

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОВОДНИКА (BEDT—TTF)₄Hg₃I₈ В ПОСТОЯННОМ ПОЛЕ И НА СВЧ

*И. Б. Вендик, А. Н. Ермоленко, В. В. Есинов, В. М. Пчелкин,
М. Ф. Ситникова, Л. М. Гольденберг, Р. Н. Любовская*

Синтезированы двумерные органические проводники на основе бис-(этилендитиоло)-тетрагиафульвалена (BEDT—TTF)₄Hg₃I₈, которые характеризуются наличием перехода в диэлектрическое состояние при $T_p=270$ К. Зависимость проводимости по постоянному току имеет активационный участок при $T < T_p$ с энергией активации $E_a=0.065$ эВ. На СВЧ (75 ГГц) скачок электропроводности выражен слабее, энергия активации $E_a=0.034$ эВ. Вольт-амперные характеристики нелинейны, характеризуются наличием порогового поля и инерционностью процесса с постоянной времени $10^{-7} > \tau > 3 \cdot 10^{-11}$ с. Описание нелинейной проводимости в предположении существования волны зарядовой плотности показало хорошее совпадение с экспериментом результатов расчета по модели туннелирования. Исследования отклика на СВЧ излучение при постоянном смещении показало наличие болометрического отклика с резким максимумом при $T=162.4$ К.

Органические проводники на основе бис-(этилендитиоло)-тетрагиафульвалена (BEDT—TTF), как правило, являются двумерными системами, характеризующимися различными электрическими свойствами. Среди них есть проводники, переходящие в сверхпроводящее состояние [1, 2], сохраняющие металлическую проводимость до 1.4 К [3], а также имеющие переход металл—диэлектрик [4, 5]. Переход в диэлектрическое состояние проводников на основе BEDT—TTF подробно не изучался. Существенная информация об электрических свойствах проводников может быть получена из сопоставления проводимости по постоянному току (σ_{DC}) и в СВЧ диапазоне (σ_{AC}). Температурная зависимость $\sigma(I)$ по постоянному току и на СВЧ исследовалась для ряда органических квазиодномерных проводников [6] и трихалькогенидов переходных металлов [7], характеризующихся наличием фазового перехода пайерлсовского типа с образованием волны зарядовой плотности (ВЗП). Электрические свойства неорганических проводников типа NbSe₃ и TaS₃ в присутствии ВЗП хорошо описываются феноменологическими моделями [8], из которых следует существенная частотная зависимость электропроводности, а также ее нелинейность в электрическом поле, превышающем пороговое значение $E_{пор}$. Исследование нелинейных свойств, как правило, проводится на постоянном токе. Представляет интерес также изучение динамических свойств проводников, в частности нелинейной высокочастотной электропроводности, которая может быть зарегистрирована в виде отклика на СВЧ излучение [9].

В данной работе приводятся результаты исследования нелинейных электрических свойств органического кристаллического проводника (BEDT—TTF)₄Hg₃I₈. Исследовались зависимость электропроводности от температуры по постоянному току и на СВЧ в разных кристаллографических направлениях, вольт-амперные характеристики (ВАХ) на постоянном токе и в импульсном режиме, а также низкочастотный отклик на модулированное СВЧ излучение на частоте 36 ГГц.

1. Подготовка образцов и методика эксперимента

Монокристаллы $(BEDT-TTF)_4Hg_3I_8$ получены электрохимическим окислением $BEDT-TTF$ в присутствии тетрабутиламмонийной соли $[(C_4Hg)_4N] \cdot (Hg_3I_8)$. Состав установлен методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллическая структура $(BEDT-TTF)_4Hg_3I_8$ представляет собой упаковку из двумерных слоев молекул $BEDT-TTF$, связанных друг с другом рядом укороченных контактов $S \dots S$ и слоя анионов $(Hg_3I_8)_n^{2-}$.

Экспериментальные образцы представляют собой кристаллы с поперечным сечением 0.1×0.2 мм и длиной 2—3 мм. Продольное направление кристалла совпадает с кристаллографической осью b , лежащей в плоскости двумерного слоя. Для измерения электропроводности и снятия ВАХ в продольном направлении использовалась четырехзондовая схема включения. Контактные электроды выполнены из пленки золота, полученной испарением и конденсацией в вакууме. Расстояние между контактными площадками 20 мкм, протяженность контактных областей 200 мкм. Внешние контактные проводники из золотой проволоки диаметром 50 мкм приклеивались к контактным площадкам с помощью серебряной пасты. В поперечном направлении применялась двухзондовая схема включения с прижимными контактами из золотых проволочных проводников.

Для разделения эффекта джоулева нагрева образца и других возможных нелинейных эффектов использовалась импульсная методика снятия ВАХ: напряжение на образец подавалось в виде периодической последовательности импульсов, длительность и частота следования которых менялись в широких пределах. Для регистрации нелинейной части сопротивления использовалась балансная схема. Погрешность измерения $\leq 4\%$. Исключение джоулева нагрева фиксировалось по отсутствию искажений в форме импульса напряжения на образце.

Измерение отклика на электромагнитное СВЧ излучение осуществлялось в измерительной камере, выполненной на волноводно-щелевой линии с шириной щели 200 мкм. Кристалл монтировался поперек щели, так что ось b ориентировалась параллельно вектору напряженности электрического поля. Через внешние цепи смещения на образец подавалось либо постоянное напряжение смещения, либо периодическая последовательность импульсов напряжения. СВЧ воздействие также могло быть непрерывным или импульсным, причем осуществлялась синхронизация импульсов СВЧ и напряжения смещения, обеспечивающая их одновременное воздействие. Отклик на СВЧ излучение регистрировался либо по величине амплитуды огибающей импульса в низкочастотной выходной цепи образца, либо по величине разбаланса сопротивлений с использованием схемы для снятия ВАХ.

Для измерения полного сопротивления кристалла в диапазоне СВЧ использовалась камера с волноводом заууженного сечения (0.4×3.6 мм), при этом ось b ориентировалась параллельно вектору напряженности электрического поля. Измерялись величина коэффициента стоячей волны и положение минимума в измерительной линии в функции от температуры кристалла. Полное сопротивление кристалла \bar{Z} , нормированное к характеристическому сопротивлению волновода, определялось классическим методом [10]. Расчет $Re \sigma_{\text{вн}}$ производился по измеренной величине \bar{Z} с учетом распределения поля в волноводе и кристалле. В качестве эталона применялся образец в виде золотой проволочки такой же длины, как кристалл, и с той же площадью поперечного сечения. Измерения проведены на частоте 75 ГГц.

2. Результаты эксперимента

Типичная температурная зависимость электропроводности кристаллов $(BEDT-TTF)_4Hg_3I_8$ вдоль длинного направления кристалла представлена на рис. 1. Для всех исследованных образцов имеет место скачкообразное

уменьшение электропроводности при $T_p=270$ К. В области температур $T < T_p$ наблюдается активационный участок с энергией активации $E_a=0.065-0.08$ эВ.

Сравнение результатов измерений по четырех- и двухзондовой схеме показало, что контакты к кристаллам омические и характеризуются пренебрежимо малым по отношению к сопротивлению кристалла значением. Типичные значения сопротивления кристаллов при $T > T_p$ вдоль оси b при расстоянии между контактами 20 мкм 300—400 Ом. Продольная электропроводность $\sigma_{||}$ порядка $1(\text{Ом} \times \text{см})^{-1}$. Зависимость $\sigma_{\perp}(T)$ в одном из поперечных направлений кристалла имеет вид кривой (рис. 1) с $E_a = 0.050-$

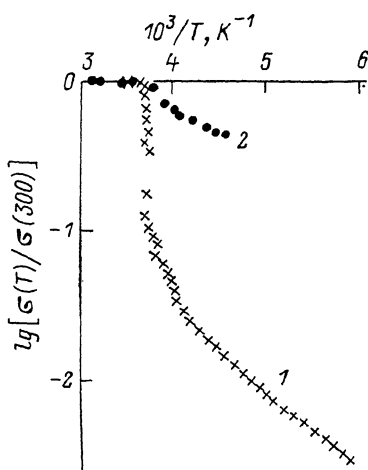


Рис. 1. Зависимость электропроводности кристалла $(\text{BEDT-TTF})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ от обратной температуры.

1 — $\sigma_{||}$, 2 — $\text{Re } \sigma_{\text{вч}}$, $f = 75$ ГГц.

0.055 эВ, причем при $T > T_p$ по порядку величины совпадает с $\sigma_{||}$. В другом поперечном направлении производилась только оценка величины σ_{\perp} при комнатной температуре, зависимость от температуры не исследовалась. Измерения показали, что $\sigma_{\perp} \sim 0.1(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$, т. е. имеет место анизотропия электропроводности.

Зависимость вещественной части высокочастотной электропроводности в продольном направлении $\text{Re } \sigma_{\text{вч}}$ от температуры представлена кривой 2

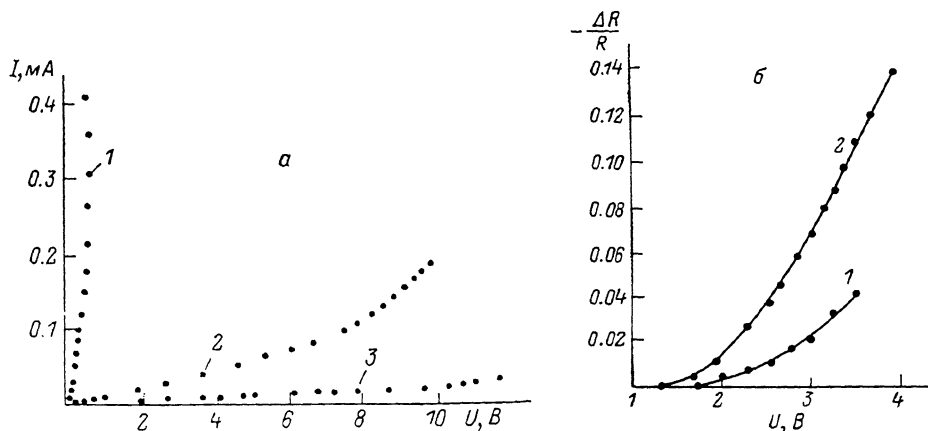


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики кристалла $(\text{BEDT-TTF})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$.

а — по постоянному току; б — в импульсном режиме (нелинейная часть). T , К: 1 — 260, 2 — 167, 3 — 124. Сплошные линии на рис. 2, б соответствуют формуле (1).

рис. 1. Высокочастотная проводимость $\text{Re } \sigma_{\text{вч}}$ характеризуется скачком электропроводности при той же температуре T_p . При $T < T_p$ имеет место активационный участок с $E_a=0.034$ эВ. Абсолютное значение $\text{Re } \sigma_{\text{вч}}$ больше $\sigma_{||}$ примерно на порядок. Мнимые части полного сопротивления исследуемого кристалла и золотого проводника совпадают в пределах погрешности эксперимента, а вещественные существенно различны в области перехода (при $T_p=270$ К и ниже). Нелинейность электропроводности в постоянном электрическом поле определялась по виду ВАХ. В интервале температур от комнатной и до $T_p=270$ К ВАХ образцов в продольном направлении линейны. При дальнейшем понижении температуры ВАХ отклоняются

(рис. 2, а). Как уже говорилось, для исключения эффекта разогрева образца за счет джоулева тепла были сняты ВАХ при приложении к образцу периодической последовательности импульсов длительностью импульса 1 мкс и частотой следования 10 Гц (рис. 2, б). Увеличение длительности импульса показывает, что при $\tau > 3$ мкс форма импульсов начинает искажаться, что проявляется в затягивании фронтов. Характерно, что существует порог по напряжению, после которого появляется нелинейная добавка к сопротивлению. Величина порога с понижением температуры уменьшается, а относительное изменение сопротивления увеличивается.

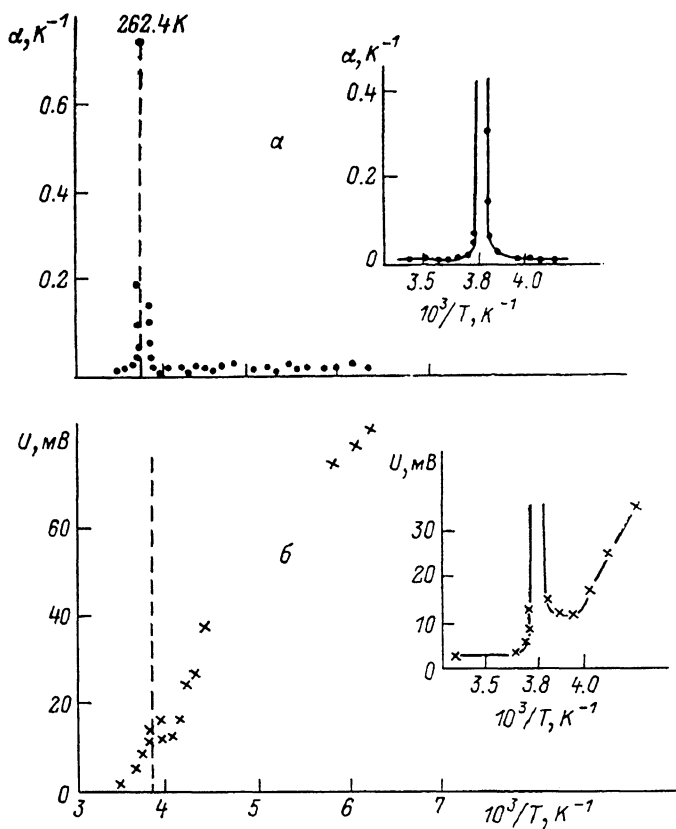


Рис. 3. Зависимость температурного коэффициента сопротивления (а) и болометрического отклика на СВЧ излучение (б) образца от температуры.

На врезках область всплеска дана в растянутом масштабе по температуре.

С целью оценки инерционности нелинейного процесса, обнаруженного при снятии ВАХ в импульсном режиме, было проведено исследование в СВЧ диапазоне. На образец, помещенный в измерительную камеру на волноводно-щелевой линии, подавалось напряжение смещения в виде периодической последовательности импульсов длительностью $\tau = 3$ мкс и частотой следования 40 Гц. Амплитуда импульса соответствовала напряжению, превышающему пороговое значение. В момент подачи импульса смещения на образец попадало СВЧ излучение в виде импульса длительностью 1 мкс. Частота СВЧ излучения 36 ГГц. Отклик регистрировался по появлению разбаланса в мостовой регистрирующей схеме. Реакции на импульсное СВЧ воздействие мощностью $10^{-6} - 10^{-3}$ Вт не наблюдалось.

При подаче постоянного смещения на образец и воздействия на него СВЧ излучения, модулированного импульсами длительностью $\tau = 5 \cdot 10^{-2}$ с в режиме меандр, регистрировался отклик в виде огибающей импульса. В качестве индикатора использовался осциллограф С1-83. Зависимость величины отклика от температуры при модуляции СВЧ излучения импульсами типа «меандр» с частотой следования 10 Гц представлена на рис. 3.

3. Обсуждение результатов

Результаты экспериментального исследования кристаллов $(\text{BEDT-TTF})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ свидетельствуют о наличии перехода в состояние с низкой электропроводностью при $T_p = 270$ К, что может быть связано либо с переходом типа Пайерлса с образованием ВЗП, либо с переходом типа порядок—беспорядок и возникновением локализованных электронных состояний. На основании полученных результатов не представляется возможным однозначно установить природу перехода. Однако надо высказать следующие соображения. Участок $\sigma_{\text{пр}}(T)$ при $T < T_p$ характеризуется экспоненциальной зависимостью от обратной температуры, что характерно для пайерлсовских диэлектриков. Зависимость $\text{Re}\sigma_{\text{вч}}(T)$ по своему характеру близка к наблюдаемой в квазиодномерных проводниках TaS_3 и NbSe_3 [7, 8], в которых образуется ВЗП: происходит сглаживание перехода, однако смещения температуры перехода T_p в область низких температур не происходит. Хотя данный материал является двумерным проводником, он проявляет свойства, отличные от обнаруженных авторами [11] в двумерном проводнике в субмиллиметровом диапазоне ($\nu = 17$ см⁻¹). Для 1T-TaS_3 в области существования соизмеримой ВЗП и в области перехода в слабо-соизмеримую ВЗП зависимости $\sigma_{\text{пр}}(T)$ и $\sigma_{\text{вч}}(T)$ совпадают; в последней области $\sigma_{\text{вч}}$ в несколько раз меньше, чем $\sigma_{\text{пр}}$, а качественно ход зависимостей совпадает. В кристаллах $(\text{BEDT-TTF})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ $\sigma_{\text{пр}}$ и $\text{Re}\sigma_{\text{вч}}$ при $T = 270$ К не только различны по величине, но и характеризуются существенно отличающимися зависимостями от температуры. Заметим, что высокочастотная проводимость больше проводимости по постоянному току.

Из исследования ВАХ следует вывод, что в кристаллах $(\text{BEDT-TTF})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ в температурной области ниже перехода ($T < T_p$) процессы переноса существенно нелинейны. Нелинейные характеристики рис. 2, б, полученные в импульсном режиме, свидетельствуют о наличии нелинейных свойств нетепловой природы. Параметры импульсного режима позволяют сделать оценку инерционности процесса: при длительности импульса 1 мкс и длительности его фронта $\sim 10^{-7}$ с искажения формы импульса не наблюдается. В то же время на частоте 36 ГГц, т. е. за период $\sim 3 \cdot 10^{-11}$ с, отклик на импульсное СВЧ излучение не зарегистрирован, что можно объяснить инерционностью подсистемы, ответственной за нелинейный транспорт. Таким образом, верхняя граница времени, в течение которого проявляется нелинейный отклик, лежит в интервале $10^{-7} > \tau > 3 \cdot 10^{-11}$ с. Разумно предположить, что нелинейный перенос обусловлен вкладом тяжелых электронных образований, таких как ВЗП. В пользу существования ВЗП говорит характерный вид зависимостей рис. 2, б. Подобные характеристики наблюдаются для неорганических квазиодномерных проводников TaS_3 и NbSe_3 [8]. Существенным является наличие порогового поля $E_{\text{пор}}$, которое является параметром феноменологических моделей для ВЗП: жесткого осциллятора [12] или туннелирования ВЗП через потенциальные барьеры, обусловленные пиннингом ВЗП [13]. Количественная оценка экспериментальных результатов показала весьма хорошее совпадение с моделью туннелирования, в соответствии с которой для слабой нелинейности относительное изменение сопротивления образца

$$\Delta R/R = (\sigma_n/\sigma_a) (1 - E_{\text{пор}}/E) \exp(E_0/E), \quad (1)$$

где σ_n — омическая часть электропроводности, σ_a — размерный коэффициент при нелинейной части электропроводности, E — напряженность поля на образце, E_0 — параметр модели [13].

В соответствии с рис. 2, б кристаллы $(\text{BEDT-TTF})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ характеризуются следующими параметрами: при 260 К $E_{\text{пор}} = 0.875 \cdot 10^3$ В/см, $E_0 = 4.5 \cdot 10^3$ В/см; при 167 К $E_{\text{пор}} = 0.675 \cdot 10^3$ В/см, $E_0 = 3.15 \cdot 10^3$ В/см; $\sigma_a = \sigma_b$. Большая величина порогового поля может быть связана с тем, что

кристалл «грязный» или характеризуется ВЗП с большой фрелиховской массой.

Модель жесткого осциллятора [12] дает значительное расхождение с результатами рис. 2, б. В связи с этим вряд ли можно воспользоваться выводами [9] о проявлении быстрого отклика на СВЧ излучение, так как в основу работы положена модель жесткого осциллятора.

Болометрический отклик, обусловленный нагревом образца СВЧ излучением (рис. 3), находится в хорошем соответствии с экспериментальными результатами: на рис. 3, а показана зависимость температурного коэффициента сопротивления $\alpha = \frac{1}{R} \frac{d(\ln R)}{dT}$ от температуры, полученная обработкой зависимости рис. 1. Резкий максимум при 262.4 К обусловлен наличием перехода в диэлектрическую фазу и быстрым изменением сопротивления. Такой же резкий максимум наблюдается и на температурной зависимости медленного отклика на СВЧ излучение (рис. 3, б). Имеется хорошая корреляция этих зависимостей.

Болометрический отклик характеризуют вольт-ваттной чувствительностью K_u , которая связана линейной зависимостью с коэффициентом α

$$K_u = \frac{U_{отк}}{P} = |\alpha| r_x I_0 R_0, \quad (2)$$

здесь P — СВЧ мощность, поглощенная в образце, $U_{отк}$ — возникающее напряжение, r_x — тепловое сопротивление образца, I_0 — ток смещения, R_0 — сопротивление образца при токе I_0 . Поскольку зависимость отклика от T снималась при постоянном уровне СВЧ мощности, то ход зависимостей $U_{отк}(T)$ и $K_u(T)$ совпадает, и справедливость (2) подтверждается экспериментально. Вольт-ваттная чувствительность может быть оценена и из ВАХ, снятых по постоянному току (рис. 2, а),

$$K_u = 3\beta R_0^2 I_0 P, \quad (3)$$

где $\beta = \left(\frac{1}{2} I_0\right) \frac{\partial^2 I}{\partial U^2}$ — параметр неомичности. Для значений $R_0 = 550$ Ом ($T = 260$ К); $I_0 = 0.3$ мА, $P = 1$ МВт из эксперимента на СВЧ $K_u = 90$ В/Вт.

Для разных образцов при той же температуре расчет по формуле (3) дает значение $K_u = (10-200)$ В/Вт ($\beta = 10^{-3} \dots 10^{-2}$ В⁻²).

Проведенные исследования электропроводности кристаллов $(BEDT-TTF)_4Hg_3I_8$ показали, что при температуре $T_p = 270$ К наблюдается скачок электропроводности для двух кристаллографических направлений. В продольном направлении скачкообразное уменьшение электропроводности при $T_p = 270$ К имеет место как для проводимости по постоянному току, так и на частоте 75 ГГц. Зависимость $Re\sigma_{sv}(T)$ отличается от $\sigma_{sv}(T)$: скачок электропроводности выражен слабее, энергия активации в области $T < T_p$ меньше. Качественно зависимость $Re\sigma_{sv}(T)$ близка к наблюдаемому в квазиодномерных неорганических проводниках $NbSe_3$ и TaS_3 , в которых при $T < T_p$ образуется ВЗП.

Наблюдаемое увеличение $Re\sigma_{sv}$ при $T < T_p$ по сравнению с σ_{sv} может быть связано с сильной поляризуемостью вещества в диэлектрической фазе и соответственно большой величиной диэлектрической проницаемости. В кристаллах $(BEDT-TTF)_4Hg_3I_8$ при $T < 270$ К имеют место нелинейные процессы, инерционность которых оценивается временем $10^{-7} > \tau > 3 \cdot 10^{-11}$ с. Наблюдаемые эффекты достаточно хорошо описываются моделью туннелирования ВЗП через барьеры, обусловленные пиннингом ВЗП на примесях или дефектах. Пороговые поля имеют большую величину ($\sim 10^3$ В/см). Наблюдающийся болометрический отклик вблизи температуры перехода имеет значительную величину и может найти практическое применение.

Авторы благодарят Т. Г. Тахирова, О. А. Дьяченко, Л. О. Автомяна за предоставление структурных данных.

Л и т е р а т у р а

- [1] Ягубский Э. Б., Щеголев И. Ф., Лаухин В. Н., Кононович П. А., Карцовник М. В., Зварыкина А. В., Бураков Л. И. Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 39, № 1, с. 12—15.
- [2] Любовская Р. Н., Любовский Р. Б., Шibaева Р. П., Алдошина М. З., Гольденберг Л. М., Розенберг Л. П., Хидекель М. Л., Шульпяков Ю. Ф. Письма в ЖЭТФ, 1985, т. 42, № 9, с. 380—383.
- [3] Saito G., Enoki T., Toriumi K., Inokuchi H. Sol. St. Commun., 1982, vol. 42, N 8, p. 557—560.
- [4] Kobayashi H., Mori T., Kato R., Kobayashi A., Sasaki Yu., Saito G., Inokuchi H. Chem. Lett., 1983, N 4, p. 581—584.
- [5] Laversanne R., Amiell J., Delhaes P., Chasseau D., Haww C. Sol. St. Commun., 1984, vol. 52, N 2, p. 177—181.
- [6] Highly conducting one-dimensional Solids / Ed.: Y. T. Devresse, R. P. Ervard, V. E. Van Doren. New York; London: Plenum Press, 1979. 422 p.
- [7] Zettl A., Grüner G., Thompson H. H. Phys. Rev. B, 1982, vol. 26, N 10, p. 5773—5783.
- [8] Grüner G., Zettl A. Phys. Rep., 1985, vol. 119, N 3, p. 117—232.
- [9] Вендик И. Б. Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, № 3, с. 784—788.
- [10] Гинзтон Э. Л. Измерения на сантиметровых волнах. М.: ИЛ, 1960. 620 с.
- [11] Волков А. А., Горшунов Б. П., Козлов Г. В., Озаки Г., Петцит Я., Желуни В. ФТТ, 1987, т. 29, № 3, с. 895—898.
- [12] Grüner G., Zawadowski A., Chaikin P. M. Phys. Rev. Lett., 1981, vol. 46, N 7, p. 511—515.
- [13] Vardeen J. Phys. Rev. Lett., 1980, vol. 45, N 24, p. 1978—1980.

Ленинградский электротехнический
институт им. В. И. Ульянова (Ленина)
Ленинград

Поступило в Редакцию
21 июля 1987 г.
В окончательной редакции
11 ноября 1987 г.