

УДК 537.312.62

© 1990

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОВОДЯЩЕГО ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ (BMDT—TTF)₂I₃

В. А. Бондаренко, К. И. Походня, Ю. В. Сушко

Исследованы температурные зависимости электропроводности, постоянной Холла, коэффициента абсолютной термоэдс для проводящего органического комплекса (BMDT—TTF)₂I₃ (бис(метилендитио)-тетратиофульвалена иодида). Установлено, что в области температур 100—300 К данное соединение является органическим металлом с низкой подвижностью свободных носителей, а в интервале 40—100 К в системе происходит фазовый переход металл—полупроводник.

Низкоразмерные проводящие органические системы представляются весьма перспективными объектами с точки зрения реализации в них сверхпроводимости и высокотемпературной сверхпроводимости в частности. Кроме того, эти материалы обладают целым рядом свойств, представляющих самостоятельный интерес для физики твердого тела: низкоразмерный характер электронного спектра, сильное электрон-фононное взаимодействие, наличие структурных фазовых переходов различного типа. В настоящее время уже синтезировано достаточно много катион-радикальных комплексов, где в качестве донора использованы тиопроизводные тетратиофульвалена (TTF) [1]. Эти молекулы имеют одинаковую центральную часть и различные концевые фрагменты: метиленовый, этиленовый, пропиленовый и т. д. [2]. Данное обстоятельство позволяет проводить сравнительные исследования комплексов на основе таких молекул. В этом плане представлялось интересным исследование электротранспортных свойств соединения (BMDT—TTF)₂I₃, подобного достаточно хорошо изученным комплексам состава (BEDT—TTF)₂I₃, один из которых β-(BEDT—TTF)₂I₃ является сверхпроводником при $T \approx 8$ К ((BEDT—TTF) — бис(этилендитио)тетратиофульвален).

Проведенный в [3] анализ температурной зависимости (BMDT—TTF)₂I₃ не позволяет однозначно утверждать, имеется ли в электронном спектре этого соединения энергетическая щель во всем исследуемом интервале температур либо в системе происходит фазовый переход металл—полупроводник. С целью более однозначной трактовки проводящих свойств (BMDT—TTF)₂I₃ было предпринято это исследование.

1. Эксперимент

Исследовались монокристаллические образцы (BMDT—TTF)₂I₃ в виде тонких пластинок с типичными размерами $3 \times 1 \times 0.1$ мм, полученные электрохимическим окислением BMDT—TTF в нитробензоле в присутствии Bu_4NI_3 . Состав определялся методом элементного анализа.

Электропроводность измерялась четырехконтактным методом, контакты изготавливались при помощи графитовой пасты. Одновременные измерения эффекта Холла и поперечного магнитосопротивления проводились по пятиконтактной схеме [4] в сверхпроводящем соленоиде с величиной

магнитной индукции 5.2 Тл. Для обеспечения возможности оперативного реверса направления магнитного поля относительно образца была сконструирована вставка, позволяющая вращать образец внутри соленоида в пределах 360° . Регулировка и стабилизация температуры осуществлялись в антикриостате, вводимом внутрь соленоида, с использованием термодатчика из легированного алмаза, обладающего слабой зависимостью сопротивления от магнитного поля в исследуемом интервале температур.

Температурная зависимость коэффициента абсолютной термоэдс α исследовалась по методике, описанной в [5]. При вычислениях значений α учитывалась температурная зависимость коэффициента абсолютной термоэдс для золота [6], поскольку сама величина термоэдс измерялась относительно золотых проволок.

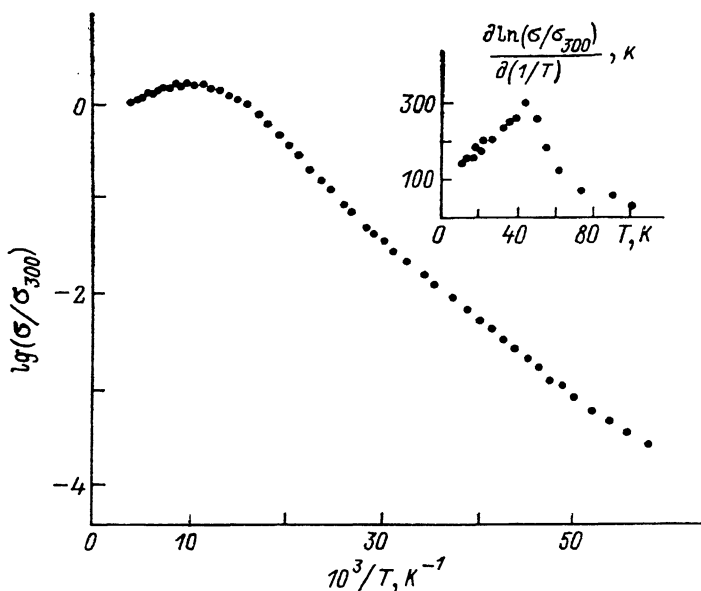


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности кристаллов $(\text{BMDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$.

Величина электропроводности нормирована на значение при комнатной температуре. На вставке — температурная зависимость крутизны этой кривой, которая при $T < 40$ К соответствует энергии активации для полупроводникового режима.

2. Результаты и обсуждение

Монокристаллы $(\text{BMDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$ при комнатной температуре обладают проводимостью вдоль длинной оси пластинки $\sigma_{300} = 100 \pm 20 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Это направление совпадает с осью максимальной проводимости, определенной из исследований отражения в поляризованном свете [7]. При понижении температуры до 100 К проводимость возрастает ($\sigma_{\text{макс}}/\sigma_{300} = 1.2 \div 2$), а затем падает (рис. 1). Большой разброс значений σ_{300} и $\sigma_{\text{макс}}/\sigma_{300}$ для разных образцов даже из одного и того же синтеза, по-видимому, связан с различной степенью дефектности монокристаллов.

Коэффициент абсолютной термоэдс при комнатной температуре положителен ($\alpha = +40 \text{ мкВ/К}$) и при понижении температуры до 100 К уменьшается приблизительно по линейному закону, характерному для металла (рис. 2). При температуре 50 К происходит смена знака термоэдс, а затем α возрастает по модулю пропорционально обратной температуре, причем наклон в этих координатах составляет $(d\alpha/d(1/T))(e/k) = 13 \text{ К}$, где e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана.

Коэффициент Холла при комнатной температуре мал $R_H = 10^{-3} \text{ см}^3/\text{Кл}$ и в области $100 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ не зависит от температуры (рис. 3). При $T < 100 \text{ К}$ R_H меняет знак и его абсолютная величина возрастает по экспоненциальному закону с энергией активации 230 К.

Величина магнитосопротивления измерялась при комнатной температуре и при 77 К. Значение $\Delta R/R$ в обоих случаях не превышало $3 \cdot 10^{-3}$.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что в исследованном диапазоне температур можно выделить несколько участков, где кинетические свойства $(\text{BMDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$ существенно отличаются: 1) область с металлическим характером зависимости $\sigma(T)$, $100 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$; 2) переходная область, $40 \text{ К} < T < 100 \text{ К}$; 3) область с активационной зависимостью $\sigma(T)$, характерной для полупроводников, $T < 40 \text{ К}$.

Как уже упоминалось, такой характер температурной зависимости проводимости можно объяснить либо в предположении, что в системе происходит фазовый переход металл—полупроводник, либо допустив, что

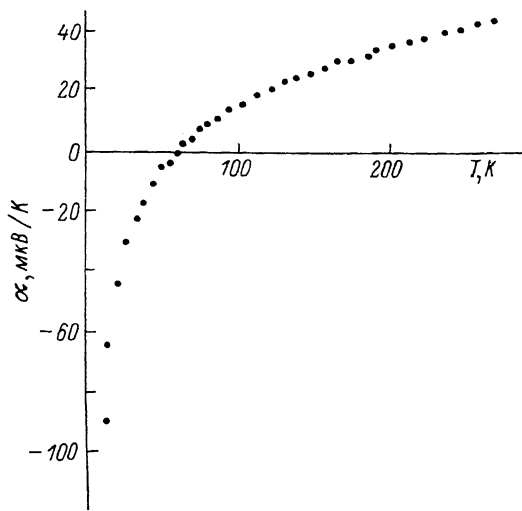


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента абсолютной термоэдс комплекса $(\text{BMDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$.

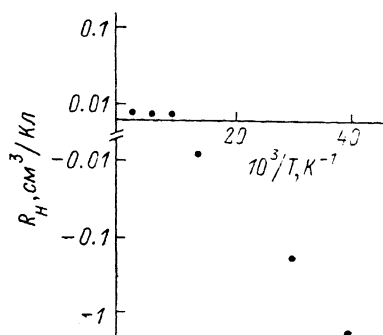


Рис. 3. Температурная зависимость постоянной Холла для комплекса $(\text{BMDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$.

данное соединение при высоких температурах является вырожденным полупроводником и рост σ при охлаждении в области 1 связан с сильной температурной зависимостью подвижности.

Остановимся более подробно на свойствах комплекса в этой области. Отсутствие температурной зависимости постоянной Холла свидетельствует о постоянстве концентрации свободных носителей. Этот факт противоречит допущению о вырожденном полупроводнике, поскольку в таком случае при энергии активации около 200 К (рис. 1, вставка) концентрация свободных носителей в интервале 300—100 К должна еще достаточно сильно зависеть от температуры. Исходя из полупроводниковой модели, не удастся удовлетворительно описать зависимость $\sigma(T)$ во всем исследованном диапазоне температур, привлекая известные механизмы рассеяния. Кроме того, в рамках этой модели трудно объяснить смену типа проводимости в переходной области. Все это позволяет сделать вывод о том, что в интервале температур 300—100 К комплекс $(\text{BMDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$ обладает металлическим характером электронного спектра.

Низкое значение магнитосопротивления позволяет предположить, что проводимость в этой области является монополярной [8], что также подтверждается большой величиной коэффициента абсолютной термоэдс. Учитывая это, малое значение константы Холла и ее слабую температурную зависимость можно интерпретировать как следствие высокой концентрации носителей (дырок) p : значение p , оцененное по нашим данным, составляет $p = 1/eR_H = 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Из сопоставления значений R_H и σ следует, что величина подвижности свободных носителей при комнатной температуре составляет около

$1 \text{ В}^2/\text{см}\cdot\text{с}$. Столь низкие значения подвижности, вообще говоря, характерны для соединений этого типа. И, кроме того, для $(\text{BMDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$ по результатам работы [7] время релаксации свободных носителей при 300 К составляет 10^{-15} с, что также косвенно свидетельствует о низкой подвижности.

Обратимся теперь к области 3. Здесь зависимость $\sigma(T)$ уже имеет вид, характерный для полупроводника. Поведение постоянной Холла в этой области также свидетельствует о полупроводниковых свойствах — концентрация носителей падает по экспоненциальному закону с энергией активации 230 К. Эта величина сопоставима (несколько больше) с энергией активации проводимости, что можно объяснить ростом подвижности при охлаждении. Температурная зависимость коэффициента термоэдс является типичной для полупроводника, но ее наклон в координатах α и $1/T$ составляет 13 К. Такое существенное отличие энергий активации проводимости и термоэдс, по-видимому, обусловлено наличием двух типов носителей: для монополярной проводимости с активационной зависимостью от температуры величины энергий активации термоэдс и проводимости были бы близки. Воспользовавшись формулой

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left[\frac{\mu_e - \mu_p}{\mu_e + \mu_p} \frac{E_g}{2kT} + \text{const} \right],$$

из [9] для собственного полупроводника можно оценить отношение подвижностей электронов и дырок $\mu_e/\mu_p = 1.34$. И знак термоэдс, и знак эффекта Холла свидетельствуют о том, что при температуре $T < 40$ К основными носителями являются электроны.

Сопоставляя все приведенные экспериментальные факты, можно сделать вывод, что в области $40 \text{ К} < T < 100 \text{ К}$ в $(\text{BMDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$ происходит фазовый переход металл—полупроводник. Обращает на себя внимание тот факт, что этот переход очень сильно размыт по температуре: первые его признаки появляются уже при 100 К, а при 77 К система еще в значительной степени сохраняет свои металлические свойства (это видно из значений R_H , $\Delta R/R(H)$ и поведения $\alpha(T)$); окончательное формирование щели в плотности состояний происходит в районе 40 К. Такое размытие, возможно, связано с разупорядочением в анионной подсистеме, подобным тому, которое наблюдалось в комплексах на основе $\text{BMDT}-\text{TTF}$ с AuBr_2 , AuI_2 и AsF_6 [10]. Это разупорядочение обусловлено уменьшенными (по сравнению с $\text{BEDT}-\text{TTF}$ и $\text{BPDT}-\text{TTF}$) размерами концевых фрагментов молекулы $\text{BMDT}-\text{TTF}$, в силу чего молекулы аниона имеют больше степеней свободы в кристаллической решетке. Отсутствием порядка, вероятно, объясняется и зависимость энергии активации проводимости от температуры в области $T < 40 \text{ К}$ — в разупорядоченной системе имеют место «хвосты» плотности состояний у краев щели.

Таким образом, в настоящей работе установлено, что проводящий органический комплекс $(\text{BMDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$ в области температур 300—100 К характеризуется металлическим характером электронного спектра с проводимостью p -типа, высокой концентрацией ($\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$) и низкой подвижностью ($\sim 1 \text{ В}^2/\text{см}\cdot\text{с}$) свободных носителей. При охлаждении в интервале 40—100 К происходит фазовый переход металл—полупроводник. Низкотемпературное состояние характеризуется смешанной проводимостью (типа собственного полупроводника) с соотношением подвижностей $\mu_e/\mu_p = 1.34$. По-видимому, в данном соединении имеет место структурный беспорядок, что проявляется в температурном размытии области фазового перехода.

Авторы выражают благодарность М. К. Шейнкману за ценные замечания и помощь в работе.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Proc. Int. Conf. Synthetic Metals (ICSM'88). Synth. Metals. 1988. V. 27.
- [2] Kobayashi H., Takahashi M., Kato R. e. a. // Chem. Lett. 1984. P. 1331—1334.
- [3] Bondarenko V. A., Pokhodnya K. I., Sushko Yu. V. // High Pressure Science and Technology: Proc. XI AIRAPT Int. Conf. Kiev-87. Kiev: Naukova Dumka, 1989. V. 3. P. 175—178.
- [4] Кучис Е. В. Методы исследования эффекта Холла. М.: Сов. радио, 1974. 328 с.
- [5] Chaikin P. M., Kwak J. F. // Rev. Sci. Instrum. 1975. V. 46. N 2. P. 104—108.
- [6] Huebener R. P. / Phys. Rev. 1964. V. 135. N 5A. P. 1281—1291.
- [7] Козлов М. Э., Онищенко В. Г., Походня К. И., Юрченко А. А. // УФЖ. 1989. Т. 34. № 4. С. 595—598.
- [8] Займан Дж. Электроны и фононы / Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. М.: ИЛ, 1962. 488 с.
- [9] Fritzche H. // Sol. St. Comm. 1971. V. 9. P. 1813—1815.
- [10] Kato R., Kobayashi H., Kobayashi A. // Chem. Lett. 1987. P. 567—570.

Институт полупроводников
АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
6 сентября 1989 г.