. Источник тока позволяет создавать переменный ток синусоидальной формы с действующим значениями тока в диапазоне от 10 мкА до 2 А и с минимальным шагом изменения значения тока 0,02 мкА. Частоту переменного тока можно задавать в диапазоне 1..1000 Гц. Вольтметр позволяет измерять напряжение в диапазоне от 1 нВ до 5 В. При измерении напряжения используется синхронное детектирование.



Рис. 4.6. а) Многофункциональная система измерения физических свойств со сверхпроводящим магнитом PPMS-9 фирмы Quantum Design. б) Рефрижератор растворения <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He фирмы BlueFors.

### 4.2.3. Подготовка образца к измерениям электрического сопротивления

Для измерения сопротивления использовались монокристаллические образцы после электрохимической обработки, описанной в главе 3. Образцы были черного цвета в форме квадратных пластинок с характерными размерами  $5 \times 5 \times 1$  мм<sup>3</sup>. Кристаллографическая ось *с* была направлена перпендикулярно плоскости образца. Чтобы уменьшить толщину образца, острым лезвием под микроскопом перпендикулярно кристаллографической оси *с* срезались тонкие слои с каждой стороны образца. Толщина образцов после этой процедуры была около 100 мкм.

Во время проведения экспериментов оказалось, что среди всех исследованных в работе фаз, фаза натриевых кобальтатов  $Na_{0,67}CoO_2$  обладает наименьшим удельным сопротивлением при низких температурах. Поэтому при дальнейший измерениях, чтобы увеличить сопротивление образцов с содержанием натрия x = 0, 67, их толщина дополнительно уменьшалась с помощью шлифо-

84



Рис. 4.7. а) Фотография одно из кристаллов натриевых кобальтатов  $Na_x CoO_2$  с содержанием натрия x = 0,77, подготовленного к измерениям транспортных свойств. Размеры образца  $2 \times 2 \times 0,1$  мм<sup>3</sup>. б) Фотография кристалла, закрепленного на держателе образца ACT-модуля PPMS.

вальной бумаги фирмы 3M с размером зерна 5 мкм. После шлифования толщина образца была равна  $d \approx 25$  мкм. Дополнительное уменьшение толщины позволило улучшить соотношение сигнал/шум в экспериментах по измерению транспортных свойств.

После уменьшения толщины края кристалла срезались лезвием, чтобы получить образец квадратной формы размером 2 × 2 мм<sup>2</sup>. С помощью оптического микроскопа кристалл осматривался, чтобы убедиться в отсутствии трещин и проверить плоскопараллельность образца, и измерялась толщина образца.

К углам образца серебряной пастой Dupont 4929 приклеивались золотые провода с диаметром сечения d = 25 мкм. Для разбавления серебряной пасты использовался растворитель гексилацетат C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Через 5-10 минут, после высыхания пасты, измерялось сопротивление R контакта между проводами и образцом — для хороших контактов сопротивление было меньше R < 5 Ом. Фотография одного из образцов с приклеенными проводами приведена на рис. 4.7 (а).

После крепления проводов образец помещался на тонкую подложку из слюды. Провода фиксировались на подложке с помощью серебряной пасты, чтобы уменьшить нагрузку на контакты при различных манипуляциях с проводами. После высыхания пасты образец на подложке устанавливался на держатель образца ACT-модуля (рис. 4.7 (б)), а провода, идущие от образца, приклеивались к контактным площадкам держателя. Под образец наносилась теплопроводящая паста (Grease N), которая требуется для лучшего термического контакта и уменьшения подвижности образца.

При измерениях в магнитном поле необходимо сделать минимальной длину проводов, идущих от образца к контактным площадкам держателя образцов, закрепить провода на пластинке из слюды рядом с образом, а также сам образец зафиксировать теплопроводящей пастой. Это вызвано тем, что для измерений используется переменный ток, во время протекания которого в магнитном поле на образец действует переменная сила Ампера, приводящая к вибрации образца и подводящих проводов. Вибрации образца могут негативно повлиять на контакт между приклеенным проводом и образцом. Также вибрации проводов приводят к увеличению шумов при измерении сопротивления, которые вызваны наведением дополнительной ЭДС на проводах из-за их движения.

Мы убедились, что теплопроводящая паста не вступает в реакцию с образцом и не изменяет его свойств при условии, что образец с нанесенной на него теплопроводящей пастой не нагревается выше 350 К. Также было обнаружено, что если теплопроводящая паста попадает на контакты, то при комнатной температуре они постепенно разрушаются, что отражается в постепенном увеличении их сопротивления. Поэтому в экспериментах мы старались минимизировать попадание пасты на контакты, а после нанесения теплопроводящей пасты образец сразу помещался в установку и охлаждался.

АСТ-модуль содержит два независимых измерительных канала, которые управляются с помощью компьютера. Входы неактивного канала обладают высоким входным сопротивлением, это позволяет подключить оба канала к одному образцу, чтобы в методе ван дер Пау использовать один канал для измерения  $R_1$ , а второй — для измерения  $R_2$  (см. раздел 4.2.1). На держателе образцов



Рис. 4.8. Схема соединения проводами контактных площадок образца и контактных площадок держателя образцов АСТ-модуля. Контактные площадки измерительных каналов №1 и №2 выделены пунктирной линией. Образец проводами, обозначенными синим цветом, подсоединяется к каналу №1.

АСТ-модуля контактные площадки первого и второго каналов соединены проводами между собой таким образом, чтобы образец можно было присоединить к контактным площадкам первого канала и измерить сопротивление  $R_1$ , а использование второго канала позволило измерить сопротивление  $R_2$ , не вынимая образца из измерительной камеры (см. рис. 4.8). Для измерения коэффициента Холла провода, идущие от образца, коммутируются снаружи установки с помощью разработанной и изготовленной дополнительной коммутационной коробки.

В ходе измерений электрического сопротивления образцов амплитуда тока не превышала  $I_{max} = 1$  мА, частота тока была f = 69 Hz. Ток, протекающий через образец, линейно зависел от приложенного электрического напряжения — это значит, что контакты между образцом и подводящими проводами были омическими.

При измерениях с использованием рефрижератора растворения использовалась такая же пробоподготовка, как и для измерений с использованием



Рис. 4.9. а) Криостат рефрижератора растворения  ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}$  фирмы BlueFors. Красным кругом выделен образец, который находится на конце хладопровода — медного стержня, один из концов которого находится в термическом контакте с камерой растворения рефрижератора (ступенью, которая может быть охлаждена до 10 мK), а другой конец находится в магнитном поле сверхпроводящего магнита. б) Два монокристалла натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, закрепленные на конце хладопровода (вид сбоку). в) Образцы, закрепленные на конце хладопровода (вид снизу).

РРМЅ. На рис. 4.9 приведены фотографии кристаллов, закрепленных на держателе и установленных в рефрижератор растворения <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He. В качестве измерительного оборудования использовался ACT-модуль PPMS. В ходе измерений электрического сопротивления образцов амплитуда тока не превышала  $I_{max} = 0,5$  мA, частота тока была f = 69 Hz.

#### 4.3. Результаты измерения транспортных свойств

На рис. 4.10 приведены результаты измерения температурной зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  для трех независимо синтезированных кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0, 67. Также приведена температурная зависимость производной удельного сопротивления по температуре  $\frac{d\rho}{dT}(T)$  (правая вертикальная шкала). Видно, что зависимости  $\rho(T)$  у всех образцов совпадают, то же самое можно сказать и о зависимостях  $\frac{d\rho}{dT}(T)$ . Это доказывает высокую воспроизводимость как синтеза кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, так и результатов измерения их удельного сопротивления в наших экспериментах [A3].

Для каждой фазы натриевых кобальтатов  $Na_x CoO_2$  с содержанием натрия в диапазоне  $0,5 \leq x \leq 0,77$  измерения транспортных свойств были проведены с использованием как минимум трех независимо синтезированных образцов с соответствующим содержанием натрия. Результаты измерений приводятся в следующем разделе.

#### 4.3.1. Транспортные свойства фаз натриевых кобальтатов $Na_x CoO_2$ с содержанием натрия $0, 5 \leq x \leq 0, 77$

На рис. 4.11 (а) приведена температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  исследованных фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. Удельное сопротивление всех фаз, кроме фазы с содержанием натрия 0, 5, уменьшается с понижением температуры. На зависимости  $\rho(T)$  фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> при температуре перехода в магнитоупорядоченное состояние  $T_N = 22$  K (см. параграф 1.2) наблюдается излом температурной зависимости.

Удельное сопротивление  $\rho$  фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> растет с понижением температуры. При температуре перехода металл-диэлектрик  $T_{\rm MI} =$ 53 К  $\rho$  резко увеличивается, также резкое увеличение  $\rho$  наблюдается при  $T \approx$ 20 К. При T = 5 К  $\rho = 110$  мОм · см, что превышает удельное сопротивление



Рис. 4.10. Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  и его первой производной  $d\rho/dT$  для трех независимо синтезированных кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия 0, 67.

других фаз примерно в 10<sup>4</sup> раз.

Температурная зависимость коэффициента Холла  $R_H(T)$  кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия 0, 5  $\leq x \leq$  0, 77 приведена на рис. 4.11 (б). Магнитное поле было направлено вдоль кристаллографической оси *с*. Коэффициент Холла  $R_H$  всех исследованных в работе фаз, кроме фазы с содержанием натрия x = 0,77, не зависит от величины магнитного поля, поэтому измерения  $R_H$  были проведены при максимальной величине магнитного поля B = 9 Тл. Коэффициент Холла фазы Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> при температурах ниже  $T_N = 22$  К зависит от величины магнитного поля B, результаты будут приведены в разделе, посвященном транспортным свойствам этой фазы (см. раздел 4.3.3).

Коэффициент Холла  $R_H$  всех фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, кроме фазы с содержанием натрия 0,5, уменьшается с понижением температуры. Наклон кривых  $R_H(T)$  при температуре T > 100 К практически совпадает, а при T < 100 К ход температурных зависимостей качественно отличается. А именно,



Рис. 4.11. а) Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия  $0, 5 \leq x \leq 0, 77$ . Содержание натрия x приведено справа рядом с соответствующей температурной зависимостью  $\rho(T)$ , цвет подписи совпадает с цветом линии. Во вкладке приведена зависимость  $\rho(T)$  для фазы Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub>. б) Температурная зависимость коэффициента Холла  $R_H(T)$  кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия  $0, 5 \leq x \leq 0, 77$ . Во вкладке приведена зависимость  $R_H(T)$  для фазы Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub>.

на температурной зависимости коэффициента Холла  $R_H(T)$  фазы натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0,77 наблюдается минимум при  $T \approx 13$  K, при дальнейшем понижении температуры  $R_H$  стремится к нулю (подробнее в разделе 4.3.3). На зависимости  $R_H(T)$  фазы с содержанием натрия x = 0,72 минимум наблюдается при  $T \approx 16,5$  K. Коэффициент Холла фазы с содержанием натрия x = 0,72 при  $T \approx 15$  K становится положительным и растет с понижением температуры. Коэффициент Холла фазы с содержанием натрия x = 0,67 при T < 25 K монотонно уменьшается.

Для всех исследованных в работе фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> при комнатной температуре коэффициент Холла положительный, при понижении температуры коэффициент Холла  $R_H$  становится отрицательным. Смена знака  $R_H$  фазы с содержанием натрия x = 0,77 происходит при температуре T =39 K, фазы с x = 0,72 — при температуре T = 91 K, фазы с x = 0,71 — при температуре T = 35 K и повторная смена знака  $R_H$  при T = 15 K, фазы с содержанием натрия x = 0,67 — при температуре T = 197 K, фазы с x = 0,5 при температуре T = 75 K.

Фаза натриевых кобальтатов Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> качественно отличается от других исследованных фаз. При T = 300 К численное значение коэффициента Холла  $R_H$  этой фазы сравнимо по величине с  $R_H$  других исследованных фаз, но с понижением температуры величина  $R_H$  начинает расти. Рост продолжается до температуры T = 92 К, после чего коэффициент Холла резко начинает уменьшаться и при T = 75 К происходит смена знака. Минимальное значение  $R_H = -4, 5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/К достигается при T = 16, 5 К, это значение примерно в 730 раз больше минимального значения коэффициента Холла фазы Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub>, которое достигается при T = 12, 5 К.

### 4.3.2. Транспортные свойства фазы натриевых кобальтатов $Na_x CoO_2 \ c \ x = 0,67$ при низких температурах

На рис. 4.12 приведены результаты измерения температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho(T)$  и коэффициента Холла  $R_H(T)$  фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,67</sub>CoO<sub>2</sub> при низких температурах. Коэффициент Холла этой фазы не зависит от величины магнитного поля в диапазоне 0..9 Тл, поэтому измерения проводились в максимальном доступном магнитном поле B = 9 Тл. Коэффициент Холла линейно зависит от температуры и в пределе T = 0 К стремится к значению  $R_H = -2, 3(1) \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{Кл} - \text{см. рис. 4.12.}$ 



Рис. 4.12. Сверху: Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,67</sub>CoO<sub>2</sub>. Снизу: Температурная зависимость коэффициента Холла  $R_H(T)$  фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,67</sub>CoO<sub>2</sub>. Измерения в диапазоне температур 0, 1..4 К проводились с использованием рефрижератора растворения, измерения в диапазоне температур 2..10 К — с использованием PPMS (см. раздел 4.2.2)

На рис. 4.13 приведена температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,67</sub>CoO<sub>2</sub>, измеренная в магнитном поле *B*. По оси абсцисс отложена величина  $T^2$ , в этих координатах зависимость  $\rho \sim T^2$  на графике будет прямой линией, и видно, что при T < 2 K удельное



Рис. 4.13. Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  кристалла натриевых кобальтатов Na<sub>0,67</sub>CoO<sub>2</sub>. По оси абсцисс отложена величина  $T^2$ , чтобы была видна область температур, где  $\rho \sim T^2$ . Сплошная линия — аппроксимация экспериментальных данных функцией  $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ , параметры аппроксимации приведены в таблице на графике.

сопротивление  $\rho$  пропорционально квадрату температуры (рис. 4.13) в согласии с формулой (4.10), поэтому мы провели аппроксимацию функцией:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2, \tag{4.17}$$

где  $\rho_0$  и A были свободными параметрами. Результаты аппроксимации показаны сплошной линией на рис. 4.13, численные значения параметров аппроксимации приведены во вложенной таблице. В нулевом магнитном поле остаточное удельное сопротивление  $\rho_0 = 1,7(1)$  мкОм · см. Магнетосопротивление фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,67</sub>CoO<sub>2</sub> при T = 0 K составляет:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0}(9 \text{ T}\pi) = 1, 6(2).$$
 (4.18)

### 4.3.3. Транспортные свойства фазы натриевых кобальтатов ${ m Na}_x{ m CoO}_2$ с x=0,77 при низких температурах

На рис. 4.14 приведены температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  и коэффициента Холла  $R_H(T)$  фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub>, измеренные при  $T \leq 50$  K. Удельное сопротивление уменьшается с понижением температуры. При температуре перехода в магнитоупорядоченное состояние  $T_N = 22$  K на температурной зависимости наблюдается излом — удельное сопротивление начинает резко уменьшается. Величины удельного сопротивления, измеренного в магнитном поле величиной 9 Тл и в нулевом магнитном поле при  $T \geq 22$  K, совпадают, но при T < 22 K с уменьшением температуры разница между ними начинает расти. Остаточное сопротивление в нулевом магнитном поле  $\rho_0 = 16, 4(1)$  мкОм · см, а в магнитном поле величиной 9 Тл  $- \rho_0(9$  Тл) = 42, 1(1) мкОм · см. Величина магнетосопротивления в магнитном поле 9 Тл при температуре T = 0 K равна:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0}(9 \text{ T}\pi) = 1, 6(2). \tag{4.19}$$

Коэффициент Холла линейно уменьшается с понижением температуры и в пределе при T = 0 К стремится к нулю. Точность эксперимента не позволяет определить значение  $R_H$  при T = 0 К, экстраполяция экспериментальных данных дает значение  $R_H = -0,03(2) \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{Кл.}$ 

На рис. 4.15 приведена температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$ , измеренная в магнитном поле величиной B = 0 и 9 Тл. По оси абсцисс отложена к величина  $T^2$ . В этих координатах при T < 15 К температурная зависимость  $\rho(T^2)$  практически линейна, а значит удельное сопротивление пропорционально квадрату температуры. Поэтому мы аппроксимировали экспериментальные данные формулой (4.17), которая используется для описания температурной зависимости удельного сопротивления в модели ферми-жидкости. Сплошной линией на рис. 4.15 приведены результаты аппроксимации экспериментальных данных функцией  $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ , параметры аппроксимации



Рис. 4.14. Сверху: Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub>. Снизу: Температурная зависимость коэффициента Холла  $R_H(T)$  фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub>. Значение сопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H$  при T = 0 К получено экстраполяцией экспериментальный данных.

приведены во вложенной таблице.

На рис. 4.16 приведена зависимость магнетосопротивления  $\Delta \rho / \rho_0$  (слева) и коэффициента Холла  $R_H(B)$  (справа) фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> от величины магнитного поля *B*. Коэффициент Холла  $R_H$  фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> зависит от величины магнитного поля *B*, при изменении величины магнитного поля происходит смена знака  $R_H$ . Величина магнитного поля, при которой происходит смена знака, зависит от температуры.

На зависимости коэффициента Холла от величины магнитного поля  $R_H(B)$ при температуре T = 0, 1 К наблюдается минимум при B = 8 Тл. При повышении температуры минимум смещается в область бо́льших магнитных полей. Положение минимума совпадает с значением магнитного поля, при котором в фазе Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> наблюдается магнитный переход, при котором магнитные моменты ионов кобальта, направленные вдоль кристаллографической оси c, поворачиваются и становятся направлены вдоль плоскости ab [88].



Рис. 4.15. Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  кристалла натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub>. Сплошная линия — аппроксимация экспериментальных данных функцией  $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ , параметры аппроксимации приведены во вложенной таблице. Чтобы была видна область температур, где  $\rho \sim T^2$ , шаг оси абсцисс пропорционален  $T^2$ .



Рис. 4.16. а) Зависимость магнетосопротивления  $\Delta \rho / \rho_0$  кристалла натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> от величины магнитного поля *B* в диапазоне температур 0, 1..10, 0 К. б) Зависимость коэффициента Холла  $R_H$  кристалла натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> от величины магнитного поля *B* в диапазоне температур 0, 1..5, 0 К.

#### 4.4. Обсуждение результатов

### 4.4.1. Сравнение экспериментальных данных с опубликованными ранее результатами

Транспортные свойства некоторых фаз натриевых кобальтатов были исследованы ранее [32, 84, 89–91]. Сравним результаты, представленные в тексте диссертации на рис. 4.11, с результатами из работы [32], в которой были исследованы физические свойства фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> в диапазоне содержания натрия 0,  $31 \le x \le 0, 75$ . Температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла из работы [32] приведены в параграфе 1.2 на рис. 1.7.

Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  и коэффициента Холла  $R_H(T)$  для фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub>, показанные на рис. 4.11, качественно совпадают с результатами работы [32]. Однако, например, величина удельного сопротивления при температурах ниже температуры фазового перехода металл-диэлектрик  $T_{\rm MI} = 53$  K в работе [32] в 6 раз меньше, возможно, в этих образцах Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> были примеси других металлических фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с малым удельным сопротивлением.

В работе [32] исследовались образцы натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, содержание натрия в которых авторы оценили как x = 0,71. Видно, что температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла этих образцов совпадают с данными для фазы с содержанием натрия x = 0,67, представленными в диссертационной работе. В то же время, транспортные свойства фазы с x = 0,71, исследованной в диссертационной работе, отличаются от транспортных свойств фазы с x = 0,67. Следовательно, в работе [32] содержание натрия в соединении Na<sub>0,71</sub>CoO<sub>2</sub> было определено неверно.

Свойства фазы натриевых кобальтатов  $Na_{0,77}CoO_2$ , которая характеризуется фазовым переходом в магнитоупорядоченное состояние при  $T_N = 22$  K, также приведены в работе [32], но на зависимости  $\rho(T)$  признаков фазового перехода не наблюдается. Содержание натрия в этой фазе авторы определили как x = 0,75. На зависимости  $\rho(T)$  фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub>, исследованной в диссертационной работе, есть излом при  $T_N = 22$  K (рис. 4.11), что указывает на влияние фазового перехода на транспортные свойства. Таким образом, содержание натрия в образцах, исследованных в работе [32], плохо контролировалось, и образцы были неоднородные по содержанию натрия.

### 4.4.2. Транспортные свойства исследованных фаз натриевых кобальтатов $Na_x CoO_2$ с содержанием натрия $0, 5 \le x \le 0, 77$

У фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> при понижении температуры растет удельное сопротивление (см. рис. 4.11 (а)), а коэффициент Холла достигает больших значений (рис. 4.11 (б)). Поэтому можно заключить, что в этой фазе концентрация носителей заряда уменьшается с понижением температуры и значительно меньше по величине, чем в других фазах. Этот вывод согласуется с работой [30], в которой показано, что при  $T_{\rm MI} = 53$  К в фазе натриевых кобальтатов Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> наблюдается фазовый переход в состояние с волнами спиновой плотности, при котором происходит перестройка поверхности Ферми, ведущая к уменьшению числа носителей в системе [A13].

Для фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия 0,5  $\leq x \leq 0,77$  наблюдается смена знака коэффициента Холла  $R_H$  — см. рис. 4.11 (б). В двухзонной модели, в отличие от однозонной модели, коэффициент Холла может зависеть от температуры и магнитного поля (см. раздел 4.1.3), а знак  $R_H$  может меняться, если в проводнике есть и электроны, и дырки. Поэтому можно предположить, что в исследованных фазах натриевых кобальтатов присутствуют два типа носителей заряда: электроны и дырки. При комнатной температуре вклад дырок в коэффициент Холла больше вклада электронов, поэтому  $R_H > 0$ , а при низких температурах вклад электронов становится больше, поэтому коэффициент Холла меняет знак на отрицательный [A13].

Остаточное сопротивление  $\rho_0 = 1, 7(1)$  мкОм · см (рис. 4.13) синтезирован-

ных образцов Na<sub>0,67</sub>CoO<sub>2</sub> на порядок меньше значений, упоминавшихся ранее в литературе [32, 92], что говорит о меньшей концентрации дефектов (см. раздел 4.1.5) и высоком качестве синтезированных нами кристаллов.

Параметр A, в модели ферми-жидкости зависящий от величины электронэлектронного взаимодействия (см. раздел 4.1.5), для фазы натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0,67 принимает значение A = 0,57(2) мкОм·см· $K^{-2}$  (рис. 4.13), а для фазы с x = 0,77 равен A = 0,47(2) мкОм· см· $K^{-2}$  (рис. 4.15). Значения параметра A превышают значения, характерные для классических металлов, и скорее ближе к значениям параметра A в системах с тяжелыми фермионами [90]. Например, для соединения UPt<sub>3</sub> параметр A = 0,50 (1,55) мкОм· см· $K^{-2}$  для тока, направленного параллельно (перпендикулярно) кристаллографической оси с кристалла [93]. Большая величина параметра A в фазах натриевых кобальтатов с x = 0,67 и 0,77, как и в системах с тяжелыми фермионами, возможно, указывает на большую эффективную массу носителей заряда.

При низких температурах удельное сопротивление фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0,67 и 0,77 зависит от величины магнитного поля (рис. 4.13 и 4.15). Для металлов, в которых есть только один тип носителей заряда и одна зона проводимости, магнетосопротивление должно быть равно нулю [83]. Возникновение магнетосопротивления можно обосновать в рамках двухзонной модели (см. раздел 4.1.3). Поэтому наличие магнетосопротивления, как и наличие зависимости коэффициента Холла  $R_H$  от температуры, может указывать на существование нескольких зон проводимости в фазах натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0,67 и 0,77.

Величины магнетосопротивления фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0,67 и 0,77 при 0 К и величине магнитного поля 9 Тл совпадают и равны  $\Delta \rho / \rho_0 = 1,6$  (см. формулы (4.18) и (4.19)) — эти величины значительно больше величин магнетосопротивления, характерных для классических металлов  $\Delta \rho / \rho_0 < 0,01$  [83].

Коэффициент Холла  $R_H$  соединения Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> при T = 0 К равен  $R_H = -0,03(2) \cdot 10^{-9}$  м<sup>3</sup>/Кл (рис. 4.14). Малые значения коэффициента Холла характерны для металлов, в которых присутствуют два типа носителей заряда, и их вклады в коэффициент Холла сопоставимы по величине. Поэтому можно предположить, что в фазе натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> при низких температурах в переносе заряда участвую два типа носителей заряда.

Коэффициент Холла  $R_H$  фазы натриевых кобальтатов  $Na_{0,77}CoO_2$  зависит от величины магнитного поля B (рис. 4.16). Похожая зависимость  $R_H(B)$  ранее была экспериментально обнаружена в кристаллах рутенатов стронция, допированных кальцием  $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$  [94]. Возможно, в фазе натриевых кобальтатов  $Na_{0,77}CoO_2$ , как и в кристаллах рутенатов стронция  $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ , на перенос заряда помимо внешнего магнитного поля оказывает влияние и внутреннее магнитное поле. В таких случаях эффект Холла называют аномальным [95].

## 4.4.3. Применение двухзонной модели для описания транспортных свойств фаз натриевых кобальтатов $Na_xCoO_2$ с содержанием натрия x = 0,67 и 0,77

Результаты исследования транспортных свойств, обобщенные в разделе 4.4.2, указывают на то, что в фазах натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  с содержанием натрия x = 0,67 и 0,77 есть, как минимум, два типа носителей заряда. Так как коэффициент Холла меняет знак при понижении температуры, носителями заряда являются электроны и дырки.

В разделе 4.1.4 было показано, что в соединении  $Na_x CoO_2$  на каждый ион кобальта приходится k = 1 - x дырок. Если предположить, что есть вторая зона проводимости, на которую из первой зоны могут переместиться  $n_e$  электронов, то в первой зоне проводимости электронов станет меньше на  $n_e$ , а значит концентрация дырок в этой зоне на  $n_e$  увеличится. Тогда в системе будут два типа носителей:  $n_e$  электронов и  $n_h = k + n_e$  дырок. В рамках этой модели концен-

Таблица 4.1. Результаты экстраполяции температурной зависимости удельного сопротивления  $\rho$ , коэффициента Холла  $R_H$  и магнетосопротивления  $\Delta \rho / \rho_0$  при 0 К для фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0,67 и 0,77, и рассчитанные на основе этих значений концентрации электронов  $n_e$  и дырок  $n_h$  на один атом кобальта и подвижности электронов  $\mu_e$  и дырок  $\mu_h$ . Расчет проведен в рамках двухзонной модели.

x	0,67	0,77
$ ho_0,$ мкОм· см	1,7(1)	16,4(1)
$R_{H}, 10^{-9} \text{ м}^{3} \cdot \text{ Кл}$	-2,3(1)	0,03(10)
$\Delta  ho /  ho_0$	1,6(2)	1,6(2)
$n_h$	0,36	0,23
$n_e$	0,03	$10^{-6}$
$\mu_h,\mathrm{cm}^2/\mathrm{B}{\cdot}\mathrm{c}$	236	63
$\mu_e,~{ m cm}^2/{ m B}{\cdot}{ m c}$	$3 \cdot 10^{3}$	$31 \cdot 10^{3}$

трации электронов и дырок будут связаны соотношением:

$$n_h - n_e = 1 - x = k. (4.20)$$

Если записать систему уравнений, состоящую из формулы (4.20) и формул для удельного сопротивления (4.6), коэффициента Холла (4.7) и магнетосопротивления (4.9), используемых в рамках двухзонной модели (см. раздел 4.1.3), то ее можно будет однозначно решить для неизвестных концентраций электронов  $n_e$ и дырок  $n_h$  и их подвижностей  $\mu_e$  и  $\mu_h$ , соответственно [A13].

В разделах 4.3.2 и 4.3.3 были получены экстраполированные значения удельного сопротивления  $\rho$ , коэффициента Холла  $R_H$  и магнетосопротивления  $\Delta \rho / \rho_0$  фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0,67 и 0,77 при T = 0 K — результаты экстраполяции приведены в таблице 4.1. Используем эти значения для оценки концентраций и подвижностей электронов и дырок в рамках двухзонной модели [A13]. Результаты расчетов также приведены в таблице 4.1. Для фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> получилась очень маленькая концентрация электронов, которая компенсируются огромной подвижностью. Возможно, для этой фазы нельзя использовать формулу (4.20) и требуются дальнейшие исследования.

### Исследование осцилляций сопротивления в фазе натриевых кобальтатов $Na_xCoO_2$ с x = 0.77

Как показано в предыдущей главе, величина удельного сопротивления фазы натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  с содержанием натрия x = 0,77 при низких температурах зависит от величины внешнего магнитного поля — см. рис. 4.16. Было принято решение исследовать эту зависимость в бо́льших магнитных полях. В этой главе представлены результаты исследования удельного сопротивления монокристаллов этой фазы натриевых кобальтатов при изменении величины внешнего магнитного поля в диапазоне 0..70 Тл и при температурах ниже 2 К. В экспериментах были обнаружены осцилляции удельного сопротивления при изменении величины магнитного поля — в литературе подобное явление называется квантовыми осцилляциями, или эффектом Шубникова — де Гааза [96].

#### 5.1. Физические причины возникновения осцилляций удельного сопротивления

#### 5.1.1. Квантовые осцилляции в двумерном электронном газе

Возникновение осцилляций удельного сопротивления при изменении величины магнитного поля не поддается объяснению с точки зрения классической физики и может быть объяснено в рамках квантовой механики. Для этого необходимо решить задачу о рассеянии электрона в магнитном поле, так как вероятность рассеяния электрона определяет величину удельного сопротивления и пропорциональна числу состояний, в которые электрон может попасть в результате рассеяния. Рассмотрим двумерный электронный газ, который находится в



Рис. 5.1. Схема уровней энергии электронов в нулевом магнитном поле B = 0 и схема энергиических уровней Ландау в магнитном поле B > 0 [97].

плоскости *xy*. В нулевом магнитном поле состояние электрона в электронном газе описывается волновым вектором **k** с координатами в пространстве волновых векторов ( $k_x, k_y$ ). Энергия электрона с массой *m* равна:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2,\tag{5.1}$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка. В магнитном поле  $B \parallel z$  электроны под действием силы Лоренца будут двигаться по окружностям в плоскости xy. Тогда вместо волнового вектора **k** для описания состояния электрона в магнитном поле удобно использовать квантовое число l, которое можно соотнести с радиусом орбиты вращения электрона. Энергия электрона с зарядом e будет зависеть от величины магнитного поля B:

$$E = \frac{e\hbar B}{2m}(2l+1). \tag{5.2}$$

Это приведет к тому, что изначально квазинепрерывный набор энергетических уровней, описываемый уравнением (5.1), в магнитном поле B > 0 превратится в набор дискретных энергетических уровней — уровней Ландау (рис. 5.1). Это явление называется орбитальным квантованием [79]. Энергетические уровни электронов для краткости будем далее называть просто уровнями.

Кратность вырождения каждого уровня пропорциональна величине маг-

нитного поля [98]:

$$g = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \frac{2\pi e}{\hbar} B = cB,\tag{5.3}$$

где L — длина стороны квадрата, который ограничивает электронный газ в плоскости xy.

На рисунке 5.2 (а) для гипотетической системы из 50 электронов показано, как электроны перераспределяются по уровням Ландау (5.2) при изменении величины магнитного поля (для удобства примем в (5.3) коэффициент c = 1). При температуре абсолютного нуля все нижние энергетические уровни заполнены. В малом магнитном поле кратность вырождения уровней q мала, поэтому квантовое число  $\lambda$ , соответствующее верхнему полностью заполненному уровню, велико. Например, при B = 10 Тл величина  $\lambda = 5$  (q = 10). С увеличением магнитного поля кратность вырождения каждого уровня будет расти, поэтому электроны будут перераспределяться по нижним уровням и величина  $\lambda$  будет уменьшаться — при B = 25 Тл уровень l = 2 уже пуст, а уровни l = 0 и l = 1заполнены целиком, так что  $\lambda = 1$  (q = 25). Однако при величине магнитного поля B = 20 Тл на каждом из уровней l = 0 и l = 1 находится по g = 20электронов, а уровень l = 2 заполнен частично и на нем находится 10 электронов, но при этом  $\lambda = 1$ . Таким образом при увеличении магнитного поля количество заселенных уровней и заселенность верхнего уровня меняется, а значит меняется вероятность рассеяния электрона, так как она пропорциональна числу состояний, в которые электрон может попасть в результате рассеяния.

На рисунке 5.2 (б) представлено распределение электронов по уровням Ландау в зависимости от обратной величины магнитного поля  $B^{-1}$ . Видно, что в этих координатах заселенность верхнего уровня Ландау меняется периодически с периодом  $\Delta(B^{-1}) = 0,02$  Тл<sup>-1</sup>, а частота наблюдаемых осцилляций удельного сопротивления будет равна  $F = \frac{1}{\Delta(B^{-1})} = 50$  Тл.

Выводы о периодичности осцилляций заселенности верхнего уровня Ландау в координатах  $B^{-1}$  остаются справедливы и для реальных систем с большим



Рис. 5.2. а) Распределение электронов по уровням Ландау (5.2) при изменении величины магнитного поля B для гипотетической системы из N = 50 электронов. б) Распределение электронов по уровням Ландау (5.2) для той же системы, но по оси абсцисс отложена обратная величина магнитного поля  $B^{-1}$ . В этих координатах моменты, когда все уровни в системе заполнены, периодичны с периодом  $\Delta(B^{-1}) = 0,02$  Тл<sup>-1</sup>. Заселенность верхнего уровня меняется с тем же периодом.

числом электронов [97]. Например, если число электронов сравнимо с числом Авогадро  $N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$ , то кратность вырождения уровней Ландау электронного газа, заключенного в квадрате со сторонами  $1 \times 1$  см<sup>2</sup>, в магнитном поле B = 10 Тл будет равна  $g \approx 2 \cdot 10^{11}$ , а номер высшего заполненного уровня будет большим:  $\lambda \approx 3 \cdot 10^{12}$ .

#### 5.1.2. Связь частоты осцилляций и формы поверхности Ферми

В трехмерном электронном газе, находящемся в магнитном поле  $B \parallel z$ , энергия электрона зависит от квантового числа l и компоненты волнового вектора  $k_z$  [99]:

$$E = \frac{e\hbar B}{2m}(2l+1) + \frac{\hbar^2}{2m}k_z^2.$$
 (5.4)

Поверхности с постоянным значением l будут представлять собой соосные цилиндры, ось симметрии которых направлена вдоль оси Oz — трубки Ландау (см. рис. 5.3 (a)). При T = 0 К все состояния с минимальной энергией E (5.4) будут заняты, так что поверхность постоянной энергии, которая разделяет заселенные

107



Рис. 5.3. а) Схематическое изображение трубок Ландау в пространстве волновых векторов **k** в случае сферической поверхности Ферми [96]. Трубки Ландау соосны, их ось симметрии направлена вдоль магнитного поля *B*. Поверхность Ферми показана пунктирной линией, при T = 0 К заняты только квантовые состояния, находящиеся внутри нее. б) Гипотетическая поверхность Ферми (ПФ), изображенная в пространстве волновых векторов **k** [79]. На ПФ выделены контуры, обладающие экстремальной площадью при различных направлениях магнитного поля. Для магнитного поля **B**<sub>1</sub>, направленного вдоль оси **k**<sub>1</sub>, сечения (1), (2) и (3) обладают экстремальной площадью. Когда вектор индукции магнитного поля направлен вдоль **k**<sub>2</sub>, только сечение (4) будет обладать экстремальной площадью.

и незаселенные квантовые состояния — поверхность Ферми (ПФ), будет иметь сферическую форму. Такая ПФ показана на рис. 5.3 (а) пунктирной линией.

Если увеличивать магнитное поле B, то радиус трубок Ландау будет расти и они будут по очереди пересекать поверхность Ферми. Заселенность трубки с наибольшей площадью сечения будет меняться быстрее чем у других трубок, и именно она будет давать основной вклад в осцилляции плотности состояний вблизи поверхности Ферми. Как и в случае двумерного электронного газа (см. раздел 5.1.1), осцилляции будут периодичны в шкале  $B^{-1}$ . С этим же периодом будет осциллировать вероятность рассеяния электрона и, как следствие, удельное сопротивление.

В случае ПФ более сложной формы, как, например, на рис. 5.3 (б), плот-

108
ность состояний будет меняться быстрее всего на трубках, которые пересекают П $\Phi$  в области, где площадь сечения П $\Phi$ , перпендикулярного магнитному полю B, экстремальна — то есть минимальна или максимальна. Согласно формуле Онсагера, частота квантовых осцилляций F будет определяться площадью экстремального сечения П $\Phi$   $A_e$  [79]:

$$F = A_e \frac{\hbar}{2\pi e},\tag{5.5}$$

где *е* — заряд электрона, *ћ* — постоянная Планка.

Для ПФ на рисунке 5.3 (б) для направления вектора индукции магнитного поля **B**<sub>1</sub> вдоль волнового вектора **k**<sub>1</sub> сечения с максимальной площадью обозначены контурами (1) и (2). Сечение, обладающее минимальной площадью, показано контуром (3). Тогда в эксперименте будут наблюдаться две частоты осцилляций. Согласно формуле Онсагера (5.5) осцилляции с меньшей частотой будут соответствовать экстремальному сечению поверхности Ферми (3), обладающему меньшей площадью, а осцилляции с большей частотой будут соответствовать экстремальным сечениям (1) и (2), которые обладают одинаковой площадью. Если вектор индукции магнитного поля на рисунке 5.3 (б) направлен вдоль вектора **k**<sub>2</sub>, то экстремальным будет только одно сечение (4) и в эксперименте будут наблюдаться осцилляции с одной частотой.

Таким образом, измерив частоту осцилляций *F* и используя формулу Онсагера (5.5), можно рассчитать площадь экстремального сечения поверхности Ферми:

$$A_e = \frac{2\pi eF}{\hbar} = 9,55 \cdot 10^{-5} F \ [\text{\AA}^{-2}], \tag{5.6}$$

где в квадратных скобках указана размерность площади в пространстве волновых векторов **k**.

## 5.1.3. Влияние температуры на амплитуду осцилляций удельного сопротивления

Амплитуда квантовых осцилляций удельного сопротивления определяется следующим образом [96]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho}.\tag{5.7}$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление, измеренное как функция величины магнитного поля B, а  $\rho_0$  — удельное сопротивление, полученное в результате аппроксимации зависимости  $\rho(B)$  гладкой функцией без осцилляций, например, полиномом.

Для описания амплитуды осцилляций используется уравнение Лифшица — Косевича (ЛК) [96], согласно этому уравнению амплитуда пропорциональна фактору Дингла  $R_{D,p}$  и температурному фактору  $R_{T,p}$ :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \sim R_{D,p} R_{T,p}.$$
(5.8)

Кроме этого, уменьшение амплитуды осцилляций может быть вызвано неоднородностью образца и неоднородностью магнитного поля[96].

Фактор Дингла  $R_{D,p}$  учитывает влияние на амплитуду осцилляций среднего времени между актами рассеяния носителей — времени релаксации  $\tau$  [96]:

$$R_{D,p} = \exp\left[\frac{-\alpha pmT_D}{B_0}\right], \quad T_D = \frac{\hbar}{2\pi k_B \tau}, \tag{5.9}$$

где константа альфа а в этом выражении определяется следующим образом:

$$\alpha = \frac{2\pi^2 k_B m_e}{e\hbar},\tag{5.10}$$

*p* — число оборотов, которое электрон успевает совершить по замкнутой орбите,
 *m* — эффективная масса носителей заряда, выраженная в массах электрона *m<sub>e</sub>*,
 *T<sub>D</sub>* — температура Дингла, а *m<sub>e</sub>* и *e* — масса и заряд электрона, соответственно.
 *B*<sub>0</sub> — величина магнитного поля, определяемая как:

$$B_0^{-1} = \frac{B_1^{-1} + B_2^{-1}}{2}, \tag{5.11}$$

В этой формуле  $B_1$  и  $B_2$  — это граничные значения величины магнитного поля, которые используются при анализе осцилляций. Из формулы (5.9) следует, что чем больше время релаксации  $\tau$ , тем меньше температура Дингла и больше амплитуда осцилляций. Также из формулы (5.9) следует, что при увеличении величины магнитного поля амплитуда осцилляций становится больше.

Температурный фактор  $R_{T,p}$  в формуле Лифшица — Косевича (5.8) приводит к тому, что с ростом температуры амплитуда осцилляций уменьшается. Этот эффект вызван размытием уровня Ферми при повышении температуры. Температурный фактор  $R_{T,p}$  определяется следующей формулой [96]:

$$R_{T,p} = \frac{\alpha pmT/B_0}{\sinh(\alpha pmT/B_0)},\tag{5.12}$$

где  $\alpha$  — константа определяемая выражением (5.10), m — эффективная масса носителей заряда, выраженная в массах электрона  $m_e$ , T — температура образца. Величина магнитного поля  $B_0$  определяется выражением (5.11).

### 5.2. Эксперименты по исследованию зависимости удельного сопротивления от величины магнитного поля

#### 5.2.1. Методика подготовки образцов

В экспериментах исследовались монокристаллы натриевых кобальтатов  $Na_xCoO_2$  с содержанием натрия x = 0,77. Все образцы были исследованы с помощью метода рентгеновской дифракции, чтобы убедиться, что после электрохимической обработки в образцах не содержится фаза с содержанием натрия x = 0,78. Методика подготовки образцов схожа с методикой, описанной в главе про измерения транспортных свойств кристаллов натриевых кобальтатов (см. раздел 4.2.3). Отличия заключаются в форме образца и расположении контактных площадок — см. рис. 5.4.



Рис. 5.4. а) Схема крепления проводов, которая использовалась в экспериментах по исследованию осцилляций удельного сопротивления. б) Фотография кристалла натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0,77, закрепленного на держателе образца для измерений в импульсном магнитном поле. Образец (1), обладающий размером  $1,5 \times 0,5 \times 0,03$  мм<sup>3</sup>, приклеен к корундовой подложке (2). Провода, идущие от образца, в нижней части рисунка соединены с медными подводящим проводами (3).

Исследовались образцы были прямоугольной формы со средними размерами  $1, 5 \times 0, 5 \times 0, 03 \text{ мм}^3$ . Схема расположения контактных площадок на образце приведена на рис. 5.4 (а). Для измерения сопротивления использовалась четырехпроводная схема (см. рис. 4.2 (б)), в которой используются независимые провода для подачи тока на образец ( $I_1$  и  $I_2$ ) и для измерения падения напряжения на нем ( $U_1$  и  $U_2$ ). Загиб провода  $U_2$  требуется для уменьшения расстояния между проводами  $U_1$  и  $U_2$ , чтобы уменьшить площадь петли, которую образуют эти провода и образец. Это важно, так как, при изменении величины магнитного поля на этой петле будет наводиться ЭДС индукции, что приведет к увеличению шумов.

Фотография одного из образцов, приготовленного к измерениям, приведена на рис. 5.4 (б). Образец (1) черного цвета закреплен на квадратной подложке из корунда  $Al_2O_3$  (2). Серебряной пастой Dupont 4929 к образцу приклеены четыре золотых провода, которые в нижней части рисунка соединены

112

с медными подводящим проводами (3). Серебреная паста наносилась кольцом вокруг образца, что позволило увеличить площадь контактов и уменьшить их сопротивление. Среднее сопротивление контакта между проводами и образцом в эксперименте было R < 5 Ом.

Непосредственно перед измерениями образец и провода покрывались слоем вакуумной смазки, чтобы уменьшить дрожание проводов в магнитном поле, вызванное силой Ампера. После это вставка с образцом помещалась в криостат <sup>3</sup>Не и охлаждалась.

В эксперименте измерялась зависимость электрического сопротивления R от величины приложенного магнитного поля B. Сопротивление образца R пересчитывается в удельное сопротивление материала  $\rho(B)$  по формуле:

$$\rho = \frac{RS}{L},\tag{5.13}$$

где *S* — площадь поперечного сечения образа, *L* — расстояние между контактными площадками, к которым приклеены провода *U*<sub>1</sub> и *U*<sub>2</sub>.

При расчете удельного сопротивления по формуле (5.13) использовались примерные размеры, так как размер контактных площадок сравнимы по величине с расстоянием между ними. Ошибка при измерении размеров не влияет на результаты анализа данных, так как при расчете амплитуды осцилляций по формуле (5.7) геометрические параметры сокращаются.

Эксперименты по исследованию зависимости удельного сопротивления от величины магнитного поля  $\rho(B)$  проводились совместно с двумя научными группами в лабораториях, где используются различные методы создания больших магнитных полей.

Измерения удельного сопротивления в стационарном магнитном поле проводились совместно с группой Луи Баликаса (Luis Balicas) в национальной лаборатории высоких магнитных полей в г. Таллахасси, США. В этой лаборатории используются резистивные магниты, позволяющие поддерживать заданное магнитное поле в течение долгого времени. Благодаря этому можно провести накопление и усреднение данных, что позволяет увеличить отношение сигнал/шум. В этих экспериментах величина максимального магнитного поля была  $B_{max} = 35$  Тл.

Измерения удельного сопротивления в импульсных магнитных полях проводились совместно с группой Сирила Проста (Cyril Proust) и Давида Виньёля (David Vignolles) в национальной лаборатории высоких импульсных магнитных полей в г. Тулуза, Франция. В этих экспериментах магнитное поле создавалось импульсом тока в течение короткого промежутка времени  $\tau < 150$  мс, максимальное значение величины магнитного поля достигало  $B_{max} = 70$  Тл.

#### 5.2.2. Методика обработки экспериментальных данных

На рис. 5.5 (а) приведена зависимость удельного сопротивления от величины магнитного поля  $\rho(B)$  для одного из кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub>. При величине магнитного поля B > 10 Тл на графике становятся заметны осцилляции удельного сопротивления. Чтобы выделить осциллирующую компоненту, зависимость удельного сопротивления  $\rho(B)$  аппроксимируется гладкой функцией — полиномом третьей степени  $\rho_0(B)$ . Коэффициенты полинома подбираются методом наименьших квадратов. Затем вычисляется осциллирующая компонента  $\Delta \rho / \rho$  (5.7), зависимость которой от величины магнитного поля B представлена на рис. 5.5 (б). Видно, что при увеличении магнитного поля B расстояние между максимумами  $\Delta \rho / \rho$  от обратной величины магнитного поля  $B^{-1}$ , в этих координатах осцилляции становятся периодическими — см. рис. 5.5 (в).

#### Анализ осцилляций удельного сопротивления

На рис. 5.5 (в) в области  $B^{-1} = 0, 4$  Тл<sup>-1</sup> видна особенность (отмечена стрелкой), которая выглядит как сдвиг фазы осцилляций. Также можно обра-



Рис. 5.5. а) Зависимость удельного сопротивления  $\rho$  кристалла натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> от величины индукции магнитного поля *B* при *T* = 0,35 K, магнитное поле направлено вдоль кристаллографической оси *c* кристалла. б) Зависимость осциллирующей компоненты сопротивления  $\Delta \rho / \rho$  как функция величины индукции магнитного поля *B*. в) Зависимость осциллирующей компоненты сопротивления  $\Delta \rho / \rho$  как функция величины индукции магнитного поля *B*. в) отмечена особенность, характерная для осцилляций, содержащих несколько частот, близких по величине. г) Фурье-спектр осцилляций удельного сопротивления.

тить внимание, что расстояние между максимумами немного изменяется. Эти признаки указывают на возможность присутствия двух близких частот осцилляций.

Для анализа зависимости осциллирующей компоненты  $\Delta \rho / \rho$  от  $B^{-1}$  используется дискретное преобразование Фурье (ДПФ) — это один из видов преобразования Фурье, которое применяется для анализа дискретного периодического сигнала. Для ДПФ необходимо, чтобы расстояние между точками последовательности экспериментальных данных  $\Delta \rho / \rho$  было одинаковым в координатах  $B^{-1}$ , для этого проводится линейная интерполяция. Результатом ДПФ является фурье-спектр сигнала, который наглядно демонстрирует, какие частоты осцилляций F можно обнаружить в экспериментальных данных, и позволяет определить их амплитуды.

Так как последовательность экспериментальных данных ограничена, то ее можно рассматривать как результат перемножения бесконечной последовательности экспериментальных данных и весовой функции  $\omega[n]$  с граничными значениями  $B_1$  и  $B_2$ , которую также называют прямоугольной оконной функцией [100]:

$$\omega_R[n] = \begin{cases} 0, & B < B_1 \\ 1, & B_1 \leqslant B \leqslant B_2 \\ 0, & B > B_2. \end{cases}$$
(5.14)

Введем обозначения  $y = \Delta \rho / \rho$ ,  $x = B^{-1}$ , Y — амплитуда линии в фурьеспектре, F — частота осцилляций, тогда формула для ДПФ будет выглядеть следующим образом:

$$Y_k(m) = \sum_{n=0}^{N-1} y_n \omega[n-m] e^{-\frac{2\pi i}{N}kn}.$$
 (5.15)

Такое преобразование называется оконным ДПФ.

На рис. 5.6 приведен фурье-спектр прямоугольной оконной функции (5.14) с граничными значениями  $B_1 = 10$  Тл и  $B_2 = 34$  Тл. Фурье-спектр состоит из



Рис. 5.6. Фурье-спектр прямоугольной оконной функции (5.14) и оконной функции Блэкмана (5.16) при граничных значениях величины магнитного поля  $B_1 = 10$  Тл и  $B_2 = 34$  Тл в линейной (а) и полулогарифмической (б) шкале координат. Видно, что амплитуда первой боковой линии в фурье-спектре прямоугольного окна равна -13 дБ, амплитуда первой боковой линии в фурье-спектре окна Блэкмана равна -58 дБ.

центральной линии и множества боковых линий, обладающих меньшей амплитудой. На рис. 5.6 (б) видно, что амплитуда боковых линий убывает достаточно медленно. В логарифмических координатах амплитуда первой боковой линии равна —13 дБ.

Боковые линии могут помешать различить в фурье-спектре линии с близкими частотами, поэтому в качестве весовой функции при обработке всех экспериментальных данных использовалась весовая функция Блэкмана [101]:

$$\omega[n] = 0,42 - 0,5\cos\left(\frac{2\pi n}{N-1}\right) + 0,08\cos\left(\frac{4\pi n}{N-1}\right)$$
(5.16)

На рис. 5.6 приведен результат ДПФ весовой функции Блэкмана (5.16) с граничными значениями  $B_1 = 10$  Тл и  $B_2 = 34$  Тл. Видно, что амплитуда боковых линий в фурье-спектре функции Блэкмана убывает быстрее, чем в фурье-спектре прямоугольной оконной функции (5.14) — амплитуда первой боковой линии в фурье-спектре функции Блэкмана равна —58 дБ.

При обработке экспериментальных данных граничные значения величины магнитного поля, между которыми наблюдались осцилляции, были равны  $B_1 =$ 

117

10 Тл и  $B_2 = 34$  Тл. Фурье-спектр приведен на рис. 5.7, по нему видно, что в осциллирующей компоненте  $\Delta \rho / \rho$  есть две линии, которым соответствуют две частоты осцилляций  $F_1$  и  $F_2$ .

# Определение частоты и амплитуды осцилляций удельного сопротивления

Фурье-спектр, приведенный на рис. 5.7, состоит из двух близко расположенных линий. Для определения частоты и амплитуды линий фурье-спектр аппроксимируются двумя линиями, форма которых описывается распределением Лоренца:

$$Y(F) = \frac{A_0 \cdot \omega^2}{4(F - F_0)^2 + \omega^2},$$
(5.17)

где  $A_0$  — амплитуда линии,  $\omega$  — ширина линии,  $F_0$  — положение линии или центральная частота, то есть частота F, при которой достигается максимальное значение интенсивности Y(F).

На рис. 5.7 приведен пример обработки фурье-спектра, ранее представленного на рис. 5.5 (г). Амплитуда линии с центральной частотой  $F_1 = 108(1)$  Тл равна  $A_1 = 0,33(1)$ , амплитуда линии с центральной частотой  $F_2 = 143(1)$  Тл  $-A_2 = 0,94(1)$ .

## Аппроксимация температурной зависимости амплитуды осцилляций удельного сопротивления

Эффективная масса m носителей заряда в выражении (5.12) влияет на скорость уменьшения амплитуды осцилляций при повышении температуры. Чем больше m, тем быстрее уменьшается амплитуда осцилляций с ростом температуры. Поэтому, анализируя температурную зависимость амплитуды осцилляций A(T), можно рассчитать эффективную массу носителей заряда.

Температурная зависимость амплитуды осцилляций A(T) обычно аппрок-



Рис. 5.7. Фурье-спектр осцилляций удельного сопротивления, аппроксимированный двумя линиями (5.17).

симируется функцией [96]:

$$A(T) = \frac{A_0 T}{\sinh(CT)},\tag{5.18}$$

где  $A_0$  и C — параметры аппроксимации. Параметр  $A_0$  содержит в себе все множители в формуле (5.12), которые не зависят от температуры. Параметр C определяется следующим выражением:

$$C = \frac{\alpha pm}{B},\tag{5.19}$$

где  $\alpha$  — константа, определяемая выражением (5.10), p — число оборотов, которое электрон успевает совершить по замкнутой орбите (номер гармоники в фурье-спектре), B — величина магнитного поля, рассчитанная по формуле (5.11). Для граничных значений  $B_1 = 10$  Тл и  $B_2 = 34$  Тл величина параметра  $B_0 = 15,5$  Тл. Параметр C используется для расчета эффективной массы носителей заряда m.

### Аппроксимация угловой зависимости амплитуды осцилляций удельного сопротивления

Если поверхность Ферми имеет форму сферы, то площадь экстремального сечения, перпендикулярного магнитному полю B, не будет меняться при повороте вектора индукции магнитного поля **B**, а значит, согласно формуле Онсагера (5.5), не будет меняться и частота осцилляций удельного сопротивления (см. раздел 5.1.2).

Допустим, что поверхность Ферми имеет форму цилиндра, ось симметрии которого направлена вдоль кристаллографической оси *c*. Тогда при повороте вектора индукции магнитного поля от направления вдоль кристаллографической оси *c* к направлению, перпендикулярному оси *c*, площадь сечения цилиндрической поверхности Ферми будет расти по закону:

$$S = \frac{S_0}{\cos\alpha},\tag{5.20}$$

где  $S_0$  — площадь сечения, перпендикулярного оси симметрии цилиндра, а  $\alpha$  — угол между осью симметрии цилиндра и магнитным полем B.

Согласно формуле Онсагера (5.5) площадь экстремального сечения поверхности Ферми прямо пропорциональна частоте осцилляций, поэтому формулу (5.20) можно переписать для частоты осцилляций в виде:

$$F(\alpha) = \frac{F_0}{\cos\alpha},\tag{5.21}$$

где  $F_0$  — частота осцилляций, когда направление вектора индукции магнитного поля **В** совпадает с направлением оси симметрии цилиндрической поверхности Ферми. Таким образом, измерив зависимость частоты осцилляций удельного сопротивления от направления вектора индукции магнитного поля относительно кристаллографических осей образца, можно исследовать анизотропию формы поверхности Ферми.

### 5.3. Результаты исследования осцилляций удельного сопротивления

#### 5.3.1. Результаты исследования осцилляций удельного сопротивления в статическом магнитном поле

Осцилляции удельного сопротивления исследовались в трех образцах натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub>, которые были синтезированы независимо друг от друга. Во всех экспериментах магнитное поле *B* было направлено вдоль кристаллографической оси *c* кристалла. Зависимости удельного сопротивления от величины магнитного поля  $\rho(B)$  при температуре T = 0,35 K приведены на рис. 5.8 (a), осциллирующая компонента сопротивления  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$  приведена на рис. 5.8 (б), результаты преобразования Фурье приведены на рис. 5.8 (в) [A14]. При преобразовании Фурье использовался диапазон магнитных полей 10..34 Тл и весовая функция Блэкмана (5.16).

У всех исследованных кристаллов удельное сопротивление  $\rho(B)$  увеличивается с увеличением магнитного поля. Начиная с B = 10 Тл становятся видны осцилляции сопротивления, амплитуда которых нарастает с увеличением магнитного поля B. На фурье-спектре видно, что есть две частоты осцилляций с значениями:  $F_1 = 108(1)$  Тл и  $F_2 = 143(1)$  Тл. При  $F \approx 250 - 300$  Тл на фурье-спектре заметна линия с маленькой амплитудой, ее частота кратна частоте основных линий  $F_1$  и  $F_2$ , поэтому мы считаем, что это вторая гармоника частот  $F_1$  и  $F_2$ . Осцилляций с более высокими частотами в эксперименте не наблюдались.

Наклон зависимостей  $\rho(B)$  немного различается — это может быть вызвано погрешностью измерения размеров образцов и различной концентрацией дефектов в кристаллах. Этот наклон не влияет на величину осциллирующей компоненты  $\Delta \rho / \rho$ , например, на рис. 5.8 (б) периоды осцилляций у всех трех исследованных кристаллов совпадают, а амплитуды отличаются незначительно,



Рис. 5.8. а) Зависимость удельного сопротивления  $\rho$  от величины магнитного поля B трех различных монокристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub>, измеренная при температуре T = 0,35 К. Магнитное поле направлено вдоль кристаллографической оси c. б) Зависимость осциллирующей компоненты сопротивления  $\Delta \rho / \rho$  от обратной величины магнитного поля  $B^{-1}$ . в) Фурье-спектр осциллирующей компоненты сопротивления  $\Delta \rho / \rho$ . Положение линий:  $F_1 = 108(1)$  Тл и  $F_2 = 143(1)$  Тл (см. раздел 5.2.2). При преобразовании Фурье использовался диапазон магнитных полей B = 10..34 Тл.

что говорит о хорошей повторяемости результатов измерений.

Для каждого из трех образцов были исследованы зависимости амплитуды осцилляций от температуры и зависимости частоты осцилляций от угла между кристаллографической осью c кристалла и магнитным полем B. Существенных отличий в свойствах разных образцов мы не обнаружили, поэтому, чтобы не перегружать графики экспериментальными данными, далее будут приведены результаты исследования кристалла натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> с наибольшим сопротивлением R, так как для него отношение сигнал/шум в экспериментах было максимальным.

## Температурная зависимость амплитуды осцилляций удельного сопротивления

На рис. 5.9 представлены результаты исследования зависимости удельного сопротивления  $\rho$  фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> от величины магнитного поля *B*, измеренные при различных температурах ниже 2 К. На рис. 5.9 (а) приведена зависимость удельного сопротивления  $\rho$  от величины магнитного поля *B* [A14]. Наклон кривых  $\rho(B)$  не зависит от температуры, меняется только амплитуда осцилляций — это хорошо видно при B > 25 Тл. При величине магнитного поля  $B \approx 8$  Тл на зависимости  $\rho(B)$  виден перегиб — он становится более заметным при повышении температуры.

На рис. 5.9 (б) приведена осциллирующая компонента удельного сопротивления  $\Delta \rho / \rho$  как функция обратной величины магнитного поля  $(B^{-1})$ . На этом рисунке удельное сопротивление, измеренное при T = 0,95 K, осциллирует с малым периодом. Это хорошо видно в диапазоне обратных магнитных полей  $B^{-1} > 0,07$  Tл<sup>-1</sup>, частота осцилляций  $F \approx 1050$  Tл. Осцилляции с таким периодом не наблюдались при более низких температурах, поэтому мы считаем, что это аппаратурный эффект.

Значения осциллирующей компоненты  $\Delta \rho / \rho$  были использованы для преобразования Фурье, для этого использовался диапазон магнитных полей



Рис. 5.9. а) Зависимость удельного сопротивления  $\rho$  фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> от величины магнитного поля B, измеренная в диапазоне температур 0,35..1,9 K, магнитное поле направлено вдоль кристаллографической оси c. б) Зависимость осциллирующей компоненты сопротивления  $\frac{\Delta \rho}{\rho}$  от обратной величины магнитного поля  $B^{-1}$ . в) Фурье-спектры квантовых осцилляций. г) Температурная зависимость амплитуды линии в фурье-спектре. Экспериментальные данные изображены точками, а результаты аппроксимации функцией (5.18) — сплошной линией. Ошибка измерения амплитуды осцилляций меньше размера точки. Рассчитанные эффективные массы носителей заряда  $m_{eff}$  приведены на графике.

B = 10..34 Тл и весовая функция Блэкмана (5.16). Фурье-спектры приведены на рис. 5.9 (в). Амплитуда линий  $F_1$  и  $F_2$ , уменьшается с повышением температуры. Так как линии находятся рядом, для оценки их амплитуд использовалась аппроксимация фурье-спектра двумя линиями, форма которых описывается распределением Лоренца (см. раздел 5.2.2). Полученная температурная зависимость амплитуд осцилляций с частотами  $F_1$  и  $F_2$  приведена рис. 5.9 (г) — экспериментальные данные изображены точками.

На фурье-спектре в области частот F < 100 Тл также видна линия, амплитуда которой не зависит от температуры. Ее появление вызвано погрешностью аппроксимации экспериментальных данных полиномом третьей степени при вычислении осциллирующей компоненты  $\Delta \rho / \rho$  (см. раздел 5.2.2), поэтому мы не будем учитывать эту линию при дальнейшем анализе данных.

Зависимость амплитуды осцилляций удельного сопротивления от температуры была аппроксимирована функцией (5.18), результаты аппроксимации приведены на рис. 5.9 (г) сплошной линией. Для температурной зависимости амплитуды линии  $F_1$  параметр аппроксимации  $C_1 = 1,9(1)$  K<sup>-1</sup>, для температурной зависимости амплитуды линии  $F_2$  — параметр аппроксимации  $C_2 = 2,2(1)$  K<sup>-1</sup>. Параметр C был использован для расчета эффективной массы носителей (см. раздел 5.2.2). Носители, характеризующиеся частотой осцилляций  $F_1$ , обладают эффективной массой  $m_1 = 2,0(1)m_e$ , где  $m_e$  — масса электрона. Носители, характеризующиеся частотой осцилляций  $F_2$ , обладают эффективной массой  $m_2 = 2,3(1)m_e$ .

### Зависимость частоты осцилляций удельного сопротивления от величины угла между магнитным полем и кристаллографической осью *с*

На рис. 5.10 представлены результаты измерения зависимости удельного сопротивления от величины магнитного поля в фазе натриевых кобальтатов Na<sub>0.77</sub>CoO<sub>2</sub> при различных углах  $\alpha$  между магнитным полем *B* и кристаллогра-

фической осью с. Измерения проводились при температуре 0,35 К.

На рис. 5.10 (а) представлены зависимости удельного сопротивления  $\rho$  как функции величины магнитного поля B, слева на графике приведены значения угла  $\alpha$  между магнитным полем B и кристаллографической осью c кристалла. При увеличении  $\alpha$  наклон кривых уменьшается, также становится меньше амплитуда осцилляций. При  $\alpha = 49^{\circ}$  на зависимости  $\rho(B)$  осцилляции становятся незаметны.

В ходе эксперимента были проведены измерения при промежуточных значениях углов  $\alpha$ , которые на рис. 5.10 (a),(б) и (в) не приводятся, но будут использованы при аппроксимации зависимости частоты осцилляций удельного сопротивления от величины угла  $\alpha$ .

Результат фурье-преобразования осциллирующей компоненты  $\Delta \rho / \rho$  приведен на рис. 5.10 (б). При преобразовании использовался диапазон магнитных полей B = 10..34 Тл и весовая функция Блэкмана (5.16). Для удобства спектры расположены вдоль оси ординат на разной высоте таким образом, что при движении снизу вверх угол  $\alpha$  увеличивается. Численные значения угла приведены справа над каждым из спектров. При  $\alpha = 0$  в фурье-спектре наблюдаются две линии с частотами  $F_1 = 108(1)$  Тл и  $F_2 = 143(1)$  Тл. Их амплитуда убывает с увеличением угла  $\alpha$ . При  $\alpha > 49$  осцилляции становятся практически незаметны, поэтому результаты измерений при больших углах  $\alpha$  не представлены.

Чтобы проследить за изменением частоты осцилляций, фурье-спектры были нормированы по амплитуде (рис. 5.10 (в)). При увеличении угла  $\alpha$  линии  $F_1$  и  $F_2$  в фурье-спектре смещаются в область более высоких частот, то есть частота осцилляций удельного сопротивления увеличивается.

На рис. 5.10 (г) приведена зависимость положения линий в фурье-спектре от величины угла. Сплошной линией на том же графике приведены результаты аппроксимации функцией  $F_0/\cos\alpha$  (5.21), которая характеризует угловую зависимость частоты осцилляций в случае цилиндрической поверхности Ферми, ось симметрии которой совпадает с кристаллографической осью *с*. Из-за



Рис. 5.10. а) Зависимость удельного сопротивления  $\rho$  фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> от величины магнитного поля *B* при *T* = 0,35 K. Удельное сопротивление  $\rho$  измерено при различных углах  $\alpha$  между магнитным полем *B* и кристаллографической осью *c*. б) Фурье-спектры осциллирующей компоненты  $\frac{\Delta \rho}{\rho}$ . Величина угла  $\alpha$  приведена справа. в) Нормированные по амплитуде фурье-спектры осциллирующей компоненты  $\frac{\Delta \rho}{\rho}$  удельного сопротивления. Величина угла  $\alpha$  приведена справа. г) Зависимость частоты осцилляций *F* от величины угла  $\alpha$ . Точками приведены экспериментальные данные, результаты аппроксимации зависимостью  $F_0/\cos\alpha$  приведены сплошной линией.

убывания амплитуды осцилляций при увеличении α нельзя проследить за тем, как меняется положение линии при углах α > 49.

## 5.3.2. Результаты исследования осцилляций удельного сопротивления в импульсном магнитном поле

Удельное сопротивление двух монокристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> было исследовано в импульсном магнитном поле. На рис. 5.11 приведены результаты экспериментов по исследованию монокристалла, в которых отношение сигнал/шум было максимальным. На тех же графиках есть результаты измерений в статическом магнитном поле из раздела 5.3.1, которые приведены для сравнения.

На рис. 5.11 (а) приведена зависимость удельного сопротивления от величины магнитного поля *B*. Видно, что осцилляции удельного сопротивления продолжаются до максимального значения магнитного поля B = 70 Тл. Наклоны зависимостей  $\rho(B)$ , измеренных в стационарных и импульсных магнитных полях, совпадают.

На рис. 5.11 (б) приведена зависимость осциллирующей компоненты удельного сопротивления  $\Delta \rho / \rho$  в зависимости от обратной величины магнитного поля  $B^{-1}$ . Осцилляции становятся заметны при значении обратной величины магнитного поля  $B^{-1} = 0,014 \text{ Tr}^{-1}$  и продолжаются до  $B^{-1} = 0,05 \text{ Tr}^{-1}$ , что соответствует диапазону магнитных полей B = 20..70 Tr. Этот диапазон магнитных полей был использован для оконного фурье-преобразования осциллирующей компоненты  $\Delta \rho / \rho$ , при преобразовании использовалось прямоугольное окно (5.14), чтобы увеличить отношение сигнал/шум. Фурье-спектр приведен на рис. 5.11 (в). Основная частота осцилляций F = 141(1) Tr. Линии, соответствующей частоте осцилляций F = 108(1) Tr, в спектре, полученном при измерениях в импульсных магнитных полях, не видно.



Рис. 5.11. Результаты исследования квантовых осцилляций в монокристалле натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub> в импульсных магнитных полях. Магнитное поле *B* направлено вдоль кристаллографической оси *c* кристалла. а) Зависимость удельного сопротивления  $\rho$  от величины магнитного поля *B*. б) Зависимость осциллирующей компоненты удельного сопротивления  $\Delta \rho / \rho$  от обратной величины магнитного поля  $B^{-1}$ . в) Фурье-спектры осциллирующей компоненты  $\frac{\Delta \rho}{\rho}$ . Для сравнения на всех графиках приведены результаты измерений в стационарном (см. рис. 5.8) и в импульсном магнитном поле.

#### 5.4. Обсуждение результатов

Осцилляции удельного сопротивления при изменении величины магнитного поля  $\rho(B)$  были исследованы в пяти независимо синтезированных монофазных монокристаллах натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x = 0.77 — три монокристалла были исследованы в стационарных магнитных полях и два монокристалла в импульсных магнитных полях. Результаты измерений практически совпадают, что говорит о повторяемости как результатов синтеза образцов, так и результатов измерения зависимостей  $\rho(B)$ .

Ранее в работе [92] осцилляции удельного сопротивления исследовались в образцах  $Na_x CoO_2$ , для которых авторы оценивали содержание натрия как x = 0.71 и 0.84. Для определения содержания натрия x использовались аналитические методы, дающие усредненные значения х для области поверхности образца. Также в работе [92] не приведены рентгеновские дифрактограммы исследованных образцов, что не позволяет нам оценить в них содержание натрия. В фурье-спектрах осцилляций удельного сопротивления наблюдались широкие линии. В случае образца Na<sub>0.71</sub>CoO<sub>2</sub> линия занимала диапазон частот F = 50..1000 Тл, а в случае образца  $Na_{0,84}CoO_2$  — диапазон частот F = 50..350 Тл. Наличие широких линий в фурье-спектрах осцилляций удельного сопротивления может быть вызвано присутствием нескольких фаз с различным содержанием натрия в исследованных образцах. В экспериментах, представленных в тексте диссертации, использовались монофазные монокристаллы, в фурье-спектре осцилляций наблюдаются узкие линии, приведены температурные и угловые зависимости осцилляций удельного сопротивления, поэтому результаты исследований надежны и являются новыми [A14].

# 5.4.1. Свойства поверхности Ферми фазы натриевых кобальтатов $Na_{0,77}CoO_2$

В экспериментах по исследованию зависимости удельного сопротивления от величины магнитного поля  $\rho(B)$  в стационарных магнитных полях B = 0..35 Тл были обнаружены осцилляции  $\rho$  с частотами  $F_1 = 108(1)$  Тл и  $F_2 = 143(1)$  Тл. При анализе результатов экспериментов в импульсном магнитном поле в диапазоне магнитных полей B = 20..70 Тл были обнаружены осцилляции удельного сопротивления с частотой F = 141(1) Тл. Возможно, большое магнитное поле B > 35 Тл повлияло на форму поверхности Ферми. Тем не менее, основная частота осцилляций сохранилась, следовательно, кардинальной перестройки поверхности Ферми в высоких магнитных полях B > 35 Тл не происходит.

Увеличение частоты осцилляций при увеличении значения угла  $\alpha$  между магнитным полем и кристаллографической осью *c* на рис. 5.10 (в) является признаком отклонения формы поверхности Ферми от сферической, а резкое убывание амплитуды осцилляций может быть связано с быстрым увеличением площади сечения поверхности Ферми (см. раздел 5.2.2). Угловые зависимости частоты осцилляций хорошо описываются функцией (5.21) — это может указывать на то, что поверхность Ферми анизотропна. Для того, чтобы можно было утверждать о цилиндрической форме ПФ, нужны данные при больших углах  $\alpha$ .

Используя формулу (5.6) и экспериментально полученные частоты осцилляций удельного сопротивления  $F_1$  и  $F_2$ , были рассчитаны площади экстремального сечения поверхности Ферми A в пространстве волновых векторов **k**:

$$A_1 = 10, 3(1) \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-2}, \quad A_2 = 13, 7(1) \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-2}$$
 (5.22)

Рассчитаем отношение площади экстремального сечения A к площади сечения первой зоны Бриллюэна  $A_{BZ} = 5,65 \text{ Å}^{-2}$  (см. раздел 1.4), выраженное в про-

центах:

$$a_1 = 0, 18 \%, \quad a_2 = 0, 24 \%.$$
 (5.23)

Для экстремальных сечений поверхности Ферми, описываемых частотами осцилляций  $F_1$  и  $F_2$ , были рассчитаны эффективные массы носителей заряда (см. раздел 5.3.1):

$$m_1 = 2,0(1) \ m_e, \quad m_2 = 2,3(1) \ m_e,$$
 (5.24)

где  $m_e$  — масса электрона. Данные опубликованы в работе [A14].

## 5.4.2. Влияние упорядочения натрия на поверхность Ферми фазы натриевых кобальтатов Na<sub>0,77</sub>CoO<sub>2</sub>

Сечения поверхности Ферми, рассчитанные в работе [36] для соединения Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, приведены на рис. 1.10. Наиболее близкими по содержанию натрия к фазе натриевых кобальтатов  $Na_{0.77}CoO_2$  являются соединения с x = 0.73 и 0.88, которые представлены на рис. 1.10 (г) и (д). С помощью формулы (5.5) оценим частоты осцилляций, соответствующие ПФ этих соединений. Для соединения с x = 0.73 в эксперименте ожидались бы осцилляции с частотами 4,5 кTл и 13 кTл, а для соединения x = 0.88 — осцилляции с частотой  $F \approx 0.7$  кТл. Эти значения больше частот осцилляций, которые мы наблюдали в эксперименте. Согласно результатам ARPES-экспериментов, в фазе натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия x > 0,5 существует большая  $\Pi \Phi$  с центром симметрии в точке Г $[43-45,\ 48,\ 49]$ — частота осцилляций, соответствующая этой П $\Phi,$  $F>13~{
m kTr},$  что значительно больше экспериментально измеренных нами частот осцилляций. В работе [36] упорядочение ионов натрия не учитывается при расчете структуры энергетических зон, также в ARPES-экспериментах упорядочение ионов натрия на поверхности образца может быть нарушено в процессе пробоподготовки — см. раздел 1.3.2, что и является причиной расхождения приведенных выше оценок частот осцилляций и наших экспериментальных данных.



Рис. 5.12. Слева на рисунке изображено сечение поверхности Ферми, рассчитанной в работе [36] для соединения Na<sub>0,73</sub>CoO<sub>2</sub>. На этот рисунок нанесена первая зона Бриллюэна (1) для элементарной ячейки размером  $\sqrt{13}a \times \sqrt{13}a$ , построенной с учетом упорядочения ионов натрия в плоскости *ab* [11]. Справа приведена часть поверхности Ферми в увеличенном виде. Зоны пересечения поверхности Ферми и малой зоны Бриллюэна отмечены синими овалами.

Авторы работы [11] показали, что упорядочение ионов натрия в фазе натриевых кобальтатов Na<sub>0.77</sub>CoO<sub>2</sub> приводит к увеличению элементарной ячейки до размеров  $\sqrt{13}a \times \sqrt{13}a$ , поэтому линейные размеры первой зоны Бриллюэна в плоскости  $(k_x, k_y)$  будут в  $\sqrt{13}$  раз меньше. Нанесем уменьшенную первую зону Бриллюэна на П $\Phi$ , рассчитанную в работе [36] — см. рис. 5.12. То же сечение поверхности Ферми в увеличенном виде приведено на рис. 5.12 справа. Видно, что уменьшенная первая зона Бриллюэна пересекает внутреннюю ПФ — эти области на рис. 5.12 выделены синими овалами. В области пересечений поверхность Ферми должна быть перпендикулярна границе зоны Бриллюэна, тогда в схеме приведенных зон образуются замкнутые поверхности — карманы [97]. Подобная перестройка поверхности Ферми ранее наблюдалась в фазе натриевых кобальтатов Na<sub>0,3</sub>CoO<sub>2</sub> [51]. Отметим, что при упорядочении ионов натрия внешняя  $\Pi \Phi$  на рис. 5.12 также должна перестроиться, только пересекаться она будет с границами зон Бриллюэна более высокого порядка. Однако для проверки этой модели возникновения двух групп анизотропных карманов с небольшими площадями требуются расчеты структуры энергетических зон, учитывающие упорядочение ионов натрия.

#### Заключение

Основные выводы и результаты данной работы могут быть сформулированы следующим образом:

- 1. Определены условия роста, позволяющие методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом синтезировать кристаллы натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с содержанием натрия  $x \approx 0, 8$ . Показано, что выращенные кристаллы представляют собой смесь двух фаз с содержанием натрия  $x \approx 0,77$  и 0,78. Электрохимическим способом синтезированы монофазные кристаллы натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с x = 0,5, 0,67,0,71, 0,72, 0,77. Показано, что в синтезированных кристаллах нет магнитных примесей и они не содержат фаз натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с другим содержанием натрия.
- 2. Разработан цифровой потенциостат-гальваностат для трех-электродной электрохимической ячейки, работающий как в непрерывном, так и в импульсном режимах. Проведено исследование зависимости напряжения на трех-электродной электрохимической ячейке, одним из электродов которой является кристалл натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. Полученная градуировка может быть использована для электрохимического синтеза кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с заданным содержанием натрия.
- 3. Измерены температурные зависимости удельного электрического сопротивления  $\rho$  и коэффициента Холла  $R_H$  в монофазных кристаллах натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с 0,5  $\leq x \leq 0,77$  в диапазоне температур T = 2..300 К. Показано, что транспортные свойства сильно зависят от содержания натрия и меняются немонотонно.
- 4. Измерены транспортные свойства кристаллов  $\mathrm{Na}_x\mathrm{CoO}_2$  с x=0.67 и

x = 0,77 при сверхнизких температурах: T = 0, 1..2 К. В рамках двухзонной модели рассчитаны концентрации носителей заряда и их подвижности при 0 К.

5. Обнаружены осцилляции удельного электрического сопротивления в фазе натриевых кобальтатов  $Na_{0,77}CoO_2$  при T < 2 К. Показано, что осцилляции содержат две частоты  $F_1 = 108(1)$  Тл и  $F_2 = 143(1)$  Тл, которые свидетельствуют о наличии сечений поверхности Ферми в плоскости  $(k_x, k_y)$ , обладающих малой площадью  $A_1 = 10, 3(1) \cdot 10^{-3}$  Å<sup>-2</sup> и  $A_2 = 13, 7(1) \cdot 10^{-3}$  Å<sup>-2</sup>. По температурным зависимостям амплитуд осцилляций определены эффективные массы носителей заряда:  $m_1 = 2, 0(1)m_e$ и  $m_2 = 2, 3(1)m_e$ , где  $m_e$  — масса электрона. В заключение, автор хотел бы выразить благодарность и признательность людям, оказавшим поддержку и без которых эта работа не была бы возможной.

Автор благодарит своих родителей и Диану Галиахметову за постоянную поддержку и заботу.

Автор искренне благодарен Иреку Рафкатовичу Мухамедшину, чей личный пример, требовательность, сочетающаяся с терпением и спокойствием, научное руководство оказали неоценимое влияние как на научные результаты, так и на развитие личности автора. Автор благодарен Henri Alloul за совместное обсуждение результатов, за пример постановки высоких целей и стремления к их достижению. Автор благодарен Дмитрию Альбертовичу Таюрскому за оказанную поддержку и предоставленные возможности для профессионального роста.

Автор признателен Роману Валерьевичу Юсупову, Ленару Рафгатовичу Тагирову, Александру Васильевичу Дуглаву, Георгию Владимировичу Мамину, Владимиру Вениаминовичу Налетову — благодаря вам диссертационная работа стала лучше.

Автор выражает благодарность всем своим коллегам, в том числе Александру Николаевичу Лаврову, Florence Rullier-Albenque, Luis Balicas, Rico Schönemann, Cyril Proust, David Vignolles, Siham Benhabib, за помощь в проведении экспериментов и обсуждение результатов.

Автор признателен Амиру Гумарову, Айрату Киямову, Руслану Батулину, Искандеру Вахитову, Игорю Янилкину, Татьяне Гавриловой, Михаилу Черосову и Алексею Семакину, и всему коллективу лаборатории за дружескую атмосферу и помощь в работе.

#### Список публикаций автора по теме диссертации

- A1. Complex magnetic differentiation of cobalts in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> with 22 K Néel temperature / I. R. Mukhamedshin, I. F. Gilmutdinov, M. A. Salosin, H. Alloul // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. С. 542–546.
- А2. Гильмутдинов И. Ф., Мухамедшин И. Р. Программно-аппаратный комплекс для электрохимического синтеза кристаллов ионных проводников // Приборы и техника эксперимента. — 2017. — Т. 2. — С. 158–159.
- A3. Synthesis of sodium cobaltate Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> single crystals with controlled Na ordering / I.F. Gilmutdinov, I.R. Mukhamedshin, F. Rullier-Albenque, H. Alloul // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2018. Vol. 121. P. 145 150.
- А4. Гильмутдинов И. Ф. Синтез кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>0.75</sub>CoO<sub>2</sub> методом оптической зонной плавки // Итоговая научно-образовательная конференция студентов Казанского университета 2012 года: сборник статей. — Казань, Россия, 2012. — С. 107–109.
- А5. Гильмутдинов И. Ф. Рост кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом // XI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КФУ «Материалы и технологии XXI века»: сборник тезисов. Казань, Россия, 17 мая 2012 г. С. 92.
- Аб. Гильмутдинов И. Ф. Рост кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом // Тезисы докладов XIII Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния. — Екатеринбург, Россия, 7-14 ноября 2012 г. — С. 43.
- А7. Гильмутдинов И. Ф., Мухамедшин И. Р. Синтез кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с x = 0.5 - 0.8 // Сборник тезисов Всероссийской школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». — Казань, Россия, 11-12 декабря 2014 г. — С. 214.

- A8. Gilmutdinov I. F., Mukhamedshin I. R. Synthesis and electrochemical modification of sodium cobaltates  $Na_xCoO_2$  single crystals // Book of abstracts of international workshop on phase transitions and inhomogeneous states in oxides. — Kazan (Russia), 22-25 June, 2015. — P. 57.
- А9. Гильмутдинов И. Ф., Мухамедшин И. Р. Синтез монокристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> с x = 0.5 - 0.8 // Сборник тезисов международной конференции «XXXVII Совещание по физике низких температур». — Казань, Россия, 29 июня - 3 июля 2015 г. — С. 98.
- А10. Гильмутдинов И. Ф., Мухамедшин И. Р. Исследование перспективных материалов для натрий-ионных аккумуляторов и разработка программноаппаратного комплекса для контроля электрохимических процессов в них // Сборник тезисов конференции молодых ученых «Молодежь и инновации Татарстана». — Казань, Россия, 9-10 апреля 2015 г. — С. 45–47.
- А11. Гильмутдинов И. Ф., Мухамедшин И. Р. Разработка программно-аппаратного комплекса для исследования материалов для создания ионных аккумуляторов // Сборник тезисов конференции молодых ученых «Молодежь и инновации Татарстана». — Казань, Россия, 22-23 октября 2015 г. — С. 45–47.
- А12. Гильмутдинов И. Ф., Мухамедшин И. Р. Синтез и исследование транспортных свойств кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> // Сборник Тезисов II Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». — Казань, Россия, 20-23 сентября 2016 г. — С. 204.
- A13. Gilmutdinov I. F., Mukhamedshin I. R., Alloul H. Crystal growth and transport properties of sodium cobaltates Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> // Book of Abstracts of Moscow international symposium on magnetism. — Moscow (Russia), 1−5 July, 2017. — P. 865.
- A14. Electrical transport of Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> single crystals in high-magnetic fields /
  I. F. Gilmutdinov, R. Schönemann, I. R. Mukhamedshin et al. // Book of Abstracts of III International Conference "Spin Physics, Spin Chemistry, Spin

Technology (SPCT-2018)". — Novosibirsk (Russia), 10-15 September, 2018. — P. 95.

А15. Свидетельство № 2018619105 Российской Федерации. Программа для микроконтроллера Texas Instruments TM4C123G программно-аппаратного комплекса для исследования материалов ионных аккумуляторов : свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ / И.Ф. Гильмутдинов, И.Р. Мухамедшин ; заявитель и правообладатель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ)
- № 2018615765; заявл. 05.06.2018 ; зарегистр. 31.07.2018. - 1 с.

#### Список цитируемой литературы

- Superconductivity in two-dimensional CoO<sub>2</sub> layers / K. Takada, H. Sakurai,
   E. Takayama-Muromachi et al. // Nature. 2003. Vol. 422. P. 53-55.
- 2. Mukhamedshin I., Alloul H. Na order and Co charge disproportionation in  $Na_x CoO_2$  // Physica B: Condensed Matter. 2015. Vol. 460. P. 58-63.
- Electrochemical intercalation of sodium in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> bronzes / C. Delmas, J.-J. Braconnier, C. Fouassier, P. Hagenmuller // Solid State Ionics. 1981. Vol. 3-4. P. 165 169.
- 4. The P2-Na<sub>2/3</sub>Co<sub>2/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> phase: structure, physical properties and electrochemical behavior as positive electrode in sodium battery / D. Carlier, J. H. Cheng, R. Berthelot et al. // Dalton Trans. 2011. Vol. 40. P. 9306–9312.
- 5. Ogata M. A new triangular system:  $Na_x CoO_2$  // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2007. - Vol. 19, no. 14. - P. 145282.
- 6. Coupling between electronic and structural degrees of freedom in the triangular lattice conductor  $Na_xCoO_2$  / Q. Huang, M. L. Foo, R. A. Pascal et al. // Phys. Rev. B. -2004. -Vol. 70. -P. 184110.
- Sur de nouveaux bronzes oxygénés de formule Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (x≤1). Le systeme cobalt-oxygene-sodium / C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau, P. Hagen-muller // Journal of Solid State Chemistry. 1973. Vol. 6, no. 4. P. 532 537.
- 8. Na atomic order, Co charge disproportionation and magnetism in  $Na_xCoO_2$  for large Na contents / H. Alloul, I. R. Mukhamedshin, G. Collin, N. Blanchard // EPL (Europhysics Letters). -2008. -Vol. 82, no. 1. P. 17002.
- 9. Sodium ion ordering and vacancy cluster formation in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (x = 0.71 and 0.84) single crystals by synchrotron x-ray diffraction / F. C. Chou, M. W. Chu, G. J. Shu et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 101, no. 12. P. 127404.

- Berthelot R., Carlier D., Delmas C. Electrochemical investigation of the P2– Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> phase diagram // Nature materials. - 2011. - Vol. 10, no. 1. -P. 74–80.
- 11. <sup>23</sup>Na NMR study of sodium order in  $Na_x CoO_2$  with 22 K Néel temperature / H. Alloul, I. R. Mukhamedshin, A. V. Dooglav et al. // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 85. P. 134433.
- Sodium ion ordering in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>: Electron diffraction study / H. W. Zandbergen, M. L. Foo, Q. Xu et al. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 024101.
- 13. Searching for stable Na-ordered phases in single-crystal samples of  $\gamma$ -Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> / G. J. Shu, A. Prodi, S. Y. Chu et al. // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. P. 184115.
- 14. Patterning of sodium ions and the control of electrons in sodium cobaltate /
  M. Roger, D. J. P. Morris, D. A. Tennant et al. // Nature. 2006. Vol. 445. P. 631-634.
- 15. Spin correlations and cobalt charge states: phase diagram of sodium cobaltates / G. Lang, J. Bobroff, H. Alloul et al. // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 78, no. 15. – P. 155116.
- 16. X-ray and electron diffraction studies of superlattices and long-range threedimensional Na ordering in  $\gamma$ -Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (x = 0.71 and 0.84) / F.-T. Huang, M.-W. Chu, G. J. Shu et al. // Phys. Rev. B. -2009. - Vol. 79. - P. 014413.
- 17. Платова Т. А. Исследование упорядочения кристаллической структуры кобальтатов Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub> методом ЯКР : дисс. ... канд. физ.-мат. наук / Т. А. Платова ; Казанский государственный университет им. В.И.Ульянова-Ленина. 2010.
- 18. Meng Y. S., Hinuma Y., Ceder G. An investigation of the sodium patterning in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> ( $0.5 \le x \le 1$ ) by density functional theory methods // The Journal of Chemical Physics. -2008. -Vol. 128, no. 10. -P. 104708.
- 19. Theory of sodium ordering in  $Na_x CoO_2$  / P. Zhang, R. B. Capaz, M. L. Co-

hen, S. G. Louie // Phys. Rev. B. -2005. - Vol. 71, no. 15. - P. 153102.

- 20. Ab initio study of sodium ordering in Na<sub>0.75</sub>CoO<sub>2</sub> and its relation to Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup> charge ordering / Y. S. Meng, A. Van der Ven, M. K. Y. Chan, G. Ceder // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72, no. 17. P. 172103.
- 21. Wang Y., Ni J. Ground state structure of sodium ions in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>: A combined Monte Carlo and first-principles approach // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76, no. 9. P. 094101.
- Hinuma Y., Meng Y. S., Ceder G. Temperature-concentration phase diagram of P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> from first-principles calculations // Phys. Rev. B. - 2008. --Vol. 77, no. 22. - P. 224111.
- 23. High-resolution neutron diffraction study of possible charge ordering in Na<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> / A. J. Williams, J. P. Attfield, M. L. Foo et al. // Phys. Rev. B. - 2006. - Vol. 73. - P. 134401.
- 24. Phase segregation in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> for large Na contents / T. A. Platova,
  I. R. Mukhamedshin, A. V. Dooglav, H. Alloul // JETP Lett. 2010. Vol. 91, no. 8. P. 421-424.
- 25. Nuclear quadrupole resonance and x-ray investigation of the structure of Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub> / T. A. Platova, I. R. Mukhamedshin, H. Alloul et al. // Phys. Rev. B. - 2009. - Vol. 80. - P. 224106.
- 26. Evolution of Co charge disproportionation with Na order in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> /
  I. R. Mukhamedshin, A. V. Dooglav, S. A. Krivenko, H. Alloul // Phys. Rev. B. 2014. Vol. 90. P. 115151.
- 27. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтитах / Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов и др. // Успехи физических наук. 2009. Т. 179. С. 837–860.
- 28. Three-dimensional spin fluctuations in Na<sub>0.75</sub>CoO<sub>2</sub> / L. M. Helme,
  A. T. Boothroyd, R. Coldea et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 94. P. 157206.
- 29. Neutron scattering study of novel magnetic order in  $Na_{0.5}CoO_2$  /

G. Gašparović, R. A. Ott, J.-H. Cho et al. // Phys. Rev. Lett. -2006. - Vol. 96. - P. 046403.

- 30. NMR study of the magnetic and metal-insulator transitions in Na<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>: a nesting scenario / J. Bobroff, G. Lang, H. Alloul et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96, no. 10. P. 107201.
- 31. <sup>59</sup>Co NMR evidence for charge ordering below  $T_{CO} \sim 51$  K in Na<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> / F. L. Ning, S. M. Golin, K. Ahilan et al. // Phys. Rev. Lett. -2008. -Vol. 100, no. 8. P. 086405.
- 32. Charge ordering, commensurability, and metallicity in the phase diagram of the layered Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> / M.L. Foo, Y. Wang, S. Watauchi et al. // Phys. Rev. Lett. - 2004. - Vol. 92. - P. 247001.
- 33. Ferromagnetic in-plane spin fluctuations in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> observed by neutron inelastic scattering / A. T. Boothroyd, R. Coldea, D. A. Tennant et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92. P. 197201.
- 34. Magnetic ordering and spin waves in Na<sub>0.82</sub>CoO<sub>2</sub> / S. P. Bayrakci, I. Mirebeau, P. Bourges et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 94, no. 15. P. 157205.
- Singh D. J. Electronic structure of NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61, no. 20. P. 13397-13402.
- 36. Itinerant in-plane magnetic fluctuations and many-body correlations in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> / M. M. Korshunov, I. Eremin, A. Shorikov et al. // Phys. Rev. B. - 2007. - Vol. 75. - P. 094511.
- 37. Fermi surface of  $Na_x CoO_2$  / P. Zhang, W. Luo, M.L. Cohen, S.G. Louie // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93. P. 236402.
- 38. Electron correlation and fermi surface topology of  $Na_xCoO_2$  / S. Zhou, M. Gao, H. Ding et al. // Phys. Rev. Lett. - 2005. - Vol. 94. - P. 206401.
- 39. Ishida H., Johannes M. D., Liebsch A. Effect of dynamical coulomb correlations on the Fermi surface of Na<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub> // Phys. Rev. Lett. - 2005. -Vol. 94. - P. 196401.

- 40. Singh D. J., Kasinathan D. Destruction of the small fermi surfaces in  $Na_x CoO_2$  by disorder // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 016404.
- 41. Коршунов М. Исследование связи магнетизма и необычной сверхпроводимости в многоорбитальных моделях слоистых соединений переходных металлов : дисс.... д-ра физ.-мат. наук / М.М. Коршунов ; Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук. — 2014.
- 42. Кордюк А. ARPES-эксперимент в фермиологии квазидвумерных металлов // Физика низких температур. — 2014. — Т. 40, № 4. — С. 375–388.
- 43. Fermi surface and quasiparticle dynamics of Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub> investigated by angleresolved photoemission spectroscopy / M. Z. Hasan, Y.-D. Chuang, D. Qian et al. // Phys. Rev. Lett. - 2004. - Vol. 92. - P. 246402.
- 44. ARPES on Na<sub>0.6</sub>CoO<sub>2</sub>: Fermi surface and unusual band dispersion / H.B. Yang, S.-C. Wang, A. K. P. Sekharan et al. // Phys. Rev. Lett. –
  2004. Vol. 92. P. 246403.
- 45. Fermi surface evolution and Luttinger theorem in  $Na_x CoO_2$ : a systematic photoemission study / H.-B. Yang, Z.-H. Pan, A. K. P. Sekharan et al. // Phys. Rev. Lett. -2005. -Vol. 95, no. 14. -P. 146401.
- 46. Angle-resolved photoemission study of the cobalt oxide superconductor Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> · yH<sub>2</sub>O: Observation of the Fermi surface / T. Shimojima, K. Ishizaka, S. Tsuda et al. // Phys. Rev. Lett. − 2006. − Vol. 97. − P. 267003.
- 47. Quasiparticle dynamics in the vicinity of metal-insulator phase transition in  $Na_xCoO_2$  / D. Qian, L. Wray, D. Hsieh et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96. P. 046407.
- 48. Low-lying quasiparticle states and hidden collective charge instabilities in parent cobaltate superconductors / D. Qian, D. Hsieh, L. Wray et al. // Physical review letters. — 2006. — Vol. 96, no. 21. — P. 216405.
- 49. Complete d-band dispersion relation in sodium cobaltates / D. Qian,
L. Wray, D. Hsieh et al. // Physical review letters. — 2006. — Vol. 97, no. 18. — P. 186405.

- 50. Elliptical hole pockets in the Fermi surfaces of unhydrated and hydrated sodium cobalt oxides / J. Laverock, S. B. Dugdale, J. A. Duffy et al. // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. P. 052509.
- 51. Shubnikov-de Haas effect in the metallic state of Na<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub> / L. Balicas,
  J. G. Analytis, Y. J. Jo et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 126401.
- 52. Nesting, spin fluctuations, and odd-gap superconductivity in  $Na_xCoO_2$  / M. D. Johannes, I. I. Mazin, D. J. Singh, D. A. Papaconstantopoulos // Phys. Rev. Lett. - 2004. - Vol. 93. - P. 097005.
- 53. Kuroki K., Tanaka Y., Arita R. Possible spin-triplet f-wave pairing due to disconnected fermi surfaces in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> · yH<sub>2</sub>O // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93. P. 077001.
- 54. Mochizuki M., Yanase Y., Ogata M. Ferromagnetic fluctuation and possible triplet superconductivity in  $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ : Fluctuation-exchange study of the multiorbital Hubbard model // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 94. P. 147005.
- Hüfner S. Photoelectron spectroscopy: principles and applications. Berlin : Springer Science & Business Media, 2013.
- 56. Seah M. P., Dench W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids // Surface and Interface Analysis. 1979. Vol. 1, no. 1. P. 2-11.
- 57. Koohpayeh S., Fort D., Abell J. The optical floating zone technique: A review of experimental procedures with special reference to oxides // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2008. Vol. 54, no. 3. P. 121 137.
- 58. Dabkowska H., Dabkowski A. Crystal Growth of Oxides by Optical Floating Zone Technique // Springer Handbook of Crystal Growth. — Berlin :

Springer Berlin Heidelberg, 2010. – P. 367–391.

- 59. Koohpayeh S. Single crystal growth by the traveling solvent technique: A review // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2016. Vol. 62, no. 4. P. 22 34.
- 60. Koohpayeh S. Crystal growth of functional oxides using an image furnace :
   Ph. D. thesis / S.M. Koohpayeh ; University of Birmingham. 2007.
- 61. Thermophysical properties of sintered SrY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and the related compounds applicable to thermal barrier coating materials / T. Tanaka, K. Kurosaki, T. Maekawa et al. // Advances in Electronic and Electrochemical Ceramics: Proceedings of the 107th Annual Meeting of The American Ceramic Society, Baltimore, Maryland, USA 2005, Ceramic Transactions. Vol. 179. 2012. P. 77.
- 62. Mass and heat transfer in pressure-pulling systems / M. Chesswas, B. Cockayne, D.T.J. Hurle et al. // Journal of Crystal Growth. - 1971. - Vol. 11, no. 3. - P. 225 - 232.
- Komarek A. C. Complex ordering phenomena in transition metal oxides and oxyhalides : Ph. D. thesis / A. C. Komarek ; Universität zu Köln. – 2009.
- 64. Fujita K., Mochida T., Nakamura K. High-temperature thermoelectric properties of  $Na_x CoO_{2-\delta}$  single crystals // Japanese Journal of Applied Physics. 2001. Vol. 40, no. 7R. P. 4644.
- 65. Thermoelectric properties of two Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> crystallographic phases /
  M. Mikami, M. Yoshimura, Y. Mori et al. // Japanese Journal of Applied Physics. 2003. Vol. 42, no. 12R. P. 7383.
- 66. Wang H., Chen Z., Jin Q. Crystal growth and transport properties of α- and γ-phase Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> // Materials Letters. 2005. Vol. 59, no. 29. P. 3917 3920.
- 67. Crystal growth of  $Na_x CoO_2$  under different atmospheres / D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd, R. Coldea, N.R. Charnley // Journal of Crystal Growth. – 2004. – Vol. 271, no. 1. – P. 74 – 80.

- 68. Thermodynamic and transport measurements of superconducting  $Na_{0.3}CoO_2 \cdot 1.3H_2O$  single crystals prepared by electrochemical deintercalation / F. C. Chou, J. H. Cho, P. A. Lee et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 92. P. 157004.
- 69. Single-crystal growth and investigation of Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> and Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> · yH<sub>2</sub>O /
  D. P. Chen, H. C. Chen, A. Maljuk et al. // Phys. Rev. B. − 2004. −
  Vol. 70. − P. 024506.
- 70. Electrochemical de-intercalation, oxygen non-stoichiometry, and crystal growth of Na<sub>x</sub>CoO<sub>2- $\delta$ </sub> / F.C. Chou, E.T. Abel, J.H. Cho, Y.S. Lee // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2005. Vol. 66, no. 1. P. 155 160.
- 71. Single-crystal growth and anisotropic magnetic properties of nonstoichiometric three-layer sodium cobalt oxides / D. P. Chen, Xiaolin Wang, C. T. Lin, S. X. Dou // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. P. 134511.
- 72. Sodium cobaltates: Crystal growth, structure, thermoelectricity, and superconductivity / C.T. Lin, D.P. Chen, A. Maljuk, P. Lemmens // Journal of Crystal Growth. - 2006. - Vol. 292, no. 2. - P. 422 - 428.
- 73. Growth and characterization of high quality single crystals of  $Na_xCoO_2$  / C.T. Lin, D.P. Chen, J.B. Peng, P.X. Zhang // Physica C: Superconductivity and its Applications. -2007. -Vol. 460-462. -P. 471 472.
- 74. Growth of phase pure Na<sub>0.75</sub>CoO<sub>2</sub> single crystals by traveling solvent floating zone (TSFZ) method / C. Sekar, P. Kanchana, S. Paulraj et al. // AIP Conference Proceedings. 2011. Vol. 1349, no. 1. P. 1207-1208.
- 75. Гильмутдинов И. Ф. Синтез кристаллов натриевых кобальтатов Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> методом бестигельной зонной плавки и исследование их магнитных свойств. — Магистерская диссертация / Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2013.
- 76. Simultaneously enhanced thermoelectric power and reduced resistivity of Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by controlling na nonstoichiometry / T. Motohashi, E. Naujalis, R. Ueda et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79, no. 10. P. 1480-

1481.

- 77. Effect of rotation of feed and seed rods on the quality of Na<sub>0.75</sub>CoO<sub>2</sub> single crystal grown by traveling solvent floating zone method / C. Sekar, S. Paulraj, P. Kanchana et al. // Materials Research Bulletin. 2011. Vol. 46, no. 5. P. 675 681.
- Kα<sub>1,2</sub> and Kβ<sub>1,3</sub> x-ray emission lines of the 3d transition metals / G Hölzer,
  M Fritsch, M Deutsch et al. // Physical Review A. 1997. Vol. 56, no. 6. –
  P. 4554.
- 79. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела: в 2 т. Москва : Мир, 1979.
- 80. Study of intercalation/deintercalation of Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> single crystals / C.T. Lin,
  D.P. Chen, P. Lemmens et al. // Journal of Crystal Growth. 2005. Vol.
  275, no. 3. P. 606 616.
- 81. Electronic origin of the step-like character of the discharge curve for  $Na_xCoO_{2-y}$  cathode / J. Molenda, D. Baster, M.U. Gutowska et al. // Functional Materials Letters. -2014. -Vol. 07, no. 06. -P. 1440009.
- Лукомский Ю. Я., Гамбург Ю. Д. Физико-химические основы электрохимии. — Москва : Интеллект, 2008.
- 83. Займан Д. Принципы теории твердого тела. Москва : Мир, 1974.
- 84. Shubnikov de Haas oscillations and the magnetic-field-induced suppression of the charge ordered state in Na<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> / L. Balicas, M. Abdel-Jawad, N. E. Hussey et al. // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 94. P. 236402.
- 85. Абрикосов А. Основы теории металлов. Москва : Наука, 1987.
- 86. van der Pauw L. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape // Philips Res. Rep. – 1958. – Vol. 13, no. 1. – P. 1–9.
- 87. Chwang R., Smith B., Crowell C. Contact size effects on the van der Pauw method for resistivity and Hall coefficient measurement // Solid-State Electronics. — 1974. — Vol. 17, no. 12. — P. 1217 – 1227.

- Metamagnetic transition in Na<sub>0.85</sub>CoO<sub>2</sub> single crystals / J. L. Luo,
   N. L. Wang, G. T. Liu et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93. P. 187203.
- 89. Infrared spectroscopy of the charge ordering transition of Na<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> / N.L. Wang, D. Wu, G. Li et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93, no. 14. P. 147403.
- 90. Giant electron-electron scattering in the fermi-liquid state of  $Na_{0.7}CoO_2$  / S.Y. Li, L. Taillefer, D.G. Hawthorn et al. // Physical review letters. 2004. Vol. 93, no. 5. P. 056401.
- 91. Structural transition in Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> with x near 0.75 due to Na rearrangement /
  Q. Huang, B. Khaykovich, F. C. Chou et al. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 134115.
- 92. Local moment, itinerancy, and deviation from fermi-liquid behavior in  $Na_xCoO_2$  for  $0.71 \le x \le 0.84$  / L. Balicas, Y. J. Jo, G. J. Shu et al. // Phys. Rev. Lett. -2008. -Vol. 100. -P. 126405.
- 93. Joynt R., Taillefer L. The superconducting phases of UPt<sub>3</sub> // Rev. Mod. Phys. - 2002. - Vol. 74. - P. 235–294.
- 94. Anomalous Hall effect in Ca-doped SrRuO<sub>3</sub> films / R. Mathieu, A. Asamitsu,
  K. Takahashi et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. —
  2004. Vol. 272-276. P. E785 E786.
- 95. Anomalous Hall effect / N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda et al. // Rev. Mod. Phys. - 2010. - Vol. 82. - P. 1539–1592.
- 96. Шенберг Д. Квантовые осцилляции в металлах. Москва : Мир, 1994.
- 97. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Москва : Физматлит, 1963.
- 98. Эффекты Шубникова де Гааза и де Гааза ван Альфена в объемных кристаллах и низкоразмерных структурах / Н. Т. Баграев, Е. С. Брилинская, Л. Е. Клячкин и др. // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. — 2011. — Т. 4, № 134. — С. 7–16.

- 99. Брандт Н. Б., Чудинов С. М. Эффект Шубникова де Гааза и его применение для исследования энергетического спектра металлов, полуметаллов и полупроводников // Успехи физических наук. — 1982. — Т. 137, № 7. — С. 479–499.
- 100. Лайонс Р. Цифровая обработка сигналов. Москва : Бином, 2007.
- Сергиенко А. Цифровая обработка сигналов. Санкт-Петербург : БХВ-Петербург, 2011.