

# О ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИМПЕДАНСА КУПРАТА ЛИТИЯ $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ — СЛОИСТОГО ПРОВОДНИКА С ЧАСТИЧНЫМ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕМ

*М. Е. Компан*<sup>a\*</sup>, *М. Е. Бойко*<sup>a</sup>, *М. Д. Шарков*<sup>a</sup>, *В. И. Козлов*<sup>b,c</sup>, *А. А. Буш*<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>b</sup> *Российский технологический университет МИРЭА  
119454, Москва, Россия*

<sup>c</sup> *Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук  
117334, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 2 июля 2025 г.,  
после переработки 15 июля 2025 г.  
Принята к публикации 25 июля 2025 г.

Исследована проводимость купрата лития  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  в широкой области частот 1–105 Гц и в направлениях вдоль и перпендикулярно оси симметрии четвертого порядка. В указанной области величина удельного сопротивления не зависит от частоты и составляет  $\rho = 490$  Ом·см вдоль оси, а перпендикулярно ей (вдоль кристаллических слоев) существенно меньше —  $\rho = 0.4$ – $0.8$  Ом·см, что согласуется с анизотропией кристаллической структуры. Отмечено, что емкость границы между контактом и исследуемым материалом аномально велика, что может быть обусловлено емкостью двойного слоя на границе и рассматриваться как аргумент в пользу существования ионной проводимости

DOI: 10.31857/S0044451025100116

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Купрат лития  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  — один из членов многочисленной группы материалов — купратов (оксикупратов) лития. Вещества в системе Li–Cu–O образуют множество соединений, которые могут кристаллизоваться в различных структурах и обладают разнообразными физическими свойствами [1, 2]. Монокристаллы соединения  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  были получены относительно недавно, материал активно изучается различными исследовательскими группами.

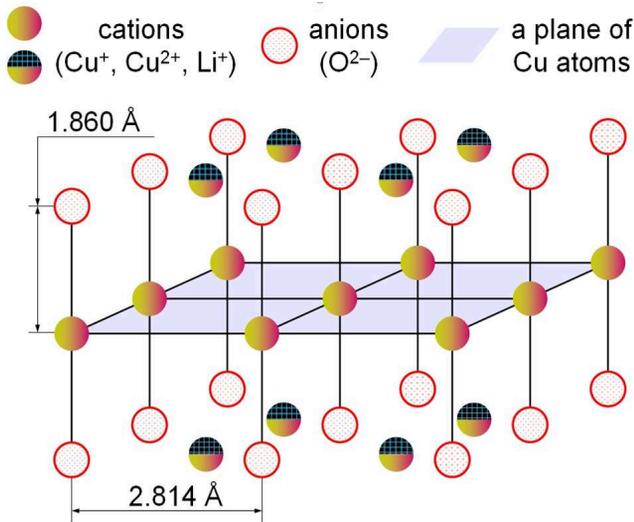
Кристаллическая структура купрата лития  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  определена [2–4]. Он имеет слоистую структуру с тетрагональной осью ( $C_4$ ), направленной перпендикулярно слоям. Элементарная ячейка делится пополам плоскостью зеркальной симметрии перпендикулярно оси  $C_4$ . Группа симметрии решетки  $R_4/mmm$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 2.8142$  Å,  $c = 8.8956$  Å. Элементарная ячейка со-

держит одну формульную единицу. В элементарной ячейке можно выделить слой с магнитными ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , в которых ионы  $\text{Li}^+$  размещены случайным образом. Эти слои разделены плоскостями ионов  $\text{Cu}^+$  (рис. 1).

Важной структурной особенностью  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  является случайный характер расположения ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в определенных плоскостях элементарной ячейки. При этом в подрешетках кислорода и одновалентной меди упорядоченность сохраняется [2, 3]. Такое частичное разупорядочение встречается в суперионных и смешанных проводниках [5, 6], и эта аналогия ставит вопросы о характере проводимости в  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ .

Для многих соединений из группы купратов лития характерно наличие ионов меди с валентностью  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Ион  $\text{Cu}^+$  имеет замкнутую внешнюю электронную оболочку  $3d^{10}$ , и потому является диамагнитным. Парамагнитный ион  $\text{Cu}^{2+}$  имеет оболочку  $3d^9$  и спин  $S = 1/2$ ; соединения этой группы с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  демонстрируют переходы в магнитоупорядоченное состояние. Магнитные свойства  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ , исследуемого в данной работе, изучены в

\* E-mail: kompan@mail.ioffe.ru



**Рис. 1.** Кристаллическая структура купрата лития LiCu<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Плоскость медных катионов показана на четырех ячейках, выделена серым тоном. По вертикали рисунок соответствует половине элементарной ячейки. Схема построена с использованием данных работ [2, 3]

работах [7, 8] с применением сквид-магнитометрии и электронного парамагнитного резонанса. Показано, что материал является антиферромагнетиком с температурой Нееля 123 К.

В данной работе исследована частотная зависимость комплексной проводимости (импеданса). Особенности структуры — сочетание слоистости, частичного разупорядочения, магнитных взаимодействий — делают интересным поиск эффектов, обусловленных взаимодействием указанных механизмов. В частности, как упоминалось, одним из актуальных вопросов является выяснение вклада подвижных ионов лития в проводимость материала.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА И ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Выращивание кристаллов LiCu<sub>3</sub>O<sub>3</sub> осуществлялось методом раствор-расплавной кристаллизации гомогенизированной смеси состава 0.125 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 0.875 CuO на воздухе по описанной в [8, 9] методике. В качестве исходных компонентов использовались карбонат лития Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> квалификации «ч.д.а.» и оксид меди CuO «ос.ч.». Смесь плавил в алундовых тиглях при 1270 °С; расплав выдерживали при этой температуре в течение 0.5 ч и охлаждали до 1090 °С за 0.5 ч, а затем до 915 °С за 95 ч. Выдерживали при 915 °С 10 ч, после чего тигель с закristализованным расплавом быстро извлекали из печи и по-

мещали на массивную металлическую пластину для его резкого охлаждения до комнатной температуры. Необходимость закаливания при температуре около 915 °С связана с тем, что ниже 750 °С, как установлено в [8], происходит разложение фазы LiCu<sub>3</sub>O<sub>3</sub> на Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> и CuO.

Из закristализованного расплава можно было выделить пластинчатые монокристаллы LiCu<sub>3</sub>O<sub>3</sub> черного цвета с размерами в несколько миллиметров, с формой, близкой к прямоугольной, и со сторонами, направленными вдоль осей [110] и [1 $\bar{1}$ 0]. Спайность вдоль перпендикулярных тетрагональной оси C<sub>4</sub> плоскостей (001) позволяла отделять практически плоские монокристаллические образцы.

Предварительная характеристика образцов осуществлялась методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и комбинационного (рамановского) рассеяния.

Данные РСА (рентгеновские дифрактограммы) были получены на лабораторном приборе ДРОН-3 с увеличенной базой, детектором SCSD-4С, позволяющим проводить пошаговое детектирование рассеянного рентгеновского излучения с кристаллом-монохроматором Ge (220) в отражающей (брегговской) конфигурации эксперимента при монохроматизированном CuK<sub>α</sub>-излучении (1.54056 Å). Проводилась регистрация рефлексов от плоскости (001), начиная с рефлекса 001 и заканчивая 0010, а также рефлексов 106, 206, 117.

Результаты рентгеноструктурных исследований мозаичных образцов LiCu<sub>3</sub>O<sub>3</sub> в целом соответствуют литературным данным, полученным из дифрактометрических исследований как моно-, так и поликристаллов LiCu<sub>3</sub>O<sub>3</sub> в работах [2, 3]. Совокупное исследование полуширин рефлексов от 002 до 0010 по методикам Вильямсона–Холла [10] и Семякова–Шеррера [4] показывает, что образец представляет собой текстурированную мозаику с незначительными напряжениями на поверхности и оценкой размеров блоков в глубину от поверхности образца около 520 нм.

Исследование комбинационного (рамановского) рассеяния света выполнялось на микрорамановском комплексе HORIBA-Jobin-Yvon MRS360 с микроскопом OLIMPUS BX41 в неполяризованном свете в геометрии рассеяния назад. Возбуждающий лазер работал на длине волны 6328.1 Å, интенсивность света перед последним объективом была 0.5 мВт.

Рамановские спектры исследуемого материала не могли использоваться для его идентификации, так как до настоящего времени, насколько авторам известно, спектры неупругого рассеяния

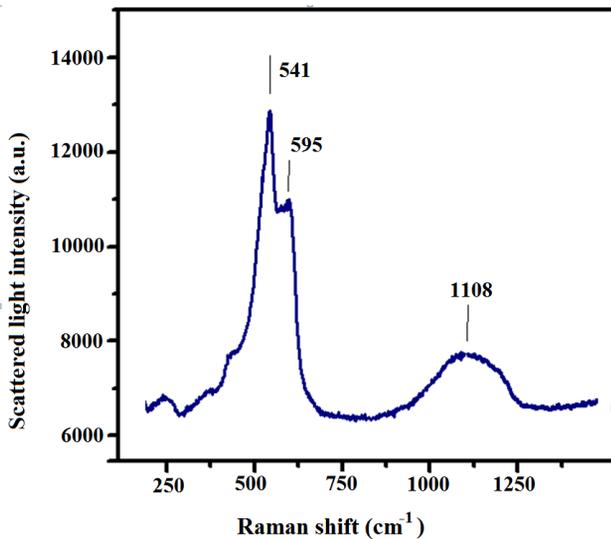


Рис. 2. Спектр рамановского рассеяния кристаллами  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$

света кристаллами  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  не публиковались и не анализировались. Тем не менее полученные в нескольких произвольных точках поверхности спектры были подобны; все содержали двойную полосу  $541\text{--}595\text{ см}^{-1}$  и широкую полосу около  $1108\text{ см}^{-1}$ . Идентичность зарегистрированных спектров позволила полагать отсутствие посторонних фаз вследствие разложения материала (рис. 2).

Электрические измерения проводились на приборном комплексе фирмы Solartron, состоявшем из потенциостата/гальваностата SI-1287 и амплитудно-частотного анализатора SI 1260. Эксперименты по импедансу (комплексной электропроводности) проводились в двух вариантах: с приложением электрического поля вдоль оси  $C_4$  (перпендикулярно слоям) и с приложением поля вдоль слоев, содержащих разупорядочение (перпендикулярно оси  $C_4$ ).

Была также проведена серия экспериментов с контактами из материала с селективной проводимостью по ионам лития, не давшая результатов.

Далее в тексте статьи, в случаях описания измерений на переменном токе, выражение «измеренное напряжение» будет подразумевать раздельно измеренные величины синфазной и ортогональной току компонент напряжения во всем диапазоне частот (чаще  $1\text{--}10^6$  Гц), т. е. соответствующий массив данных, а также его компоненты.

Кроме того, как предельное значение вещественной компоненты импеданса на низкой частоте, измерялась проводимость материала на постоянном токе.

### 3. ИМПЕДАНС ВДОЛЬ ОСИ $C_4$ . РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

#### 3.1. Измерения на постоянном токе

Поскольку имевшиеся для исследования образцы имели толщину вдоль оси  $C_4$  менее миллиметра, измерения с приложением поля вдоль этой оси проводились по двухконтактной схеме. В этой серии экспериментов образцы зажимались плоскими пластинами из стеклоглерода, служившими контактами.

Измерения на постоянном токе показали прежде всего, что применявшиеся стеклоглеродные контакты к исследуемому материалу являются омическими. На кривых вольт-амперных характеристик (ВАХ) ни вблизи нуля напряжений, ни выше не наблюдается резких ступеней, хотя в целом зарегистрированная ВАХ существенно нелинейна (рис. 3). Незначительные по амплитуде скачки, наблюдающиеся на указанных кривых, по-видимому, связаны с перераспределением токов в образце.

В левой части рис. 3, с масштабом по левой оси, приведено несколько последовательных петель ВАХ. Ниже представлены те же данные, пересчитанные в интегральное сопротивление образца ( $U/I$ ), масштаб по правой оси. Стрелками показаны положения «малых» скачков. Цифры у стрелок — напряжение и сила тока, при которых скачки происходят (вольты, амперы). На вставке приведен увеличенный отрезок левой ветви ВАХ. Здесь показана запись трех последовательных (наложившихся в записи) ветвей ВАХ, содержащих наиболее отчетливо различные скачки.

Справа на рис. 3 для демонстрации отсутствия экспоненциальных зависимостей по тем же данным представлены три петли ВАХ в виде так называемого графика Тафеля. Видно, что ветви графика нигде не выходят на прямую (рис. 3), что свидетельствовало бы о наличии какого-то активационного процесса. На этом графике также видны некоторая асимметрия, гистерезис и небольшие скачки. При этом асимметрия, по нашему мнению, не представляет интереса, она свидетельствует лишь о неполной идентичности контактов.

На основании экспериментальных данных можно предположить, что нелинейность ВАХ и гистерезис обусловлены разными процессами.

С чем может быть связан гистерезис? Наиболее простая из возможных причин появления гистерезиса — омический нагрев образца измерительным током. Легко оценить, что при сканировании ВАХ до амплитуды 5 В на образце в максимуме на-

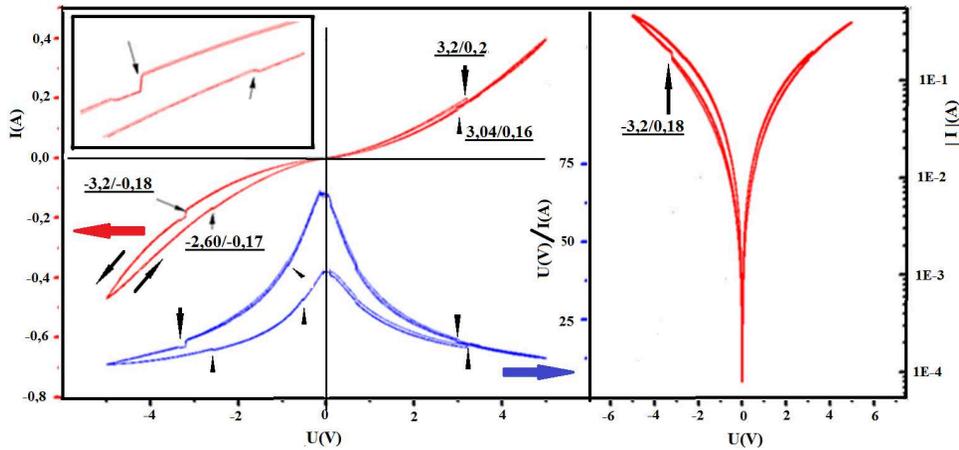


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики образца при измерениях электропроводности параллельно оси  $C_4$

пряжения выделяется мощность 1/4 Вт; эта величина не является пренебрежимо малой. Предположение о влиянии нагрева можно проверить, изменив скорость сканирования. При уменьшении скорости сканирования кривые ВАХ демонстрируют существенно больший гистерезис. Величина гистерезиса увеличивается примерно пропорционально увеличению времени сканирования. Это свидетельствует в пользу того, что гистерезис действительно обусловлен нагревом образца, возможно, в контактных областях.

В то же время основная нелинейность (кривизна) ВАХ почти не изменяется, и это свидетельствует о том, что причина нелинейности иная, не эффект нагрева. Эта основная нелинейность, как указывалось, также будет обсуждена позже.

Тем не менее из экспериментальных кривых видно, что при возврате ВАХ к нулевым значениям действующего напряжения кривые всегда проходят через начало координат с близким по величине наклоном. Это, в свою очередь, означает, что избыточное тепло успевает рассеяться за время порядка четверти периода сканирования ВАХ, что дает основание считать корректным измерение сопротивления на постоянном токе по наклону ВАХ вблизи  $U = 0$  В. Для образца с размерами  $13 \times 4 \times 0.7$  мм<sup>3</sup> вблизи напряжений  $U \approx 0$  В сопротивление, определяемое по наклону ВАХ, составляет 60–80 Ом.

Из этих данных можно оценить удельное сопротивление материала в направлении вдоль оси  $C_4$ :

$$\rho = \frac{RS}{L} = \frac{(60 \div 80) \cdot 0.5}{0.07} \approx 5.2 \pm 0.8 \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}.$$

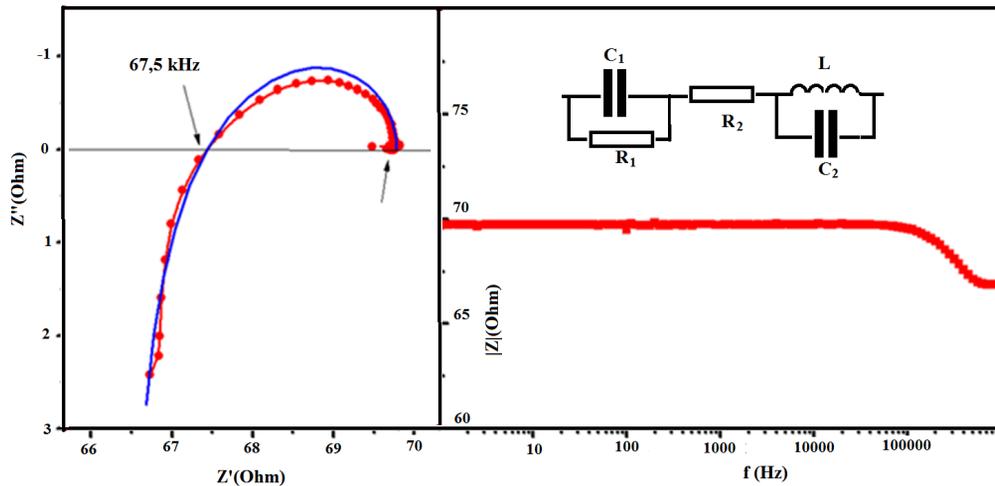
Полученная выше оценка проводимости материала вдоль оси  $C_4$  не является окончательной. Нельзя исключать, что в найденную величину вносит вклад омическое сопротивление границы образец–контакт.

### 3.2. Измерения на переменном токе

Измерения на переменном токе позволяют оценить вклад граничных областей в импеданс. Результаты измерений на переменном токе зависели от амплитуды приложенного переменного напряжения. В данной статье приводятся и обсуждаются только данные для приложенных напряжений 2.5–20 мВ, т.е. для области, в которой импедансные кривые Коула – Коула (К-К) совпадали при различных приложенных напряжениях, т.е. ни вещественная, ни мнимая компоненты импеданса не зависели от приложенного напряжения. (Представление К-К — параметрический график зависимости компонент от частоты. Ось  $x$  — вещественная часть импеданса, т.е. сопротивление; ось  $y$  — мнимая составляющая импеданса; традиционно на графике отрицательные значения направлены вверх [11]).

На рис. 4 приведены экспериментальные графики зависимости импеданса образца от частоты в представлении К-К и эквивалентная схема с элементами, которые моделируют процессы проводимости в образце с контактами.

На модельной эквивалентной схеме  $C_1$  и  $R_1$  — емкость и сопротивление границы,  $L$  и  $C_2$  — элементы, учитывающие паразитные емкость и индуктивность токоподводов,  $R_2$  — сопротивление объемной части образца. Импедансную кривую удается



**Рис. 4.** Измерения на переменном токе вдоль оси  $C_4$ . Слева — импедансная зависимость в представлении К-К. Кривая с точками — эксперимент, сплошная кривая — подгонка. Справа — зависимость модуля импеданса от частоты (по тем же экспериментальным данным) и эквивалентная схема, использованная для интерпретации экспериментальных кривых. Величины элементов эквивалентной цепи, полученные в расчетах, см. в тексте

описать при следующих значениях величин элементов:  $R_1 = 3.38$  Ом,  $C_1 = 157$  пФ,  $R_2 = 66.4$  Ом,  $C_2 = 3.23$  пФ,  $L = 5.44 \cdot 10^{-7}$  Гн. Необходимо заметить, что вид модельной кривой сильно зависит от величин, используемых в расчете, что объясняет количество значащих цифр, использованных при расчетах. Полученная из этих расчетов величина объемной проводимости образца попадает в диапазон, определенный по данным ВАХ. Таким образом, удельное сопротивление купрата лития  $LiCu_3O_3$  в направлении вдоль оси  $C_4$  можно оценить величиной около 470 Ом·см. Точность определения обусловлена преимущественно неидеальностью формы образца и контактов.

#### 4. ИМПЕДАНС ПЕРПЕНДИКУЛЯРНО ОСИ $C_4$ . РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При экспериментах с направлением тока перпендикулярно оси  $C_4$  (вдоль слоев) удлиненная форма образца позволила нанести несколько контактов (схема расположения контактов приведена ниже на рис. 6). Контакты наносились углеродным контактолом, так что проводящая основа контактов совпадала в двух группах измерений. В данном случае измерительные методики частично отличались от случая, когда ток был параллельно оси  $C_4$ . В каждом конкретном случае необходимые детали будут указаны.

Общий вид зависимостей в направлении перпендикулярно оси  $C_4$  в целом подобен зависимостям,

полученным ранее для измерений в направлении параллельно оси  $C_4$ , однако существенно отличается от них в деталях и величинах.

#### 4.1. Измерения на постоянном токе

Результаты, полученные при измерениях на постоянном токе, показаны на рис. 5. В левой части рисунка представлено семейство ВАХ, полученное при непрерывном многократном сканировании напряжения (использовалась пара концевых контактов, рис. 6).

По общему виду кривые ВАХ аналогичны тем, что наблюдались при измерениях с направлением приложенного поля вдоль оси  $C_4$ . Ток нелинейно возрастает с ростом приложенного напряжения, а при переходе напряжения через «0» кривые проходят через начало координат. Однако имеются отличия.

Прежде всего, по сравнению с измерениями вдоль оси  $C_4$ , обращает на себя внимание существенно более сильный дрейф кривых и также более сильный гистерезис (см. рис. 3 и 5).

В правой части рис. 5 показано интегральное сопротивление образца ( $U/I$ ), рассчитанное по данным, приведенным на левом рисунке. Такое представление данных позволяет различить большее количество деталей, которые почти не различимы на графиках ВАХ слева.

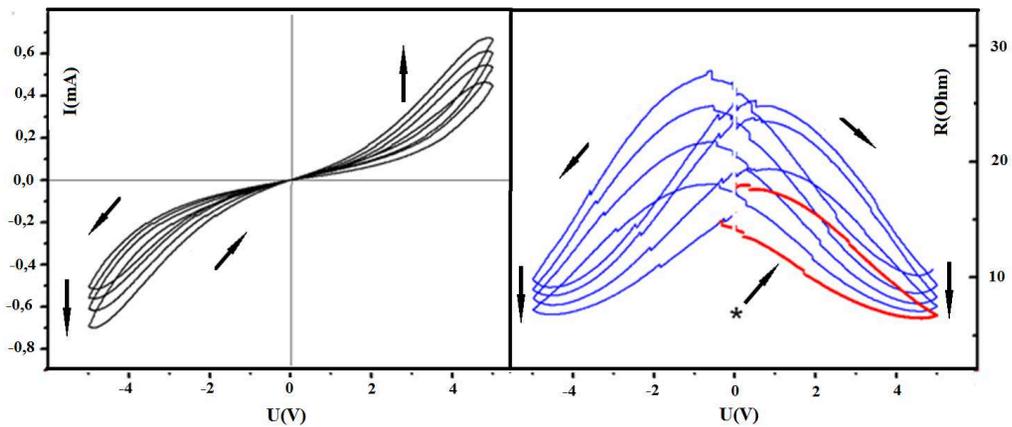


Рис. 5. Слева — семейство ВАХ при протекании тока вдоль слоев (перпендикулярно оси  $C_4$ ). Направление прохода петель и направление дрейфа показаны стрелками. Начальная петля ВАХ не представлена. Справа — зависимость интегрального сопротивления ( $U/I$ ) от напряжения на образце при многократном сканировании (по тем же данным)

Обращаем внимание на отсутствие резких изменений, которые могли бы свидетельствовать о наличии барьеров на пути протекания тока.

Показанные на рис. 5 петли ВАХ зарегистрированы в непрерывном процессе, за исключением нижней правой полупетли (красная линия на графике справа), которая зарегистрирована после перерыва 15 мин (на рис. 5 отмечена звездочкой).

Хорошо видна асимметрия семейства кривых по отношению к знаку приложенного напряжения. Однако вероятная причина этого (с учетом перехода кривых ВАХ через  $I = 0$ ) очевидна и тривиальна — асимметрия контактов. Также можно видеть, что максимумы кривых интегрального сопротивления ( $U/I$ ) при каждом проходе смещены относительно нуля напряжений. Максимумы сопротивления проходятся уже после прохождения нуля напряжений — т. е. это еще одно проявление гистерезиса, которое не различимо непосредственно на кривых ВАХ.

Для выяснения того, обусловлен ли дрейф кривых ВАХ чисто тепловыми эффектами, в конце серии проходов ВАХ был сделан перерыв около четверти часа. Последующая после перерыва кривая ВАХ лежала в области меньших сопротивлений, чем остальное семейство кривых (см. рис. 5). Если бы дрейф петель ВАХ был обусловлен нагревом, следовало бы ожидать, что петля ВАХ вернется к исходным значениям или, по крайней мере, сдвинется в ту сторону. Эксперимент показал обратное. Это, безусловно, свидетельствует о том, что кроме возможного влияния нагрева существует дополнительный фактор, который приводит к дрейфу петель ВАХ.

Также на кривых интегрального сопротивления на рис. 5 отчетливо видны мелкие скачки, менее различимые непосредственно на кривых ВАХ. Природа этих скачков будет обсуждена далее. Однако сейчас необходимо отметить их необычное поведение. Рассмотрим левую часть семейства кривых, на которой особенности лучше видны. По ходу развертки (при увеличении приложенного напряжения) скачки идут в сторону увеличения сопротивления. При обратном ходе сканирования скачки направлены в сторону уменьшения сопротивления. В случае обратимого микропробоя, например, по микротрещинам, картина должна быть обратной. Пробой должен происходить при достижении порогового напряжения, и при этом сопротивление должно падать. При обратном ходе (обратимый) пробой должен самопрерываться и сопротивление должно возрастать. В нашем случае имеем обратную картину.

Из результатов измерений на постоянном токе можно оценить удельное сопротивление материала. Будем считать, что сопротивление вблизи  $U = 0$  В составляет примерно 30 Ом (см. рис. 5) Используем данные по габаритам участка образца:  $S/L = 0.25 \cdot 0.06/1$  см = 0.015 см. Тогда  $\rho = RS/L \approx 0.4$  Ом·см. Как и в случае измерений вдоль оси  $C_4$ , результат измерений на постоянном токе не отделяет вклад контактных областей в удельное сопротивление.

#### 4.2. Измерения на переменном токе

Как упоминалось, в этом случае была использована четырехконтактная схема измерений. На

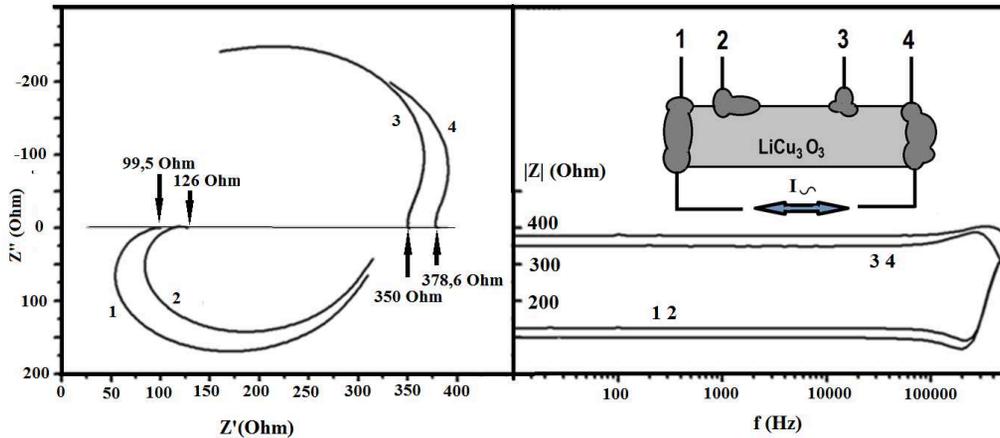


Рис. 6. Слева — представление данных по частотной зависимости импеданса на графике К-К. Справа — зависимость модуля импеданса от частоты для измерений на соответствующей паре контактов, а также расположение контактов на образце при измерениях перпендикулярно оси  $C_4$

рис. 6 показано расположение контактов и токовыводов на образце. Применялась следующая измерительная процедура. Через концевые контакты задавался фиксированный по амплитуде переменный ток  $I_{14}$ . Измерялся отклик по напряжению между контактами 1, 2 ( $U_{12}$ ) и 1, 3 ( $U_{13}$ ), кривые 1 и 2 на рис. 6. Разность напряжений  $U_{12} - U_{13}$  являлась падением напряжения между контактами 2, 3. Аналогичные измерения были выполнены между парами контактов 4, 3 и 4, 2 ( $U_{43}$  и  $U_{42}$ ), кривые 3 и 4 там же. При этом величины падения напряжения, измеренные на всех парах контактов, не зависят от частоты на частотах ниже примерно 60–100 кГц; фаза напряжения во всех случаях в этой области частот соответствует чисто активному сопротивлению образца.

Разности значений сопротивления при низких частотах для  $U_{12}$  и  $U_{13}$ , а также для другой пары,  $U_{42}$  и  $U_{43}$ , составили соответственно 26.5 и 28.5 Ом. Учитывая не вполне регулярную форму контактов, на наш взгляд, это достаточно хорошее согласие. Будем считать, что эти величины соответствуют сопротивлению объемного участка между контактами 2, 3. Используя размеры этого участка  $0.25 \times 0.06 \times 0.5 \text{ мм}^3$  и среднее из полученных выше значение сопротивления 27.5 Ом, получаем для удельного сопротивления материала  $\rho = 0.82 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Эта величина отличается от приведенной выше для измерений на постоянном токе примерно вдвое, а от удельного сопротивления перпендикулярно слоям ( $\rho = 470 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) более чем на два порядка. Последнее не вызывает удивления ввиду слоистого характера материала.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 5.1. Проводимость: анизотропия и частотная зависимость

В работе были измерены действительная и мнимая компоненты удельного сопротивления материала в широкой области частот в направлениях вдоль и нормально к кристаллической оси  $C_4$ . Результаты измерений соответствовали тому, что можно ожидать исходя из характера кристаллической структуры — проводимости вдоль оси симметрии и перпендикулярно к ней значительно различаются. Вдоль оси удельное сопротивление составляет около 470 Ом·см. Перпендикулярно оси, т. е. вдоль слоев, двумя различными методами были получены значения, различающиеся примерно вдвое. Мы полагаем, что более надежное значение — меньшее из двух, так как контактные области не могут уменьшить суммарное сопротивление образца, но могут увеличить его. Таким образом, удельное сопротивление материала вдоль слоев составляет 0.4–0.8 Ом·см.

В обоих случаях, при измерении вдоль и поперек оси  $C_4$ , до частот порядка  $10^5$  Гц импеданс (т. е. и проводимость, и диэлектрическая проницаемость) чисто омический, постоянен по величине в широкой области частот.

Начинающиеся выше 60–100 кГц отклонения от фиксированного значения зависят от конкретного контакта на образце, что служит дополнительным подтверждением того, что параметры объемной электропроводности материала постоянны как минимум до этих частот.

Установлено, что при контакте материала с углеродом (в двух видах контактов) не образуются ощутимые барьеры на пути протекания тока. Кривые  $I(U)$  во всех случаях проходят через начало координат. Вблизи  $U = 0$  В зависимость  $I(U)$  линейна, далее с увеличением напряжения (в диапазоне до 6 В) степень зависимости растет, но чисто квадратичная зависимость не достигается. На нелинейные кривые ВАХ накладывается гистерезис. Показано, что гистерезис, скорее всего, обусловлен нагревом образца.

Два следующих эффекта, обнаруженных при измерениях, демонстрируют нетривиальное поведение. Дрейф петель ВАХ очевиден (см. рис. 3 и 5). В то же время эксперимент с остановкой измерений и регистрацией ВАХ после 15-минутного интервала ясно демонстрирует, что дрейф, по крайней мере частично, обусловлен нетепловыми эффектами.

Поведение незначительных по амплитуде скачков на зависимостях  $I(U)$ , как указывалось, принципиально иное, чем это должно было бы быть при микропробоях.

Таким образом, три проявления — нелинейность, дрейф и «малые» скачки — не находят простого объяснения, хотя и нет свидетельств, что эти эффекты являются следствием одной причины. Гипотеза о причине их будет предложена ниже.

## 5.2. Ионная проводимость

В работе не были получены прямые доказательства наличия ионной проводимости. Как довод в пользу ее присутствия могло бы быть обнаружение роста проводимости в области низких частот (порядка обратного среднего времени перескока ионов между доступными позициями для ионов в решетке). Такой эффект в области частот ниже  $10^5$  Гц обнаружен не был.

Тем не менее можно высказать доводы в пользу наличия ионной проводимости.  $\text{Li}^+$  — легкий ион с малым радиусом. Проводимостью по ионам лития обладают многие материалы, прежде всего графит, что лежит в основе многочисленных применений [12]. Менее известно, что однозарядный ион меди  $\text{Cu}^+$  также является эффективным носителем заряда. Этот ион является носителем заряда в суперionных кристаллах  $\text{RuCu}_4\text{I}_3\text{Cl}_2$ , обладающих рекордной при комнатной температуре ионной проводимостью  $0.45 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а также носителем заряда во многих материалах со смешанной проводимостью, таких, например, как  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$  [13].

Однако только наличие необходимых ионов не обеспечивает ионной проводимости. Проводимость по ионам возможна при наличии свободных позиций для ионов соответствующего сорта и низких потенциальных барьеров между позициями. В некоторых работах [14] разупорядочение рассматривалось как условие существования ионной проводимости. В разупорядоченной системе, такой как плоскости  $\text{Li}^+/\text{Cu}^{2+}$  в данном материале, неизбежно возникновение путей протекания с уменьшенной энергией активации, обеспечивающих, тем самым, появление условий для ионной проводимости.

Помимо общих соображений, в пользу предположения о существовании в материале ионной проводимости свидетельствует следующая оценка. Образец с размерами  $13 \times 4 \times 0.7 \text{ мм}^3$  при измерении в направлении наименьшего размера и в предположении относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon \approx 10$  должен иметь емкость около 70 пФ. Экспериментальные данные выше удалось описать, положив емкость границы 159 нФ, т. е. в 2000 больше. Такое шокирующее на первый взгляд различие легко объясняется, если вспомнить, что в материалах с ионной проводимостью емкость формируется не между контактами, играющими роль обкладок, а непосредственно на интерфейсах контактной массы с исследуемым материалом. В этих материалах емкость реализуется непосредственно в граничной области: ионы не могут перейти в блокирующий материал контакта и накапливаются в исследуемом материале вблизи материала контакта. Это и формирует емкость на границе; при этом роль толщины изолирующего слоя конденсатора играет толщина слоя накопления заряда, имеющая толщину порядка радиуса Дебая для подсистемы носителей заряда. Для примера и сравнения приведем эффективную удельную емкость границы для суперionных проводников, которая составляет порядка десятков микрофарад на квадратный сантиметр [5].

Таким образом, по совокупности можно полагать, что материал обладает ионной проводимостью, хотя прямых данных получено не было. В свою очередь, исходя из существования в материале ионной проводимости, можно предложить общую природу возникновения наблюдавшихся эффектов: нелинейности, дрейфа и «малых» скачков.

Все эти эффекты могут быть вызваны локальным перераспределением токов и концентраций в материале, в плоскостях с вероятностным заполнением ионами  $\text{Li}^+/\text{Cu}^{2+}$  (возможно, в приграничных областях). При этом внешний задаваемый ток может служить фактором, нарушающим равновесное

состояние системы трех возможных типов носителей — ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  и электронов. При выключении или уменьшении внешнего тока система может релаксировать к более устойчивому состоянию, в том числе скачком. Это не противоречит поведению «малых» скачков при сканировании ВАХ, что описывалось выше. Особо убедителен момент, выделенный на вставке к рис. 3. Там ток резко изменяется при возрастании напряжения. Но, по-видимому, система проскакивает оптимальную конфигурацию, и сразу следует еще один скачок, с меньшей амплитудой, в обратную сторону.

Довольно естественно предположить, что в неупорядоченной системе (носителей заряда) могут существовать и не столь выраженные перераспределения токов, которые могли бы быть ответственны за наблюдавшуюся нелинейность ВАХ.

## 6. ВЫВОДЫ

В работе измерена проводимость купрата лития  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  в широкой частотной области ( $1\text{--}10^5$  Гц) в направлениях параллельно и перпендикулярно оси симметрии четвертого порядка. Как и можно было ожидать на основании структурных данных, проводимость в направлении перпендикулярном оси  $C_4$  существенно выше той, которая обеспечивает ток вдоль этой оси. Приведены доводы в пользу существования в материале ионной проводимости.

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность Р. В. Писареву за инициацию этой работы и плодотворное обсуждение результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Berger, *A Note on the Li-Cu-O System*, J. Less-Common Met. **169**, 33 (1991).
2. S. J. Hibble, J. Kijhler, A. Simon, and S. Paider,  *$\text{LiCu}_2\text{O}_2$  and  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  — New Mixed Valent Copper Oxides*, J. Solid State Chem. **88**, 534 (1990).
3. R. Berger, P. Onnerud, and R. Tellgren, *Structure Refinements of  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  and  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  from Neutron Powder Diffraction Data*, J. Alloys Compd. **184**, 315 (1992).
4. М. Е. Бойко, М. Д. Шарков, А. М. Бойко, С. Г. Конников, А. В. Бобыль, Н. С. Будкина, *Исследование атомной, кристаллической, доменной структуры материалов на основе анализа дифракционных и абсорбционных рентгеновских данных (Обзор)*, ЖТФ **85**, 1 (2015) [M. E. Boiko, M. D. Sharkov, A. M. Boiko, S. G. Konnikov, A. V. Bobyl, and N. S. Budkina, *Investigation of the Atomic, Crystal, and Domain Structures of Materials Based on X-ray Diffraction and Absorption Data: A Review*, Tech. Phys. **60**, 1575 (2015)].
5. *Physics of Superionic Conductors*, ed. by M. B. Salomon, Topics in Current Physics, Vol. 15, Springer-Verlag, Berlin (1979).
6. I. Riess, *Measurement of Ionic Conductivity in Semiconductors and Metals*, Solid State Ion. **44**, 199 (1991).
7. A. A. Bush, S. K. Gotovko, V. Yu. Ivanov, V. I. Kozlov, E. G. Nikilaev, and L. E. Svistov, *Magnetic Properties of  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$ : A Quasi-Two-Dimensional Antiferromagnet on a Depleted Square Lattice*, Phys. Rev. B **109**, 115151 (2024).
8. K. Gotovko, A. G. Ivanova, P. S. Kudimkina, A. A. Bush, V. I. Kozlov, M. Hemmida, H.-A. Krug von Nidda, and L. E. Svistov, *Low-Frequency Dynamics of  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  — An Antiferromagnet on a Strongly Depleted Square Lattice*, Phys. Rev. B **111**, 064430 (2025).
9. А. А. Буш, К. Е. Каменцев, Э. А. Тищенко, *Выращивание, термогравиметрические и электрические исследования монокристаллов  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$* , Неорган. материалы **55**, 405 (2019) [A. A. Bush, K. E. Kamentsev, and E. A. Tishchenko, *Growth, Thermogravimetric Characterization, and Electrical Properties of  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  Single Crystals*, Inorg. Mater. **55**, 374 (2019)].
10. G. K. Williamson and W. H. Hall, *X-ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram*, Acta Metallurgica **1**, 22 (1953).
11. *Impedance Spectroscopy — Theory, Experiment, and Application*, ed. by E. Barsoukov and J. R. Macdonald, John Wiley & Sons, New Jersey, USA (2005).
12. J. B. Goodenough, *The Pathway to Discovering Practical Cathode Materials for the Rechargeable  $\text{Li}^+$ -ion Battery* (Nobel Lecture 2019), <https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/goodenough-lecture.pdf>.
13. W. Weppner, *Kinetic Studies of Mixed Conducting Solids*, Solid State Ion. **3/4**, 1 (1981).
14. Ю. Я. Гуревич, Ю. И. Харкац, *Суперионные проводники*, Сер. Современные проблемы физики, Наука, Москва (1992).