

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

**Э. А. Тищенко<sup>1</sup>, Х. Ш. Дау<sup>2</sup>, О. Е. Парфёнов<sup>3</sup>,  
А. А. Буш<sup>4</sup>, К. Е. Каменцев<sup>4</sup>**

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

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

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

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

Проведено детальное исследование температурных зависимостей DC и AC 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  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  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  $\text{O}_\delta$ , либо благодаря эффекту самолегирования — взаимному обмену из-за близости радиусов ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Li}^+$  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  $\text{CuO}_4$  кластеров. Цель работы — изучить температурные зависимости DC и AC 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  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  порядка фононных, следует ожидать их сильного влияния на проводимость при низких температурах.

## 2. Экспериментальные результаты

Измерения проводились на монокристаллических образцах с типичными размерами  $5 \times 5 \times 2$  мм<sup>3</sup>, 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.

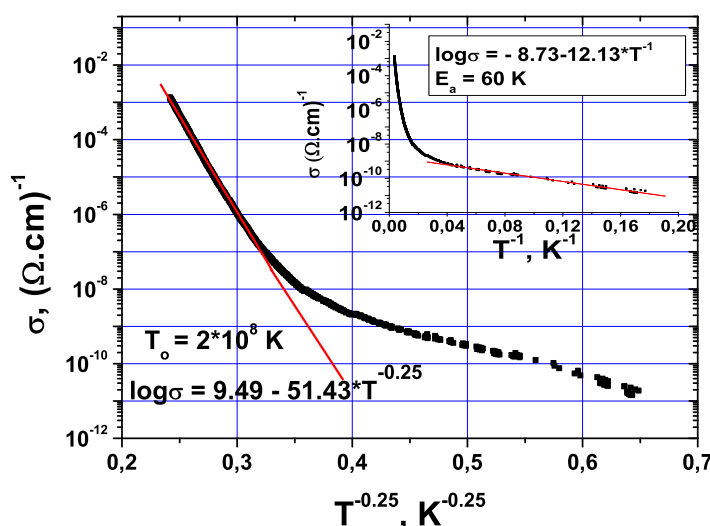


Рис. 1. DC проводимость

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  $\sim 100$  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.

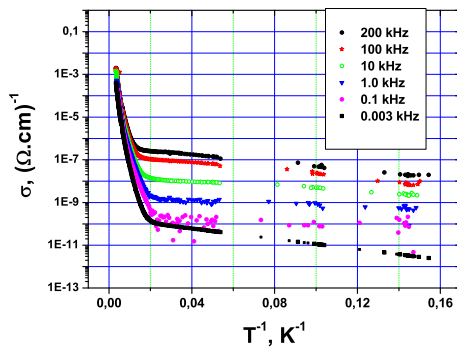


Рис. 2. АС проводимость

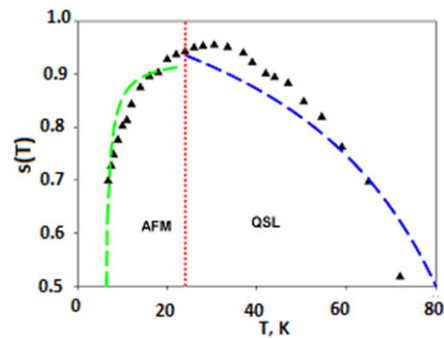


Рис. 3. Температурная зависимость  $s(T)$

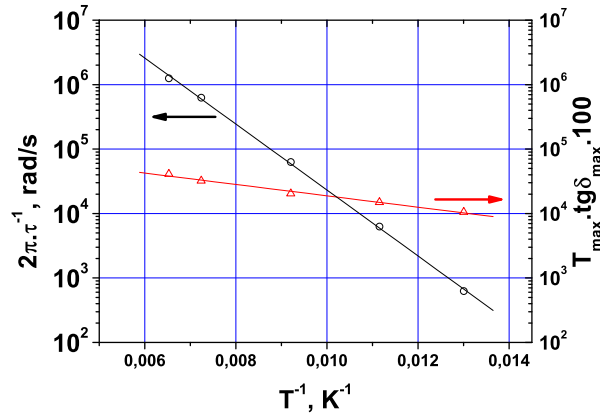
Импедансным методом в том же самом диапазоне звуковых частот и низких температур нами были изучены релаксационные свойства  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Для этого были измерены температурные зависимости тангенса угла потерь  $\text{tg } \delta$  на пяти частотах. При построении этих кривых были исключены 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  $\omega_0$  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  $W_H$ ,  $\omega_0$  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  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . При создании единой модели


 Рис. 4. Температурная зависимость  $\tau$  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 ( $\sim 30$  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 ( $\sim 1179$  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  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  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  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  / 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  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  / 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 ( $\text{TiO}_{2-x}$ ) 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. Tishchenko<sup>1</sup>, H. S. Dau<sup>2</sup>, O. E. Parfenov<sup>3</sup>, A. A. Bush<sup>4</sup>,  
K. E. Kamenzev<sup>4</sup>

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

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

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

<sup>4</sup> 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.