
УДК 537.9, 537.312.6

Анизотропия и низкочастотная динамика зарядового транспорта в монокристаллах LiCu_2O_2 в области низких температур и звуковых частот

Х. Ш. Дау*, Э. А. Тищенко[†], А. А. Буш[‡], К. Е. Каменцев[‡]

* Кафедра прикладной физики

Российский университет дружбы народов

ул. Миклухо-Маклая, д. 6, Москва, Россия, 117198

[†] Институт Физических проблем им. П.Л. Капицы

ул. Косыгина, д. 2, Москва, Россия, 119334

[‡] Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики
просп. Вернадского, д. 78, Москва, Россия, 117464

Впервые на монокристаллах (не двойниковых) кристаллах LiCu_2O_2 измерена анизотропия вдоль главных кристаллических осей DC и AC проводимости и низкочастотная динамика зарядового транспорта в области температур от 4,2 до 295 К и звуковых частот от 25 Гц до 100 кГц. Характер комплексной проводимости отражает сильную автолокализацию носителей заряда, в которой принимает участие при $T > 40$ К не только решётка (диэлектрические поляроны), но и спиновая система после АФМ перехода при $T \leq 24$ К (спиновые поляроны). Механизм переноса заряда в основном прыжковый, но его характер зависит от температуры и направления относительно кристаллических осей. При повышении напряжения смещения в недопированных кристаллах комплексная проводимость очень чувствительна к инъекции через омический контакт носителей основного типа в решётку. Анизотропия DC и AC проводимости проявляется по всем главным кристаллическим направлениям. После обработки температурных и частотных зависимостей комплексной проводимости с использованием ряда моделей получены оценки активационных энергий и времён релаксаций для зарядового транспорта. На их основе сделаны выводы об электронной энергетической структуре вблизи уровня Ферми, механизмах зарядового транспорта и его низкочастотной динамики.

Ключевые слова: анизотропия проводимости, малый полярон, дебаевская релаксация, прыжковая проводимость, автолокализация.

1. Введение

Соединение LiCu_2O_2 было синтезировано в период максимального интереса к проблеме ВТСП [1]. Это соединение с переменной валентностью катионов меди имеет слоистую структуру вдоль оси c . Двойные слои образованы альтернативными вдоль оси a цепочками из блоков CuO_4 и LiO_4 с общими сторонами, вытянутыми вдоль оси b . Эти слои разделены слоями одновалентной меди в гантельной координации кислородом, что соответствует структурному мотиву ВТСП соединений типа 123. Таким образом, цепочечная или лестничная структуры из магнитной двухвалентной меди ($S = 1/2$) представили интерес для исследования не только низкоразмерного квантового магнетизма [2], но и процесса допирования моттовского диэлектрика важного для понимания проблемы ВТСП. Цель работы — изучить характер зарядового транспорта, его анизотропию и динамику на начальной стадии допирования в монокристаллах LiCu_2O_2 .

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Изучаемые кристаллы были выращены методом раствора в расплаве [3]. Монокристаллическость кристалла контролировали с помощью рентгена и поляризационного микроскопа. Изучаемый образец имел форму параллелепипеда с размерами $5 \times 5 \times 2$ мм³, причём ось c была ориентирована перпендикулярно поверхности

Статья поступила в редакцию 9 января 2015 г.

Работа поддержана грантами РФФИ: 12-03-00851 и 12-02-00960.

наибольшей грани, оси **a** и **b** направлены вдоль её сторон. В виду достаточно высокого сопротивления материала измерения проводимости осуществляли двух-контактным способом. Задаваемое напряжение питания прикладывали к последовательно соединённым образцу и нагрузочному сопротивлению 5,26 кОм. Напряжение на этом сопротивлении регистрировали вольтметром Ш-300 с чувствительностью 1 мкВ. При измерении на низкой частоте (порядка 10 Гц) использовали Lock_in amplifier, и с помощью синхронного детектирования чувствительность можно было поднять до 10^{-9} В. Таким образом, предельную величину сопротивления образца можно было измерять на уровне до 10^{12} – 10^{13} Ом. Для получения омических контактов к образцу использовали индий-галиевую пасту, которую можно было легко нанести на соответствующие грани, а затем удалить, не повреждая кристалл. Импеданс измеряли с помощью моста E7-20 с точностью 0,1% на дискретных частотах в диапазоне 100 Гц–100 кГц, на которых наблюдались диэлектрические релаксации в исследуемом материале.

Для иллюстрации анизотропии на рис. 1 приведены кривые температурной зависимости АС и ДС проводимости вдоль осей **a**, **b** и **c**. Кривые проводимости 1A, 1B и 1C измерены при переменном напряжении частотой 10 кГц и амплитудой ~ 1 В, кривая 2A при переменном напряжении частотой 4,5 Гц и амплитудой 0,3 В, кривые 2B и 2C измерены на постоянном токе при напряжении смещения ~ 10 В. Такие напряжения достаточно малы так, что ВАХ кристаллов были близки к линейным при всех температурах [4].

Анализ температурной зависимости ДС проводимости показал, что сопротивление кристалла при $T \sim 295$ К вдоль оси **c** на четыре порядка выше, чем в плоскости **ab**. При этом проводимость вдоль оси **b** примерно в два раза ниже, чем вдоль оси **a**. Дифференциальная активационная энергия $E_D = -d(\ln \sigma)/d(1/T)$, полученная численным дифференцированием экспериментальных кривых, монотонно убывает с уменьшением температуры. Кроме того, она уменьшается с ростом приложенного напряжения. Например, для транспорта вдоль оси **a** при $T \sim 200$ К имеем для E_D значения 1780, 1360 и 1200 К при смещениях 0,3, 107 и 150 В, соответственно. При этом характер проводимости изменяется. Происходит переход от режима прыжков через барьер ($\ln \sigma \sim 1/T$) к режиму прыжков с переменной длиной ($\ln \sigma \sim T^{-0,25}$). Энергии E_D вдоль осей **b** и **c** при $T \sim 200$ К имеют значения 1830 и 2850 К. Характер низкочастотной проводимости вдоль главных направлений также различен. Это видно из кривых 1A и 1B на рис. 1. В плоскости **ab** при $T < 30$ К, где сильны спиновые корреляции и устанавливается дальний АФМ порядок, в проводимости вдоль обеих осей **a** и **b** видны релаксационные максимумы при 16,6 и 15,7 К соответственно. Вдоль оси **c** релаксации возникают при более высоких температурах. На кривой 1C максимум наблюдается при $T \sim 134$ К. Чем выше частота тока через образец, тем сильнее смещается положение максимума в область более высоких температур.

Для иллюстрации на рис. 2 представлены кривые температурной зависимости действительной части комплексной проводимости $\sigma(\omega)$ нашего кристалла вдоль оси **b** на соответствующих измеренных частотах.

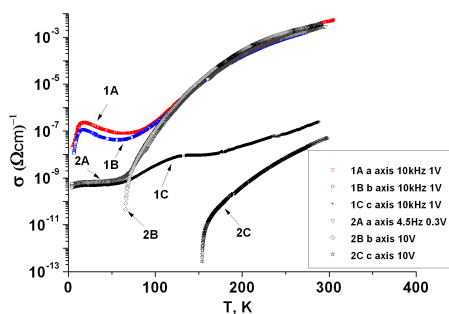


Рис. 1. Анизотропия АС и ДС проводимостей

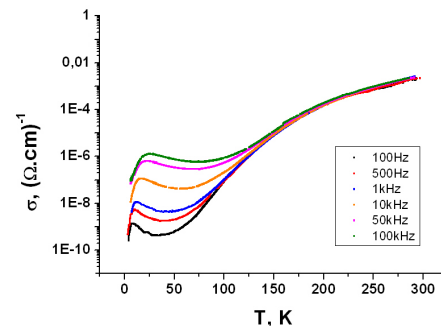


Рис. 2. АС проводимость вдоль оси **b**

Затем вдоль каждого кристаллического направления нами были измерены температурные зависимости тангенса угла потерь $\text{tg } D(T)$ в области температур 4–295 К при дискретных частотах F : 0,1, 0,5, 1, 10, 50, 100 кГц. В них также наблюдается максимум $\text{tg } D(T)$ при $T = T_{\text{max}}$. Это видно из представленных на рис. 3 кривых зависимости $\text{tg } D(T)$ от температуры и частоты.

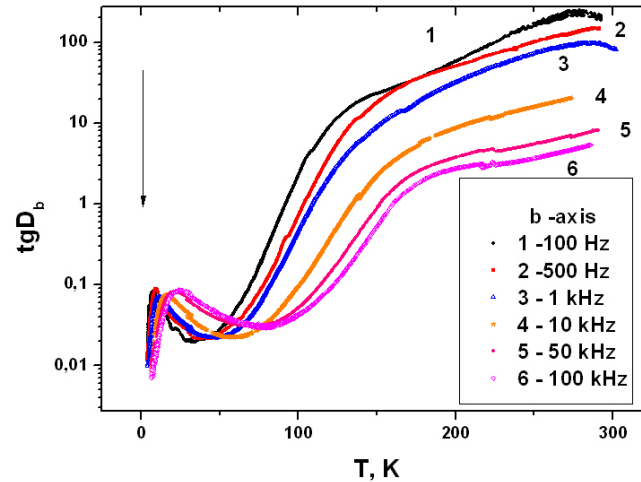


Рис. 3. Температурная зависимость $\text{tg } D(T)$ вдоль оси b

Согласно модели релаксации дебаевского типа в таких максимумах выполняется связь $2\pi F\tau_i(T_{\text{max}}) \approx 1$ [5]. Поэтому были построены зависимости $F = [2\pi\tau_i(T_{\text{max}})]^{-1} = f(T_{\text{max}}^{-1})$, которые представлены на рис. 4. В логарифмическом масштабе зависимости $(2\pi\tau_i)^{-1} = R_i \exp(-Q_i/T_{\text{max}})$ ($i = a, b, c$) имеют вид прямых линий 1A, 1B и 1C, аппроксимирующих экспериментальные данные. В этих зависимостях содержится большая информация об энергетической электронной структуре LiCu_2O_2 вблизи уровня Ферми, о механизмах и формах переноса заряда. Согласно модели предэкспонента R_i характеризует среднюю частоту флуктуационных процессов, генерирующих нелинейную электронную релаксацию. Величина Q_i является энергией активации для этих прыжков носителей заряда.

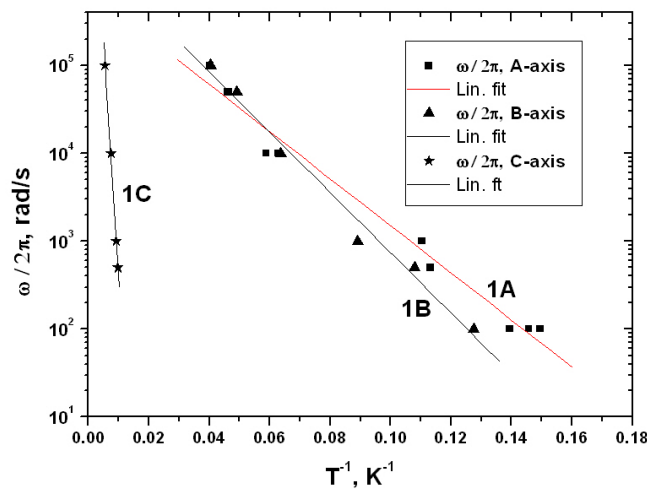


Рис. 4. Три типа дебаевских релаксаций

Для релаксаций 1А и 1В (рис. 4) в плоскости **ab** имеем следующие параметры: $R_a \sim 10^6$ Гц, $Q_a \approx 60$ К и $R_b \sim 2 \cdot 10^6$ Гц, $Q_b \approx 79$ К, соответственно. Из сравнения с данными нейтронных исследований [2] энергии активации близки к соответствующим обменным константам между спинами вдоль цепочек CuO_2 (ось **b**) и между ними (ось **a**). Поэтому средние частоты этих релаксаций соответствуют характерным частотам спиновых возбуждений (магнонам). Зарядовый транспорт в этой области температур осуществляется прыжками связанных спиновых поляронов. Этот факт также был установлен в работе [6] при μSR исследовании LiCu_2O_2 . Для релаксации 1С (рис. 4) вдоль оси **c** имеем: $R_c \sim 2 \cdot 10^8$ Гц, $Q_c \approx 1300$ К. Для этой релаксации параметр R_c близок к величинам энергий продольных зарядовых флуктуаций (фазонам). Мы полагаем, что этот процесс осуществляется прыжками связанных малых диэлектрических поляронов, так как вдоль оси **c** имеет место $2Q_c \sim E_D$.

3. Заключение

Таким образом, из полученных нами экспериментальных результатов следует, что в монокристалле LiCu_2O_2 наблюдается анизотропия зарядового транспорта по главным кристаллическим осям. При этом значение проводимости по оси **c** на четыре порядка меньше, чем в плоскости **ab**. Предполагаем, что этот факт связан с анизотропией волновой функции локализованных носителей, которая определяет анизотропию величины префактора температурного члена в проводимости. При понижении температуры происходит монотонное уменьшение энергии активации и режим проводимости переходит от прыжков через барьер (прыжков между ближайшими соседями) к прыжкам с переменной длиной. Релаксации по осям **a** и **b** наблюдались при температурах ниже температуры АФМ перехода и связаны с прыжками связанных спиновых поляронов. Более высокотемпературную релаксацию вдоль оси **c** мы объясняем прыжками диэлектрических малых поляронов. Таким образом, поляронные смещения модифицируют энергетическую структуру вблизи уровня Ферми: открывают жёсткую щель шириной порядка $2Q_b$, а величину $4Q_c \sim 2E_D$ можно рассматривать как верхнюю границу размывания электронных уровней вокруг Ферми уровня.

Литература

1. The Structure of LiCu_2O_2 with Mixed-Valence Copper from Twin-Crystal Data / R. Berger, A. Meetsma, S. Smaalen et al. // J. Less-Common Metals. — 1991. — Vol. 175. — P. 119.
2. Spin Waves and Magnetic Interactions in LiCu_2O_2 / T. Masuda, A. Zheludev, B. Roessli et al. // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 72. — P. 014405.
3. Буш А. А., Каменцев К. Е., Тищенко Э. А. Выращивание, термическая стабильность и электрические свойства монокристаллов фазы LiCu_2O_2 // Неорганические материалы. — 2004. — Т. 40, № 1. — С. 51–57.
4. Буш А. А., Каменцев К. Е. Электрическая неустойчивость кристаллов LiCu_2O_2 // Физика твёрдого тела. — 2004. — Т. 46, № 3. — С. 433–440.
5. Long A. R. Frequency-Dependent Loss in Amorphous Semiconductors // Adv. Phys. — 1982. — Vol. 31. — P. 553.
6. Electron Localization into a Bound Spin Polaron in the Quasi-One-Dimensional $S=1/2$ Antiferromagnet LiCu_2O_2 / V. G. Storchak, J. H. Brewer, D. J. Arseneau et al. // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 79. — P. 220406(R).

UDC 537.9, 537.312.6

Anisotropy and Low-Frequency Dynamics of Charge Transport in Single-Domain Crystals of LiCu_2O_2 at Low-Temperatures and Sound Frequencies

H. S. Dau*, E. A. Tishchenko[†], A. A. Bush[‡], K. E. Kamenzev[‡]

* *Department of Applied Physics
Peoples' Friendship University of Russia
6, Miklukho-Maklaya str., Moscow, Russia, 117198*

[†] *P.L. Kapitza Institute for Physical Problems
2 ul. Kosygina, Moscow, Russia, 119334*

[‡] *Moscow State Institute of Radioengineering, Electronics, and Automation
(Technical University)
78, Vernadsky Avenue, Moscow, Russia, 117464*

For the first time, the single-domain (without twinning) crystals of LiCu_2O_2 were used to measure anisotropy of DC and AC conductivities along the principal crystal axes and low-frequency dynamics of charge transport in the temperature (4.2–295 K) and frequency ($25\text{--}10^5$ Hz) ranges. The temperature, frequency and field properties of the DC and AC conductivities reflect the strong localization of charge carriers as result of a local lattice distortion due to the structural, compositional (extra oxygen content) defects and particularly electrical and magnetic polarization. Therefore the conductivity is by hopping transport between localized states near the Fermi level and its character (activated or variable-range hopping) depends on the temperature range and on relative direction to the crystal axes. The analysis of experimental data allows us to draw conclusions about the electronic energy structure near the Fermi level, about the anisotropic properties, low-frequency dynamics and mechanisms of charge transport.

Key words and phrases: anisotropy of conduction, small polaron, Debye type relaxation, hopping, strong localization.

References

1. R. Berger, A. Meetsma, S. Smaalen, et al., The Structure of LiCu_2O_2 with Mixed-Valence Copper from Twin-Crystal Data, *J. Less-Common Metals* 175 (1991) 119.
2. T. Masuda, A. Zheludev, B. Roessli, A. Bush, M. Markina, A. Vasiliev, Spin Waves and Magnetic Interactions in LiCu_2O_2 , *Phys. Rev. B* 72 (2005) 014405.
3. A. A. Bush, K. E. Kamenzev, E. A. Tishchenko, Crystal Growth, Thermal Stability, and Electrical Properties of LiCu_2O_2 , *Inorganic Materials* 40 (1) (2004) 44–49, in Russian.
4. A. A. Bush, K. E. Kamenzev, Electrical Instability of LiCu_2O_2 Crystals, *Physics of the Solid State* 46 (3) (2004) 445–452, in Russian.
5. A. R. Long, Frequency-Dependent Loss in Amorphous Semiconductors, *Adv. Phys.* 31 (1982) 553.
6. V. G. Storchak, J. H. Brewer, D. J. Arseneau, et al., Electron Localization into a Bound Spin Polaron in the Quasi-One-Dimensional $S=1/2$ Antiferromagnet LiCu_2O_2 , *Phys. Rev. B* 79 (2009) 220406(R).