

Академик АН ТаджССР А. А. АДХАМОВ, Р. М. ВЛАСОВА, Л. Д. РОЗЕНШТЕЙН,
С. К. КОСИМИ, Х. С. КАРИМОВ, Н. БОБОВЕВ,
А. И. ШЕРЛЕ

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАЗИОДНОМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{Cs}_2(\text{TCNQ})_3$ И $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$

Как известно, изучение электрических свойств под давлением сыграло существенную роль в расшифровке зонной структуры и выяснении механизма рассеяния в классических полупроводниках (¹). В соответствии с предположением, высказанным в работе (¹), сильное увеличение электропроводности под давлением обнаружено на органических полупроводниках (см. например, (²⁻⁷)). Сравнение результатов, полученных на различных органических соединениях, показывает, что наибольшее увеличение электропроводности под давлением наблюдается на молекулярных кристаллах ароматических соединений (^{2, 3}) со слабым дисперсионным взаимодействием между молекулами, менее сильное — в комплексах с переносом заряда (^{4, 5}) и в пон-радикальных солях (^{6, 7}), где к дисперсионным силам добавляется взаимодействие с переносом заряда, а также кулоновское и обменное взаимодействия. В (⁷) предполагается, что сильное увеличение электропроводности в ароматических кристаллах обусловлено, главным образом, увеличением концентрации носителей заряда, так как изменение подвижности под давлением невелико (⁸). В других соединениях измерялась только электропроводность, и каких-либо выводов в этом направлении не делается.

В настоящей работе изучается влияние всестороннего гидростатического давления (P) на электропроводность (σ) и термо-э.д.с. (α) квазиодномерных проводящих кристаллов пон-радикальных солей тетрацианхинондиметана $\text{Cs}_2(\text{TCNQ})_3$ и $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$ * с целью получения некоторых данных, которые позволили бы судить о характере электронного энергетического спектра этих соединений.

Кристаллическая структура этих солей содержит непрерывные стопки молекул TCNQ, в которых молекулы сгруппированы по три (^{9, 10}) и по четыре (¹¹) соответственно, с двумя лишними электронами в каждой группе. Вдоль стопок (TCNQ) наблюдается максимальное для кристаллов значение электропроводности $\sigma = 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для $\text{Cs}_2(\text{TCNQ})_3$ (¹²) и $4-8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ у разных кристаллов для $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$ (^{13, 14}).

Для синтеза солей использовались TCNQ, очищенный перекристаллизацией и сублимацией, CsJ марки ч.д.а, триэтиламмоний, очищенный вакуумной перегонкой (¹⁴). Монокристаллы были получены из раствора в очищенном ацетонитриле в атмосфере аргона осаждением при медленном охлаждении (~ 1 град/час.). Методика измерения электропроводности и термо-э.д.с. описана в (¹⁴).

Определение вида симметрии кристаллов и параметров элементарной ячейки дало результаты, совпадающие с литературными (⁹⁻¹¹). Электропроводность и термо-э.д.с. измерялись в направлениях $[010]$ в $\text{Cs}_2(\text{TCNQ})_3$ и $[100]$ в $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$ (вдоль длинных граней игольчатых кристаллов), по которым наблюдается максимальная в кристалле электропроводность.

* TEA — триэтиламмоний.

Перед измерением кристаллы травились в этиловом спирте в течение нескольких минут, что в значительной степени устраняло растрескивание кристаллов под давлением и обеспечивало воспроизводимость прямого и обратного хода кривых $\sigma(P)$, $\sigma(1/T)$ и $\alpha(P)$.

На рис. 1 приведены зависимости электропроводности от давления при комнатной температуре и от температуры при давлениях 1 и $4,5 \cdot 10^3$ кг/см² для обеих солей. Видно, что σ с увеличением давления в ис-

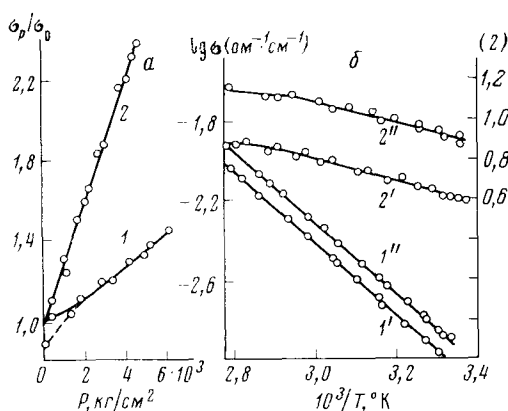


Рис. 1

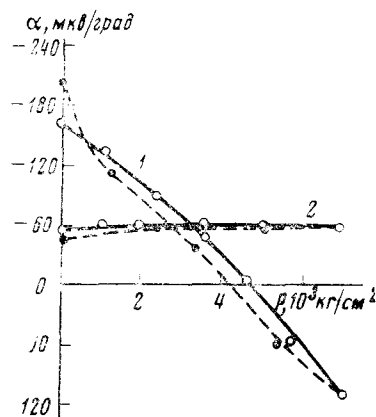


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость электропроводности от давления при комнатной температуре (а) и от температуры (б) при давлениях 1 ($1'$, $2'$) и $4,5 \cdot 10^3$ кг/см² ($1''$ и $2''$). $1 - \text{Cs}_2(\text{TCNQ})_3$, $2 - \text{TEA}(\text{TCNQ})_2$

Рис. 2. Зависимость термо-э.д.с. от давления при комнатной температуре. $1 - \text{Cs}_2(\text{TCNQ})_3$, $2 - \text{TEA}(\text{TCNQ})_2$. Светлые точки — прямой ход, темные — обратный ход

следуемом интервале возрастает примерно в 1,5–2,3 раза, причем возрастание более сильное наблюдается для $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$. Температурная зависимость σ под давлением сохраняет полупроводниковый характер для обеих солей, изменение энергии активации электропроводности E_σ при $P = 4,3 \cdot 10^3$ кг/см² не превышает ошибки измерения: для $\text{Cs}_2(\text{TCNQ})_3$ $E_\sigma = 0,364 \pm 0,005$ эв. Для $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$ наблюдается некоторое отклонение зависимости $\sigma(1/T)$ от простой экспоненты, осредненное значение $E_\sigma = 0,11$ эв.

Влияние давления на термо-э.д.с. этих солей имеет существенно различный характер (рис. 2). Для $\text{Cs}_2(\text{TCNQ})_3$ $\alpha = -160$ мкв/град при $P = 1$ кг/см², с увеличением давления α уменьшается по абсолютной величине и проходя через нуль при $P \approx 5 \cdot 10^3$ кг/см², меняет знак, достигая значения $+100$ мкв/град при $7 \cdot 10^3$ кг/см². Обратный ход кривой $\alpha(P)$, как видно из рисунка, воспроизводится с небольшим гистерезисом. Для $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$ α практически не зависит от давления, оставаясь в пределах от 55 до -64 мкв/град.

Зависимость $\alpha(P)$ кристаллов $\text{Cs}_2(\text{TCNQ})_3$ свидетельствует об участии в переносе заряда носителей двух знаков, когда $\alpha = (p u_p \alpha_p - n u_n \alpha_n) / (p u_p + n u_n)$, где u_n , u_p , n , p — соответственно подвижности и концентрации электронов и дырок, α_n и α_p — электронный и дырочный вклады в термо-э.д.с. Это позволяет предположить, что в образцах наблюдается собственная проводимость. При низких давлениях в α преобладает электронный вклад, при высоких — дырочный. Возрастание σ с P в этом случае может быть следствием уменьшения ширины запрещенной зоны E_g . Оценка скорости уменьшения E_g из зависимости $\sigma(P)$ дает значение $(\Delta E_g / \Delta P)_T = -3 \cdot 10^{-6}$ эв/(кг/см²). Однако измерение E_g под давлением дает меньшее значение $(\Delta E_g / \Delta P)_T \approx -2 \cdot 10^{-6}$ эв/(кг/см²) (в предположении $E_g = 2E_\sigma$).

Это различие указывает на увеличение подвижности носителей заряда под давлением. Преобладание дырочного вклада в α при $P > 5 \cdot 10^3$ кг/см² нельзя, по-видимому, связать с образованием акцепторных уровней под влиянием давления, так как в этом случае следовало бы ожидать существенного изменения E_g с P , чего не наблюдается на опыте.

Поэтому преобладание дырочного вклада в α следует связать с более быстрым возрастанием подвижности дырок. Следует отметить, что значение $(\Delta E_g/\Delta P)_T$ для $\text{Cs}_2(\text{TCNQ})_3$ имеет тот же порядок величины, который наблюдается для классических полупроводников. Так, например, для кремния $(\Delta E_g/\Delta P) = -1,5 \cdot 10^{-6}$ эв/(кг/см²) (¹).

Тот факт, что для $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$ α практически не зависит от давления, может быть связан с постоянством концентрации носителей заряда (электронов). Наиболее вероятно, что n не имеет примесного происхождения. Действительно, если, учитывая низкую подвижность, оценить α по выражению $\alpha = (k/e) \ln(N/n)$ (¹⁵) в предположении, что плотность состояний равна числу молекул в единице объема $N = 2 \cdot 10^{24}$ см⁻³, концентрация носителей $n = N/2$ (так как четыре молекулы TCNQ в стопке содержат два лишних электрона), то полученное значение $\alpha = -59$ мкВ/град оказывается равным измеренному на опыте значению (от -55 до -64 мкВ/град). Предположение, что столь высокая концентрация носителей (порядка концентрации молекул $n \simeq N/2$) определяется примесями, является маловероятным, так как при синтезе обеих солей исходные вещества подвергались одинаковой очистке. Эти данные соответствуют собственному характеру проводимости с постоянной концентрацией носителей и, следовательно, можно предположить, что щель в энергетическом спектре электронов кристаллов $\text{TEA}(\text{TCNQ})_2$ при комнатной температуре отсутствует. Наблюдаемое на опыте увеличение σ с температурой и давлением следует в этом случае приписать увеличению эффективной подвижности.

Физико-технический институт им. С. У. Умарова
Академии наук ТаджССР
Душанбе

Поступило
29 X 1975

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Академии наук СССР
Ленинград

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Пол, Д. Варшауэр, В кн.: Твердые тела под высоким давлением, М., «Мир», 1966.
- ² R. B. Aust, G. A. Samara, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys., v. 41, 1856 (1964).
- ³ Y. Haroda, Y. Maruyama et al., Bull. Chem. Soc. Japan, v. 37, 1378 (1964).
- ⁴ W. H. Bentley, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys., v. 42, 1573 (1965).
- ⁵ Y. Okamoto, S. Shah, Z. Matsunaga, J. Chem. Phys., v. 43, 1904 (1965).
- ⁶ R. B. Aust, G. A. Samara, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys., v. 41, 2003 (1964).
- ⁷ J. Shirotani, T. Kajawara et al., Bull. Chem. Soc. Japan, v. 42, 366 (1969).
- ⁸ P. Г. Кенлер, В кн.: Органические полупроводники, М., «Мир», 1965, стр. 14.
- ⁹ P. Arthur, Acta crystallogr., v. 17, 1176 (1964).
- ¹⁰ C. J. Fritchie, P. Arthur, Acta crystallogr., v. 21, 139 (1966).
- ¹¹ H. Kobayashi, Y. Ohashi et al., Acta crystallogr., v. B26, 459 (1970).
- ¹² W. J. Siemons, P. E. Bierstedt, R. G. Kepler, J. Chem. Phys., v. 39, 3523 (1963).
- ¹³ A. Brau, J. P. Farges, Phys. Lett., v. 41A, 179 (1972); Phys. Stat. Sol., (b), v. 61, 257 (1974).
- ¹⁴ Р. М. Власова, Ю. Г. Нуруллаев и др., ФТТ, т. 17, 1169 (1975).
- ¹⁵ М. Н. Клинггер, ДАН, т. 150, 286 (1963); Э. Л. Эфрос, ФТТ, т. 9, 1152 (1967).