

**Особенности ДС и низкочастотной АС проводимости в
монокристаллах $\text{LiCu}_2\text{O}_{2+\delta}$**

**Э. А. Тищенко¹, Х. Ш. Дау², О. Е. Парфёнов³,
А. А. Буш⁴, К. Е. Каменцев⁴**

¹ *Институт Физических проблем им. П.Л. Капицы
ул. Косыгина, д. 2, Москва, 119334, Россия*

² *Кафедра радиофизики
Российский университет дружбы народов
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198, Россия*

³ *Российский научный центр «Курчатовский Институт»
пл. академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182, Россия*

⁴ *Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики
пр-т Вернадского, д. 78, Москва, 117464, Россия*

Проведено детальное исследование температурных зависимостей ДС и АС низкочастотной проводимости монокристаллов $\text{LiCu}_2\text{O}_{2+\delta}$ в диапазоне температур от 4.5 К до 360 К. Обнаруженные особенности проводимости свидетельствуют о сильной автолокализации и влиянии спиновых, решёточных и зарядовых степеней свободы на транспорт заряда.

Ключевые слова: электронная корреляция, автолокализация, прыжковая проводимость, малый полярон.

1. Введение

При низких температурах проводимость слабо легированных классических полупроводников носит прыжковый характер и связана с переходами между двумя примесными электронными состояниями вблизи уровня Ферми с рождением или поглощением фононов. Отличительной чертой магнитных полупроводников является наличие не прямой связи между магнитными ионами и носителями заряда, что сильно влияет на характер проводимости. Квазиодномерный электронно коррелированный АФМ моттовский диэлектрик LiCu_2O_2 демонстрирует ряд интересных магнитных свойств, например таких, как присутствие состояния спин-синглетной квантовой жидкости ниже 80 К [1], несоизмеримый АФМ спиральный порядок [2] и мультиферроизм ниже 25 К [3]. В процессе синтеза монокристаллы испытывают слабое допирование зарядовыми носителями в основном р-типа из-за внедрения в решётку либо экстра кислорода O_δ , либо благодаря эффекту самолегирования — взаимному обмену из-за близости радиусов ионов Cu^{2+} и Li^+ своими кристаллическими позициями в линейных Cu-O-Cu цепях. Предполагается, что эти лигандные дырки локализованы либо на кислородных $\text{O}2p$, либо на гибридизированных медь-кислородных $\text{O}2p$ - $\text{Cu}3d$ орбиталях CuO_4 кластеров. Цель работы — изучить температурные зависимости ДС и АС низкочастотной проводимости монокристаллов $\text{LiCu}_2\text{O}_{2+\delta}$ в диапазоне температур 4,5–360 К и изучить влияние зарядовых, спиновых и решёточных степеней свободы на зарядовый транспорт в процессе допирования. Поскольку энергия магнитных возбуждений в LiCu_2O_2 порядка фононных, следует ожидать их сильного влияния на проводимость при низких температурах.

2. Экспериментальные результаты

Измерения проводились на монокристаллических образцах с типичными размерами $5 \times 5 \times 2$ мм³, при этом большие грани были ориентированы перпендикулярно оси с. Статическая проводимость измерялась четырёх- и двухконтактным

методами, а комплексная проводимость — двухконтактным импедансным методом. На рис. 1 показана типичная температурная зависимость статической проводимости $\sigma(0)$ одного из образцов.

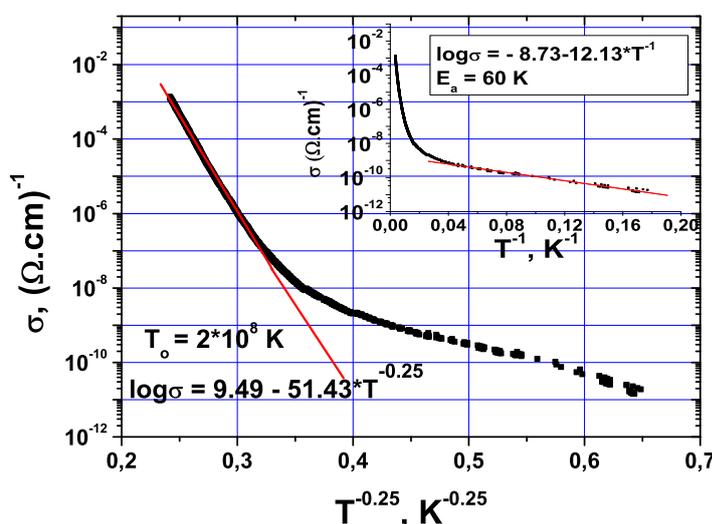


Рис. 1. DC проводимость

На рис. 1 представлены по абсциссе две шкалы: моттовская $T^{-0.25}$ и активации T^{-1} (на вставке). Первая шкала характерна для трёхмерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (ПДП), а вторая для температурной активации (ТА). Из линейных подгонок видно, что прыжковый тип с ПДП проявляется приблизительно в области температур 300–100 К с параметром $T_0 \sim 10^6$ – 10^8 К. Для температур 300–360 К хорошая линейная подгонка получается по шкале T^{-1} с энергией активации $E_a = 2E_\sigma \sim 0,35$ – $0,44$ эВ. Для температур ниже 40 К характер DC проводимости резко меняется по закону Аррениуса с энергией активации $E_a = 2E_\sigma \sim 5$ – 6 мэВ. Отметим, это может быть связано с активацией носителей заряда через магнитную жёсткую щель. Изучение частотной зависимости комплексной проводимости на переменном токе $\sigma(\omega)$ служит одним из важных методов исследования энергетической структуры неупорядоченных полупроводников вблизи уровня Ферми, причём вещественная часть проводимости меняется с частотой по степенному закону:

$$\sigma(\omega) = A\omega^{s(T)}, \quad (1)$$

где $A = \text{const}$, а температурная зависимость $s(T)$ определяется как типом носителей, так и механизмом перехода между локализованными состояниями [4, 5]. Частотную зависимость вида (1) на частотах 0,1–200 кГц следует рассматривать как признак прыжкового (активационного или туннельного) транспорта заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми.

На рис. 2 по шкале T^{-1} представлены температурные зависимости $\sigma(\omega)$ одного из образцов на пяти дискретных частотах звукового диапазона в интервале частот $0,1 < \omega/2\pi < 200$ кГц и области температур $4,5 < T < 300$ К, погрешность измеряемых параметров зависит от температурных областей их измерения и видна из разброса экспериментальных точек на соответствующих графиках. Видно, что с понижением температуры до ~ 100 К проводимость на всех частотах резко уменьшается и ниже 30 К насыщается; при этом частотная дисперсия ниже 80 К сильно увеличивается, демонстрируя закон (1) с $s \sim 1$. В области температур от

100 до 250 К на всех кривых $\sigma(\omega)$ видны слабые максимумы, характеризующие релаксационные потери дебаевского типа. Значения $s(T)$ были определены из наклона прямых линий, построенных из частотных зависимостей $\sigma(\omega) = A\omega^{s(T)}$ на рис. 2 для ряда фиксированных температур из диапазона 6,5–72 К с использованием двойного логарифмического масштаба. Температурная зависимость $s(T)$ изображена на рис. 3. Кривая $s(T)$ имеет особенность (максимум при $T = 30$ К), которая не описывается в рамках существующих моделей [4–7]. В этой области особенно и наблюдается смена режима проводимости на постоянном токе и происходит АФМ переход. Следовательно, ниже 30 К происходит смена механизма проводимости на переменном токе.

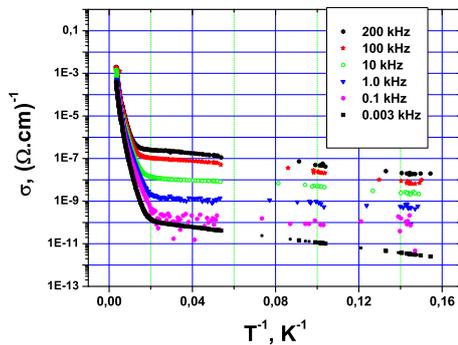
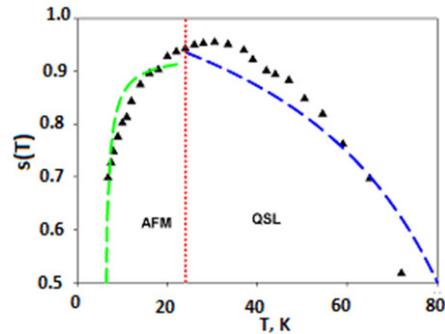


Рис. 2. АС проводимость

Рис. 3. Температурная зависимость $s(T)$

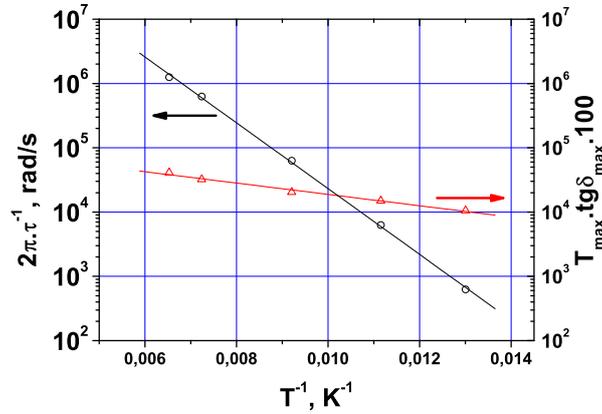
Импедансным методом в том же самом диапазоне звуковых частот и низких температур нами были изучены релаксационные свойства LiCu_2O_2 . Для этого были измерены температурные зависимости тангенса угла потерь $\text{tg } \delta$ на пяти частотах. При построении этих кривых были исключены статическая проводимость образца и температурно-зависимые ёмкость и омические потери измерительной ячейки. На этих кривых в области 100–200 К регистрируются чёткие релаксационные максимумы, положение которых смещается в область более высоких температур с увеличением частоты, следуя соотношению [8]:

$$2\pi/\tau = \omega_0 \exp(-W_H/T). \quad (2)$$

Здесь величины ω_0 частоты внешних воздействий (локальные частоты фононных, спиновых или зарядовых возбуждений), с помощью которых инициируются прыжки через барьер, высотой W_H . Согласно дебаевскому условию, положения максимумов удовлетворяют соотношению $\omega\tau_{\text{max}} \sim 1$. Причём значения $\text{tg } \delta_{\text{max}}(T^{-1})$ [8] изменяются пропорционально $(T^{-1}) \cdot \exp(-Q_a/T)$. Из активационных прямых на рис. 4 для времени $2\pi/\tau(T^{-1})$ и амплитуды $T_{\text{max}} \cdot \text{tg } \delta_{\text{max}}(T^{-1})$ релаксаций находим значения W_H , ω_0 и Q_a .

3. Обсуждение и выводы

Из сравнения рис. 1 и 2 следует, что хотя DC проводимость при $T < 30$ К становится активационной (см. рис. 1, вставка), но механизм остаётся прыжковым. В то же время из рис. 3 следует уменьшение частотной дисперсии при понижении температуры ниже 30 К. Такое поведение характерно для поляронов малого радиуса (SP) [4, 5]. Качественно это можно связать с образованием при уменьшении температуры спин-поляронной зоны связанных магнитных поляронов (ВМР) в магнитоупорядоченной фазе LiCu_2O_2 . При создании единой модели


 Рис. 4. Температурная зависимость τ и $\text{tg } \delta_{\text{max}}$

поведение AC проводимости выше 30 К следует, вероятно, связать с температурными и частотными свойствами диэлектрических релаксаций. На рис. 3 представлены пунктиром результаты подгонки экспериментальной $s(T)$ по двум моделям SP, учитывающим кулоновские корреляции:

а) при $T < 30$ К использована модель туннелирования ВМР в адиабатическом режиме при низких температурах [5, 7], которая описывает $s(T)$ как:

$$s(T) = 1 - (1/3)/(\ln(1/\omega\tau_0) - W_H/kT); \quad (3)$$

б) при $T > 30$ К — модель неадиабатического туннелирования SP для низких частот и высоких температур [4, 7]:

$$s(T) = 1 - 3/(W_H/kT - \ln(1/\omega\tau_0)), \quad (4)$$

где $\tau_0 = \omega_0/2\pi$ — характерное время релаксации, W_H — активационная энергия переноса полярона, равная половине энергии поляронного смещения $1/2W_p$. Для модели а), согласно подгонки к экспериментальным данным выражения (3), имеем: $\tau_0 \sim 10^{-7}$ с и $W_H \sim 2,5 \sim 2,6$ мэВ (~ 30 К), а для подгонки выражения (4) по модели б) были взяты параметры, полученные из релаксационных измерений: $\tau_0 \sim 5 \cdot 10^{-8}$ с, $W_H \sim 0,1$ эВ (~ 1179 К). Следует также отметить, что при $T < 30$ К имеем связь между величинами $W_H \sim E_\sigma(2,5 \sim 2,6$ мэВ).

Таким образом, можно предложить следующую самосогласованную модель механизма переноса заряда для объяснения особенностей его транспорта в монокристаллах LiCu_2O_2 на DC и низкочастотном AC при низких температурах. В широкой запрещённой зоне дефекты создают глубокие одноэлектронные состояния с широким распределением в пространстве и по энергиям, которые локализованы по обе стороны от Ферми уровня, расположенного вблизи середины щели. Часть этих состояний заполнена носителями, захваченными дефектами. Вблизи локализованных носителей в зависимости от силы связи электронов с фононами или магнонами возникают поляронные состояния с широким распределением энергии поляронного смещения W_p . DC и AC контролируются прыжками малых поляронов (SP или ВМР) по парным дефектам, которые соответствуют состояниям, локализованным вокруг Ферми уровня в зоне шириной $\sim T$.

Литература

1. Erratum: Dimer Liquid State in the Quantum Antiferromagnet Compound LiCu_2O_2 / S. Zvyagin, G. Gao, Y. Xin et al. // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 66. —

- P. 064424.
2. Competition between Helimagnetism and Commensurate Quantum Spin Correlations in LiCu_2O_2 / T. Masuda, A. Zheludev, A. A. Bush et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Vol. 92. — P. 177201.
 3. Park S. et al. Ferroelectricity in an $S = 1/2$ Chain Cuprate // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 98. — P. 057601.
 4. Long A. R. Frequency-Dependent Loss in Amorphous Semiconductors // *Adv. Phys.* — 1982. — Vol. 31. — P. 553.
 5. Elliott S. R. A.C. Conduction in Amorphous Chalcogenide and Pnictide Semiconductors // *Adv. Phys.* — 1987. — Vol. 36. — P. 135.
 6. Emin D. Low-Temperature AC Conductivity of Adiabatic Small-Polaronic Hopping in Disordered Systems // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Vol. 46. — P. 9419.
 7. Foygel M., Petukhov A. G., Andreyev A. S. Bipolaron AC Conductivity in Amorphous Semiconductors and Dielectrics // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 48. — P. 17018.
 8. Dominik L. A. K., MacCrone R. K. Dielectric Relaxations in Reduced Rutile (TiO_{2-x}) at Low Temperatures // *Phys. Rev.* — 1967. — Vol. 163. — P. 756.

UDC 537.9, 537.312.6

Properties of DC and Low-Frequency AC Conductivities of Single Crystals $\text{LiCu}_2\text{O}_{2+\delta}$

E. A. Tishchenko¹, H. S. Dau², O. E. Parfenov³, A. A. Bush⁴,
K. E. Kamenzev⁴

¹ P.L. Kapitza Institute for Physical Problems
2 ul. Kosygina, Moscow, 119334, Russia

² Department of Radiophysics
Peoples' Friendship University of Russia
6, Miklukho-Maklaya str., Moscow, 117198, Russia

³ Russian Scientific Centre "Kurchatov Institute"
1, Akademika Kurchatova pl., Moscow, 123182, Russia

⁴ Moscow State Institute of Radioengineering, Electronics, and Automation (Technical University)
78, prosp. Vernadskogo, Moscow, 117464, Russia

The temperature dependences of DC and low-frequency AC conductivities of single crystals $\text{LiCu}_2\text{O}_{2+\delta}$ in range from 4.5 K to 360 K were studied. The observed properties of conductivity indicated strong localization and influences of the spin, lattice and charge degrees of freedom on charge transport.

Key words and phrases: electron correlation, self-localization, hopping conduction, small polaron.