

УДК 548.55:544.016.2:537.311

ВЫРАЩИВАНИЕ, ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ LiCu_3O_3

© 2019 г. А. А. Буш^{1, *}, К. Е. Каменцев¹, Э. А. Тищенко^{2, 3}

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Россия, 119454 Москва, пр. Вернадского, 78

²Институт физических проблем им. П.Л. Капицы Российской академии наук, Россия, 117339 Москва, ул. Косыгина, 2

³Российский университет Дружбы народов, Россия, 117198 Москва, ул. Орджоникидзе, 3

*e-mail: aabush@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.07.2018 г.

После доработки 07.09.2018 г.

Принята к публикации 17.10.2018 г.

В условиях медленного охлаждения расплавов $(1-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{CuO}$ с $x = 0.88-0.92$ выращены пластинчатые монокристаллы LiCu_3O_3 размерами до $2 \times 8 \times 8$ мм, на которых проведены термогравиметрические и электрические исследования. Определена температурная область устойчивого существования фазы ($750-1000^\circ\text{C}$), в области температур $10-295$ К изучены температурные зависимости удельного электрического сопротивления на постоянном и переменном ($f = 0.1-100$ кГц) токе. Установлено, что в кристаллах LiCu_3O_3 в области температур $45-295$ К осуществляется прыжковый механизм проводимости по ближайшим соседям с участием поляронов малого радиуса, их электропроводность проявляет выраженную нелинейность по электрическому полю.

Ключевые слова: смешанно-валентный купрат, полупроводник, прыжковая проводимость, малый полярон, *dc*- и *ac*-проводимость, диэлектрические релаксации, пороговое переключение по току

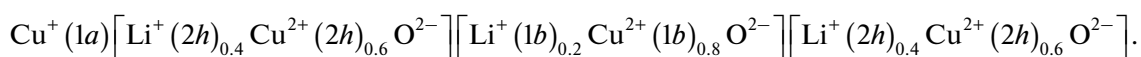
DOI: 10.1134/S0002337X19040043

ВВЕДЕНИЕ

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{CuO}_x$ образуется целый ряд фаз различного состава с разнообразными свойствами [1–4], к наиболее изученным из них относятся Li_2CuO_2 и LiCu_2O_2 . На первых этапах исследований данные фазы вызвали интерес в связи с их кристаллохимической близостью к купратам, проявляющим высокотемпературную сверхпроводимость [1–4], а также как модельные объекты для изучения особенностей свойств низкоразмерных фрустрированных антиферромагнетиков (АФМ) [5–15]. Установлено также, что LiCu_2O_2 проявляет эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние с низким критическим полем переключения [16].

Свойства фазы LiCu_3O_3 , близкой по составу и кристаллической структуре к фазе LiCu_2O_2 ,

изучены слабо. Эта фаза, содержащая одно- и двухвалентные катионы меди в пропорции 1 : 2 ($\text{Li Cu}^+\text{Cu}^{2+}\text{O}_3$) [1–3], характеризуется пр. гр. $P4/mmm$ и параметрами элементарной ячейки $a = 2.810(1)$, $c = 8.889(4)$ Å, $Z = 1$ [1] ($a = 2.8142(1)$, $c = 8.8956(5)$ Å [3]). В отличие от фазы LiCu_2O_2 [3, 4], в кристаллах LiCu_3O_3 катионы Li^+ и Cu^{2+} занимают одни и те же структурные позиции, в которых они распределены статистически: $1b$ ($0,0,1/2$) – $\text{Cu}^{2+}(2)$ и $\text{Li}^+(1)$, $2h$ ($1/2,1/2,0,23$) – $\text{Cu}^{2+}(3)$ и $\text{Li}^+(2)$; позиции $1a$ ($0,0,0$) заселены катионами $\text{Cu}^+(1)$ [1, 3]. Кристаллическая структура LiCu_3O_3 представляется в виде чередующихся вдоль оси *c* четырех слоев, распределение катионов в которых по позициям $1a$, $2h$, $1b$ и $2h$ описывается формулой



Катионы Li^+ и Cu^{2+} вместе с анионами O^{2-} образуют в *ab*-плоскостях сетки, состоящие из связанных общими ребрами квадратов $(\text{Li}^+, \text{Cu}^{2+})\text{O}_4$,

которые достраиваются атомами O из соседних слоев до удлиненных вдоль оси *c* квадратных пирамид $((\text{Li}(2h), \text{Cu}(2h))\text{O}_3)$ или октаэдров

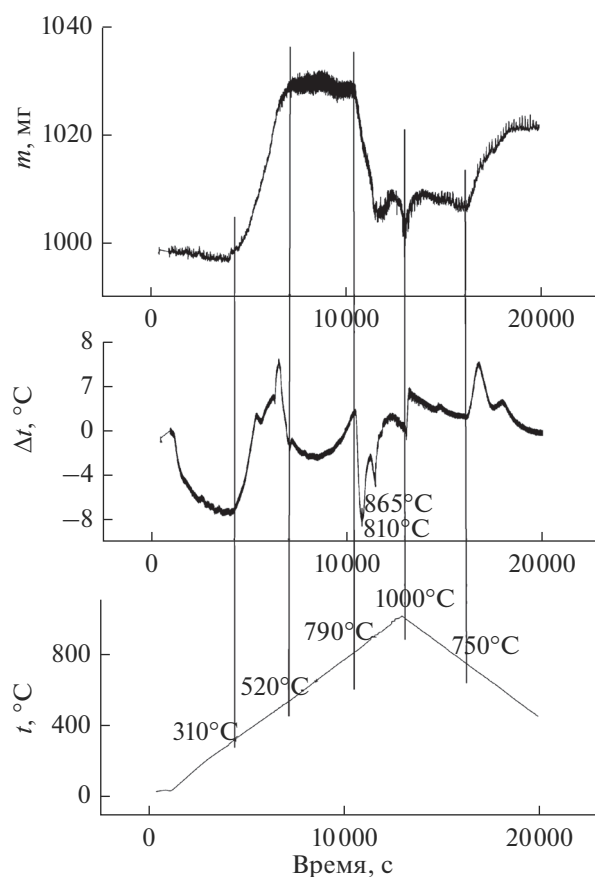


Рис. 1. Результаты термического анализа измельченных в порошок кристаллов LiCu_3O_3 (нагрев со скоростью $5.0^\circ\text{C}/\text{мин}$, исследуемое и эталонное вещество (прокаленный при 1500°C Al_2O_3) находились в платиновых тиглях).

$((\text{Li}(1b), \text{Cu}(1b))\text{O}_6)$. Тройные $(\text{Cu}, \text{Li})\text{O}$ -слои связываются между собой через $\text{O}-\text{Cu}^+-\text{O}$ -гантели, формируя трехмерный каркас кристаллической структуры LiCu_3O_3 .

LiCu_3O_3 является парамагнитным полупроводником, удельное сопротивление спрессованного в таблетку порошка этой фазы равно при 293 K $\rho \approx 0.1\text{ Ом см}$, магнитный момент на формульную единицу при 293 K равен $\mu_{\text{eff}} = 1.83\ \mu_B/\text{Cu}^{2+}$, это примерно половина магнитного момента, ожидаемого для 2 Cu^{2+} в элементарной ячейке [1]. При охлаждении до 4 K магнитный момент уменьшается до $0.32\ \mu_B/\text{Cu}^{2+}$, что свидетельствует об усилении АФМ-корреляций.

В данной работе приводятся результаты выращивания монокристаллов LiCu_3O_3 , их термогравиметрического анализа и изучения электрических свойств. Подобные исследования в литературе не найдены.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

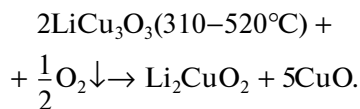
Выращивание монокристаллов. Выращивание кристаллов LiCu_3O_3 осуществляли методом раствор-расплавной кристаллизации смесей составов $(1-x)\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{CuO}$ ($0.88 \leq x \leq 0.92$) на воздухе. В качестве исходных компонентов использовали Li_2CO_3 квалификации “ч. д. а.” и CuO “ос. ч.”. Смеси плавил в алундовых тиглях при 1300°C , расплав после выдержки при этой температуре в течение 1 ч охлаждали до 1090°C за 1 ч , а затем до 910°C за 20 ч , выдерживали при 910°C 10 ч , после чего тигель с закристаллизованным расплавом быстро извлекали из печи и размещали на массивную металлическую пластину для его резкого охлаждения до комнатной температуры. Необходимость закаливания с $\sim 900^\circ\text{C}$ связана с тем, что ниже этой температуры, как установлено в ходе термогравиметрического анализа (см. ниже), происходит разложение фазы LiCu_3O_3 .

Из закристаллизованного расплава можно было выделить пластинчатые монокристаллы LiCu_3O_3 размерами до $2 \times 8 \times 8\text{ мм}$. Кристаллы черного цвета проявляют спайность вдоль плоскостей (001), эти плоскости имеют зеркальный блеск, они являются наиболее развитыми формами роста кристаллов.

Принадлежность выращенных кристаллов к фазе LiCu_3O_3 подтверждена рентгенофазовым анализом (РФА), выполненным на дифрактометре ДРОН-4 (CuK_α -излучение). Рентгенограмма порошка кристаллов индицируется на основе тетрагональной элементарной ячейки с параметрами: $a = 2.8144(5)$, $c = 8.892(3)\text{ \AA}$, что согласуется с данными [1–3] по кристаллической структуре LiCu_3O_3 .

Термогравиметрические исследования. Термогравиметрический анализ (ТГА) выполнен на дериватографе Q1500 D системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Для идентификации процессов, проявляющихся в виде пиков на кривых дифференциального термического анализа (ДТА), проводилась съемка дифрактограмм образцов, закаленных с температур, лежащих ниже и выше температуры рассматриваемого процесса. При этом учитывались также данные об изменении массы образца, фиксируемые на кривых ТГА.

Найдено, что при нагреве порошка, полученного измельчением выращенных кристаллов LiCu_3O_3 , в области $310\text{--}520^\circ\text{C}$ (рис. 1) происходит рост его массы и выделение теплоты, связанные с переходом $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, сопровождающимся поглощением из окружающей атмосферы кислорода, и, как показывают результаты РФА закаленных образцов, с разложением фазы по схеме



В области 520–790°C заметных термических эффектов и изменений массы не наблюдается. Дальнейший рост температуры вызывает уменьшение массы, сопровождающееся эндотермическими эффектами при 810 и 865°C, вызванными реакциями образования фазы LiCu₃O₃. При $t > 975^\circ\text{C}$ наблюдается начальный участок эндотермического пика, вызванного плавлением фазы.

При охлаждении образца начиная с 750°C происходит рост его массы, обусловленный разложением LiCu₃O₃ на Li₂CuO₂ и CuO с переходом Cu⁺ → Cu²⁺, сопровождающийся поглощением из атмосферы атомов кислорода.

Результаты ТГА и РФА LiCu₃O₃ демонстрируют качественное подобие этой фазы по термическому поведению с LiCu₂O₂. Так же как для фазы LiCu₂O₂ [17, 18], область термической стабильности LiCu₃O₃ на воздухе ограничена как сверху, так и снизу: сверху температурой ее плавления $t_m \approx 1000^\circ\text{C}$, снизу температурой разложения фазы при 750°C. При сравнительно медленном охлаждении (~5.0°C/мин) образцов LiCu₃O₃ от интервала 750°C– t_m до $t < 750^\circ\text{C}$, происходит разложение этой фазы на Li₂CuO₂ и CuO. Однако при закаливании образцов фазы из температурной области 750°C– t_m до комнатной температуры фаза сохраняется и может неопределенно долго существовать при нормальных условиях (296 К, 1 атм) в метастабильном состоянии.

Из результатов ТГА следует, что при синтезе кристаллов фазы LiCu₃O₃ необходимо их закаливать с $t > 750^\circ\text{C}$, так как при медленном охлаждении образцов фазы LiCu₃O₃ от 750°C– t_m происходит ее распад.

Исследования электрических свойств. Низкотемпературные измерения зависимостей проводимости $\sigma(T)$ выполнены на постоянном (DC) и переменном (AC) токе вдоль тетрагональной оси c кристаллов в интервале 10–295 К. Измерения $\sigma_{DC}(T)$ проведены на описанной в работе [16] установке; измерения на переменном токе проведены в диапазоне частот $f = 1-200$ кГц на мосте переменного тока Е7-20. Для получения низкоомных электрических контактов с образцом на базисные плоскости пластинчатых монокристаллов были нанесены электроды либо втиранием In + Ga-эвтектики или вжиганием серебряной пасты. Результаты, полученные с использованием этих электродов, мало отличались друг от друга.

С понижением температуры в области 295–44 К наблюдается экспоненциальный рост статического удельного сопротивления ρ_{DC} (рис. 2), что характеризует кристаллы LiCu₃O₃ как полупро-

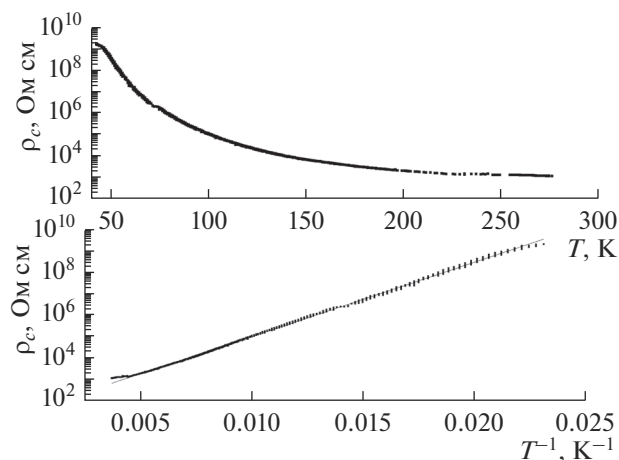


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления кристаллов LiCu₃O₃ вдоль оси c на постоянном токе.

водниковые. Качественные определения знака термо-ЭДС на кристаллах LiCu₃O₃ указывают на дырочный характер их проводимости. Энергия активации E_{aDC} процесса переноса зарядов, определенная из аппроксимации зависимости $\rho_{DC}(T)$ в координатах $\lg \rho_{DC} - 1/T$ прямой линией (рис. 2б), равна 805.7 К (0.0694 эВ).

На температурных зависимостях проводимости $\sigma_{AC}(T, \omega)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta(T, \omega)$, измеренных на разных частотах $f = \omega/2\pi$ в низкотемпературной ~22 К и высокотемпературной ~65 К областях, наблюдаются соответственно максимумы и выраженные изломы (рис. 3). Положения этих особенностей смещаются с увеличением частоты f в сторону высоких температур, что свидетельствует об их релаксационной природе. Из соотношения $2\pi f \tau = 1$, которое выполняется в дебаевской модели релаксации [19] при температурах T_{max} максимума $\text{tg} \delta$, были определены температурные зависимости времен релаксации $\tau(T_{max})$. Эти зависимости в координатах $\lg(1/2\pi\tau) - 1/T$ аппроксимируются в соответствии с формулой Аррениуса $1/2\pi\tau = (1/2\pi\tau_0) \exp[-(E_a/k_B T)]$ прямыми линиями (рис. 4а и 4б). Здесь $1/2\pi\tau_0$ – частота внешних воздействий (локальные частоты фононных, спиновых или зарядовых возбуждений), с помощью которых инициируются прыжки через барьер высотой E_a , k_B – постоянная Больцмана. Это позволяет определить $1/2\pi\tau_0$ и E_a для низко- (LT) и высокотемпературного (HT) процессов релаксации: $1/2\pi\tau_{0LT} = 1.9 \times 10^7$ Гц, $E_{aLT} = 133.5$ К (0.0115 эВ); $1/2\pi\tau_{0HT} = 2.9 \times 10^9$ Гц, $E_{aHT} = 723.6$ К (0.0624 эВ).

Значения максимумов $\text{tg} \delta(T_{max})$ изменяются с температурой пропорционально $\exp(\Delta_{max}/k_B T)/T$. На рис. 4в, 4г представлены температурные зави-

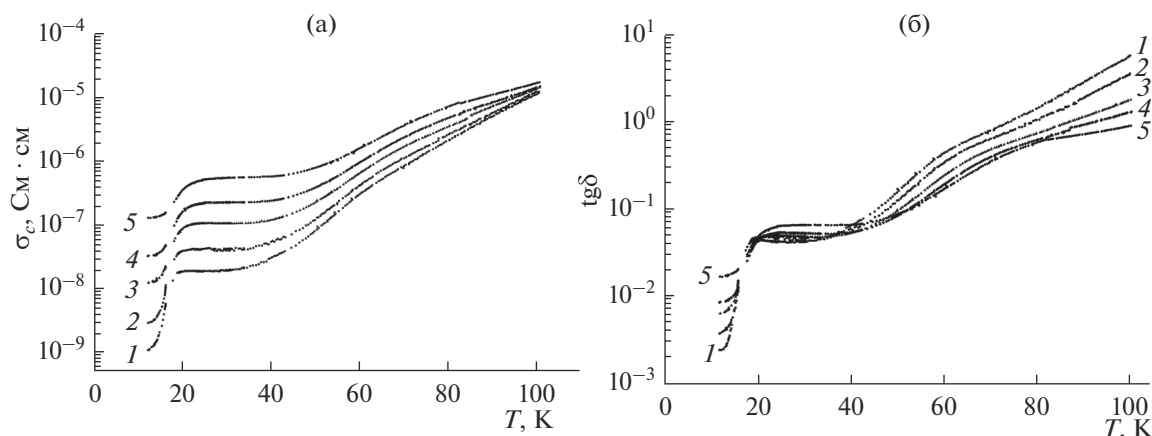


Рис. 3. Температурные зависимости удельной электрической проводимости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б), измеренные вдоль оси c кристаллов LiCu_3O_3 при частотах измерительного поля 1 (1), 2 (2), 50 (3), 100 (4) и 200 (5) кГц.

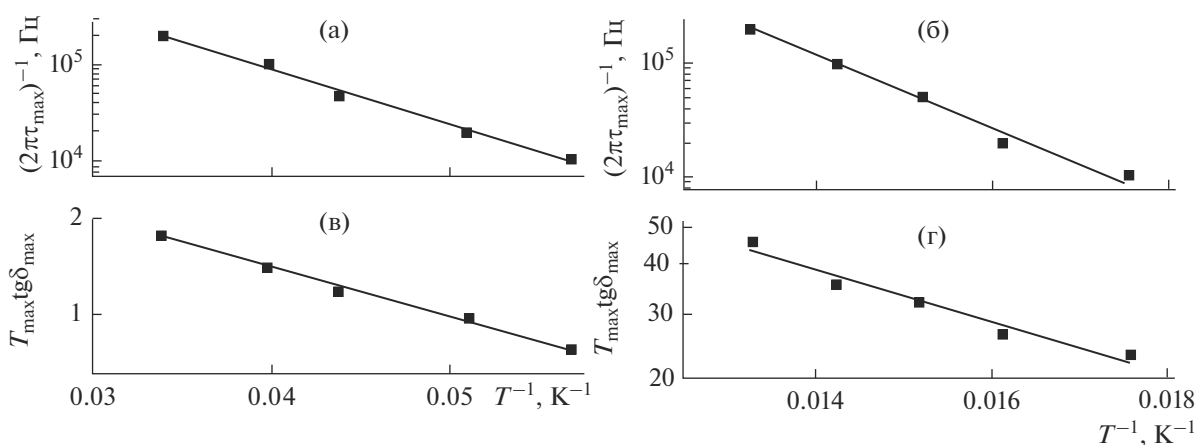


Рис. 4. Температурные зависимости релаксационной частоты, рассчитанной по формуле $f_{\max} = 1/(2\pi\tau_{\max})$ (а, б), и произведения $[\text{tg}\delta(T_{\max})T_{\max}] = X$ (в, г) для наблюдаемых в LiCu_3O_3 низкотемпературного (а, в) и высокотемпературного (б, г) релаксационных процессов.

симости произведения $X = [\text{tg}\delta(T_{\max})T_{\max}]$, которое, согласно теории Дебая диэлектрической релаксации [19, 20], пропорционально количеству диполей, участвующих в релаксационном процессе. Аппроксимация этих зависимостей в координатах $\lg X - 1/T$ прямыми линиями позволяет определить энергии активации Δ_{\max} роста с температурой числа активных полярных единиц, участвующих в процессе релаксации: $\Delta_{\max LT} = 35.0$ К (0.0029 эВ), $\Delta_{\max HT} = 158.5$ К (0.0137 эВ).

На температурных зависимостях $\rho_{DC}(T)$, измеренных при приложении к образцу смещающего постоянного напряжения 150 В, наблюдается эффект переключения из высокоомного в низкоомное состояние (при 62 К на нагрев и при 35 К на охлаждение, рис. 5). Этот эффект проявляется в изменении сопротивления образца на 3–4 порядка.

Выявленные нами особенности электрофизических свойств LiCu_3O_3 присущи оксидам переходных металлов, содержащим катионы в смешанновалентном состоянии, в которых носители зарядов образуют поляроны малого радиуса с прыжковым механизмом переноса заряда с очень низкой подвижностью [21]. Можно предположить, что и в кристаллах LiCu_3O_3 , относящихся к указанному классу оксидов, носители зарядов в изученной области температур находятся в поляронном состоянии. Этому заключению соответствует наличие особенностей релаксационного типа на зависимостях $\sigma_{AC}(T, \omega)$ и $\text{tg}\delta(T, \omega)$, которые не возникают в случае зонного механизма проводимости. Причиной высокотемпературного и низкотемпературного релаксационных процессов являются, по всей видимости, соответ-

ственно прыжки поляронов, которые эквивалентны переориентации электрического диполя, и переориентация связанных поляронов [20–22]. В пользу поляронного механизма переноса заряда свидетельствует также выполнение в пределах экспериментальных погрешностей определения энергий активации соотношения $E_{aDC} = E_{aHT} + \Delta_{\max HT}/2$, предсказываемого теорией поляронов [24] (в этом случае $\Delta_{\max HT}$ является энергией активации освобождения полярона из связанного в свободное состояние при коллективном транспорте на постоянном токе). Подчинение зависимости $\sigma_{DC}(T)$ закону $\rho_{DC}(T) = \rho_0 \exp(E_{aDC}/k_B T)$ указывает на то, что в изученной области температур реализуется прыжковый механизм проводимости по ближайшим соседям [23].

В кристаллах LiCu_3O_3 три $(\text{Li}^+, \text{Cu}^{2+})\text{O}$ -слоя из-за гетеровалентных замещений $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ содержат 1 дырку на каждые три катионные позиции. Эти дырки локализованы, по всей видимости, на анионах кислорода в $\text{O}2p$ -состояниях, гибридизированных с соседними $\text{Cu}3d$ -состояниями, являющимися центрами захвата для прыгающих носителей заряда. Найденные параметры релаксационного процесса в LiCu_3O_3 (E_a и τ_0) имеют значения, характерные для поляронной релаксации [12, 20–22].

При исследовании зарядового транспорта в монокристаллах LiCu_2O_2 [12] было установлено, что в них из-за сильной автолокализации носителей заряда p -типа наблюдаются прыжковый механизм проводимости и дебаевские релаксации, определяемые в плоскости ab в области АФМ-перехода ($T < 40$ К) как связанные малые магнитные поляроны (с поляронной энергией $E_{pab} \approx 60\text{--}80$ К и частотой спиновых возбуждений $\omega_0/2\pi \approx 10^6\text{--}10^7$ Гц), а при $T > 40$ К вдоль оси c – как решеточные поляроны (с $E_{pc} \approx 1300$ К и частотой зарядовых возбуждений $\omega_0/2\pi \approx 2 \times 10^8$ Гц). Учитывая это и подобие кристаллов LiCu_3O_3 с LiCu_2O_2 [11, 12], можно предположить, что в LiCu_3O_3 связанные при низких температурах ($T < 30$ К) поляроны обладают магнитным моментом и являются, таким образом, магнитными поляронами, их локализация вызывает усиление спиновых корреляций, что проявляется, в частности, в уменьшении, как упомянуто выше, величины эффективного магнитного момента при $T < 30$ К. При этом найденные величины для частоты $1/2\pi\tau_0$ и энергии активации E_a для LiCu_3O_3 при $T < 30$ К соответствуют частотам магнитных возбуждений и обменным константам, а при $T > 30$ К – решеточным поляронам, как у LiCu_2O_2 .

Механизм порогового переключения в материалах с поляронной проводимостью описан в [25]. Инжекция носителей заряда в кристалл, представляющий собой неоднородную среду (по

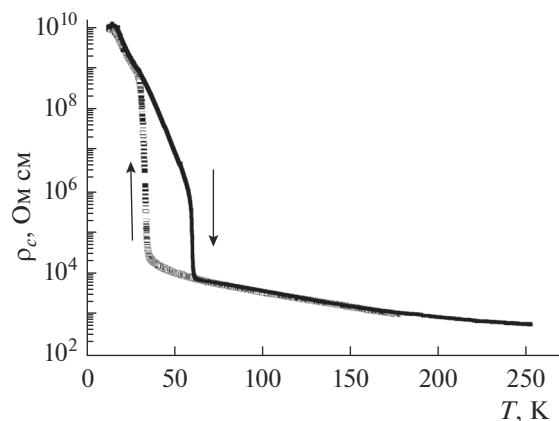


Рис. 5. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления кристаллов LiCu_3O_3 , измеренная вдоль оси c на постоянном токе при смешивающем электрическом напряжении 150 В (толщина образца 3.0 мм).

отношению к электродам и подводящим проводам питания) с сильным эффектом автолокализации, увеличивает концентрацию поляронов малого радиуса. Возрастание тока с приложенным напряжением вызывает рост в кристаллах плотности поляронов. При достижении концентрации поляронов критического значения система, из-за взаимодействия между поляронами, становится неустойчивой к конверсии поляронов в быстрые неполяронные носители. В результате возникает пороговое по электрическому полю переключение из высокоомного в низкоомное состояние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом раствор-расплавной кристаллизации из расплавов смесей $(1-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{CuO}$ ($x = 0.89\text{--}0.92$) выращены пластинчатые монокристаллы размерами до $2 \times 8 \times 8$ мм. Рентгенографически установлена принадлежность кристаллов к тетрагональной фазе LiCu_3O_3 с параметрами элементарной ячейки, равными: $a = 2.8144(5)$, $c = 8.892(3)$ Å.

Результаты ТГА указывают на то, что при нагреве фазы LiCu_3O_3 на воздухе в области $310\text{--}520^\circ\text{C}$ происходит ее распад на Li_2CuO_2 и CuO , вызванный переходом катионов Cu^+ в состояние Cu^{2+} с поглощением кислорода из воздуха. Температурная область стабильного существования фазы LiCu_3O_3 лежит при $790\text{--}1000^\circ\text{C}$. При закаливании фазы из этой области до комнатной температуры она сохраняется и может неопределенно долго существовать при нормальных условиях в метастабильном состоянии.

Изучены температурные зависимости электропроводности σ на постоянном DC и переменном AC токе в области 4–275 К. Особенности электрического транспорта (максимумы релаксационного характера на зависимостях $\sigma_{AC}(T, \omega)$ и эффект переключения электрическим полем из высокоомного в низкоомное состояние) объясняются тем, что в изученной температурной области преобладает прыжковый механизм проводимости по ближайшим соседям с участием малых поляронов – магнитных при $T < 30$ К и решеточных при $T > 30$ К.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки (проекты № 3.1099.2017/4.6 – ПЧ и № 3.4627.2017/6.7 – ВУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hibble S.J., Kohler J., Simon A., Paider S.* LiCu₂O₂ and LiCu₃O₃: New Mixed Valent Copper Oxides // *J. Solid State Chem.* 1990. Т. 88. № 2. P. 534–542.
2. *Berger R.A.* Note on the Li–Cu–O System // *J. Less-Common Met.* 1991. V. 169. P. 33–43.
3. *Berger R., Onnerud P., Tellgren R.* Structure Refinements of LiCu₂O₂ and LiCu₃O₃ from Neutron Powder Diffraction Data // *J. Alloys Comp.* 1992. V. 184. № 2. P. 315–322.
4. *Berger R., Meetsma A., Smaalen S., Sundberg M.* The Structure of LiCu₂O₂ with Mixed-Valence Copper from Twin-Crystal Data // *J. Less-Common Met.* 1991. V. 175. P. 119–129.
5. *Mizuno Y., Tohyama T., Maekawa S.* Interchain Interactions and Magnetic Properties of Li₂CuO₂ // *Phys. Rev. B.* 1999-I. V. 60. № 9. P. 6230–6233.
6. *Dagotto E.* Experiments on Ladders Reveal a Complex Interplay between a Spin-Gapped Normal State and Superconductivity // *Rep. Prog. Phys.* 1999. V. 62. P. 1525–1571.
7. *Masuda T., Zheludev A., Roessli B., Bush A. et al.* Spin Waves and Magnetic Interactions in LiCu₂O₂ // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. № 1. 014405 (7 pages).
8. *Park S., Choi Y.J., Zhang C.L., Cheong S.-W.* Ferroelectricity in an S = 1/2 Chain Cuprate // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. № 5. 057601 (4 pages).
9. *Yasui Y., Sato K., Kobayashi Y., Sato M.* Studies of Multiferroic System LiCu₂O₂: I. Sample Characterization and Relationship between Magnetic Properties and Multiferroic Nature // *J. Phys. Soc. Japan.* 2009. V. 78. № 8. 084720 (5 pages).
10. *Kobayashi Y., Sato K., Yasui Y. et al.* Studies of Multiferroic System LiCu₂O₂: II. Magnetic Structures of Two Ordered Phases with Incommensurate Modulations // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2009. V. 78. № 8. 084721 (5 pages).
11. *Storchak V.G., Brewer J.H., Arseneau D.J. et al.* Electron Localization into a Bound Spin Polaron in the Quasi-1D S = 1/2 Antiferromagnet LiCu₂O₂ // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. 220406(R) (4 pages).
12. *Tishchenko E.A., Omelyanovskii O.E., Sadakov A.V. et al.* Spontaneous Magnetization and Antiferromagnetic Correlations in Low-Dimensional Quantum (S = 1/2) Single Crystal LiCu₂O_{2+δ} // *Solid State Phenomena.* 2011. V. 168–169. Trend in Magnetism. P. 497–500.
13. *Садьков А.Ф., Пискунов Ю.В., Геращенко А.П. и др.* ЯМР исследование парамагнитного состояния низкоразмерных магнетиков LiCu₂O₂ и NaCu₂O₂ // *ЖЭТФ.* 2016. Т. 151. № 2. С. 335–345.
14. *Bush A.A., Glazkov V.N., Hagiwara M. et al.* Magnetic Phase Diagram of the Frustrated S = 1/2 Chain Magnet LiCu₂O₂ // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. 054421 (7 pages).
15. *Bush A.A., Buttgen N., Gippius A.A. et al.* Exotic Phases of Frustrated Antiferromagnet LiCu₂O₂ // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. 054428 (15 pages).
16. *Буш А.А., Каменцев К.Е.* Электрическая неустойчивость кристаллов LiCu₂O₂ // *Физика твердого тела.* 2004. Т. 46. № 3. С. 433–440.
17. *Буш А.А., Каменцев К.Е., Тищенко Э.А.* Выращивание, термическая стабильность и электрические свойства монокристаллов фазы LiCu₂O₂ // *Неорганические материалы.* 2004. Т. 40. № 1. С. 51–57.
18. *Каменцев К.Е., Буш А.А., Тищенко Э.А., Иванов С.А., Ottosson M., Mathieu R., Nordblad P.* Высокотемпературный структурный фазовый переход в мультиферроике LiCu₂O₂ // *ЖЭТФ.* 2013. Т. 144. № 2(8). С. 371–378.
19. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Иностран. лит., 1960. 251 с.
20. *Dominik L.A.K., MacCrone R.K.* Dielectric Relaxation in Reduced Rutile (TiO_{2-x}) at Low Temperature // *Phys. Rev.* 1967. V. 67. № 3. P. 756–768.
21. *Maglione M.* Polarons, Free Charge Localization and Effective Dielectric Permittivity in Oxides // *Springer Ser. of Topics in Solid-State Sciences / Ed. Vikhniin V.S., Liu G.K.* N. Y.: Springer, 2008. HAL Id: hal-00493298 <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00493298>.
22. *Iguchi E., Hashimoto T., Yokoyama S.* Electrical Transport and Stability of Small Polarons of O 2p Holes in Li_xCo_{1-x}O // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996. V. 65. № 1. P. 223–229.
23. *Гантмахер В.Ф.* Электроны в неупорядоченных средах // М.: Физматлит, 2005. 232 с.
24. *Austin L.G., Mott N.H.* Polarons in Crystalline and Non-Crystalline Materials // *Adv. Phys.* 1969. V. 18. № 1. P. 41–102.
25. *Emin D.* Current-Driven Threshold Switching of a Small Polaron Semiconductor to a Metastable Conductor // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. 035206 (10 pages).