

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Московский физико-технический институт  
(государственный университет)  
Институт физики твёрдого тела РАН

«Анизотропия и транспортные свойства органических  
кристаллов на основе доноров BEDT-TTF»

Выпускная квалификационная  
работа на степень бакалавра  
студента 122 группы Паринова Д.А.

Научный руководитель: д. ф.-м. н. Зверев В.Н.

Черноголовка  
2015

# Содержание

<b>1</b>	<b>Введение</b>	<b>3</b>
1.1	Транспортные свойства $\kappa$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub> . . . . .	3
1.2	Цели работы . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Описание эксперимента</b>	<b>5</b>
2.1	Крепление образцов . . . . .	5
2.2	Камера высокого давления . . . . .	5
2.3	Электрические схемы измерений и расчёт компонент тензора удельного сопротивления . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Результаты и их анализ</b>	<b>7</b>
3.1	Измерения анизотропии в условиях квазигидростатического сжатия . . . . .	7
3.2	Сравнение результатов, полученных модифицированным методом Монгомери и классическим четырёхконтактным методом . . . . .	8
3.3	Транспортные и магнитотранспортные свойства образца ранее не исследованной фазы данного соединения . . . . .	8
<b>4</b>	<b>Заключение</b>	<b>9</b>
<b>5</b>	<b>Список литературы</b>	<b>11</b>

# 1. Введение

## 1.1. Транспортные свойства $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$

В данной работе исследовалась анизотропия транспортных свойств органических кристаллов  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  (далее будет использоваться краткое обозначение  $\kappa$ -CN). Это вещество было впервые обнаружено в 1991 году [1] и с тех пор интенсивно изучается.

Кристаллы  $\kappa$ -CN имеют слоистую структуру: слои органических донорных молекул бис(этилендитиа)тетратиафулвален (BEDT-TTF) чередуются со слоями анионных молекул (рис. 1), что и объясняет анизотропию транспортных свойств кристалла.

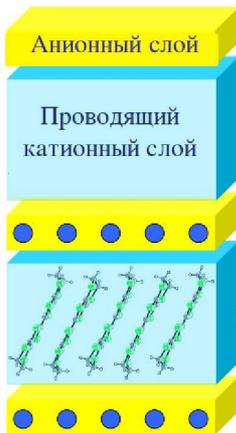


Рис. 1: слоистая структура кристаллов  $\kappa$ -CN.

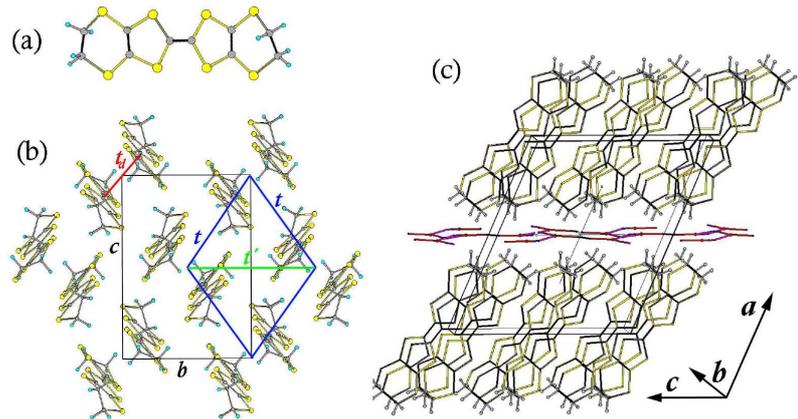


Рис. 2: (а) Схема молекулы BEDT-TTF. (б) Вид на димеры BEDT-TTF в кристаллической плоскости  $bc$ , проекция вдоль оси  $a$ . (в) Вид сбоку, обозначена элементарная ячейка  $\kappa$ -CN.

Исследуемое вещество является представителем класса  $\kappa$ -солей, характерной особенностью структуры которых является то, что донорные органические молекулы BEDT-TTF объединяются в димеры, которые укладываются перпендикулярно друг другу (рис. 2(b)).

Транспортные свойства  $\kappa$ -CN зависят от внешнего давления. При атмосферном давлении вещество является диэлектриком, однако при давлении около 1 кбар  $\kappa$ -CN переходит в металлическое состояние. На рис. 3 показаны температурные зависимости поперечного (в направлении, перпендикулярном слоям) удельного сопротивления при различных давлениях (график взят из работы [2]). На рис. 4 приведены аналогичные результаты, полученные позднее в ЛЭК ИФТТ. Если учесть, что на рис. 3 приведены значения давлений, измеренных при комнатной температуре, а величины давлений, отмеченные на рис. 4, измерены при температуре  $T = 15$  К, результаты совпадают. В обоих случаях использовался метод, при котором давление спадает с уменьшением температуры (если при комнатной температуре давление равно 4 кбар, то при  $T = 15$  К давление составит 1 кбар). Тот же метод используется в данной работе.

Основной интерес к изучению  $\kappa$ -CN вызван наблюдаемым в этом веществе состоянием спиновой жидкости, вызванным фрустрацией спиновой решетки. В то же время, транспортные свойства  $\kappa$ -CN изучены не полностью. На данный момент известна единственная работа [3], в которой приводятся данные не только о поперечном, но и о продольном удельном сопротивлении  $\kappa$ -CN. В этой работе приводятся данные о температурной зависимости компонент тензора удельного сопротивления при атмосферном давлении когда кристалл находится в диэлектрическом состоянии (рис. 5). Получена анизотропия (отношение поперечного удельного сопротивления к продольному)  $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} = 100 \div 1000$ .

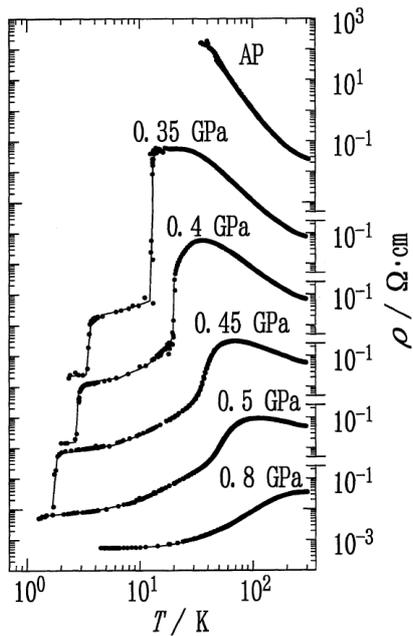


Рис. 3: Температурные зависимости поперечного удельного сопротивления  $\kappa$ -CN при различных давлениях. Давление измеряется при комнатной температуре.

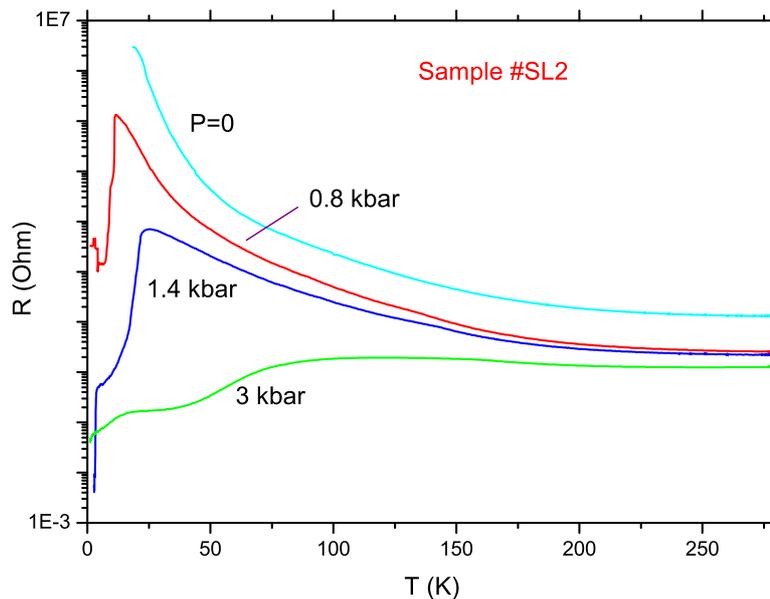


Рис. 4: Температурные зависимости поперечного сопротивления образца  $\kappa$ -CN. Давление измеряется при температуре  $T = 15$  K.

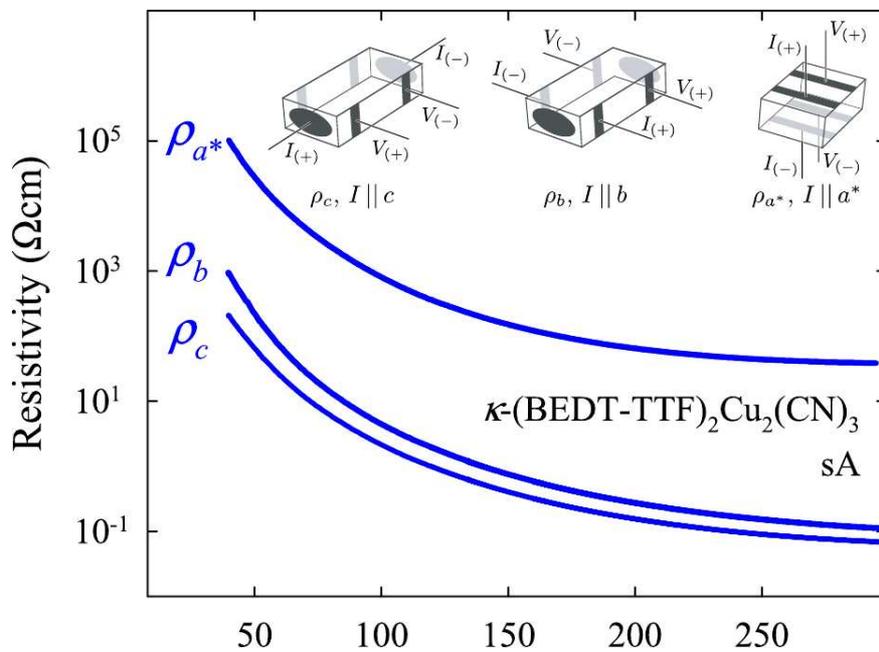


Рис. 5: Температурные зависимости компонент тензора удельного сопротивления при атмосферном давлении.

## 1.2. Цели работы

Основной целью данной работы являлось измерение температурной зависимости компонент тензора удельных сопротивлений  $\kappa$ -CN при различных давлениях.

Для измерения продольного удельного сопротивления подобных образцов обычно используют контакты на торцах образца (как это показано, например, на рис. 5). При этом предполагается, что распределение токов вдоль образца однородно, что может привести к ошибкам, особенно, если велика анизотропия. В данной работе измерения проводились методом, при котором не делается никаких предположений относительно распределения токов. Дополнительной задачей было также произвести измерения методом с контактами на торцах и сравнить результаты двух методов.

При исследовании образцов из разных синтезов было обнаружено, что кристаллы одного из синтезов имеют необычные свойства: температурная зависимость их сопротивления имеет металлический характер уже при атмосферном давлении. Исследование транспортных и магнитотранспортных свойств этих образцов также стало задачей данной работы.

## 2. Описание эксперимента

### 2.1. Крепление образцов

Исследуемые образцы представляли собой тонкую пластину близкой к прямоугольной формы размером  $1.0 \times 0.5 \times 0.05$  мм<sup>3</sup>. Плоскость пластины совпадала с плоскостью слоёв. К пластине с помощью проводящей угольной пасты приклеивались платиновые проволоки диаметром 20 мкм (рис. 6), которые служили одновременно токоподводами и держателями образца. Другим концом эти проволоки были припаяны к медным проводам в камере высокого давления.

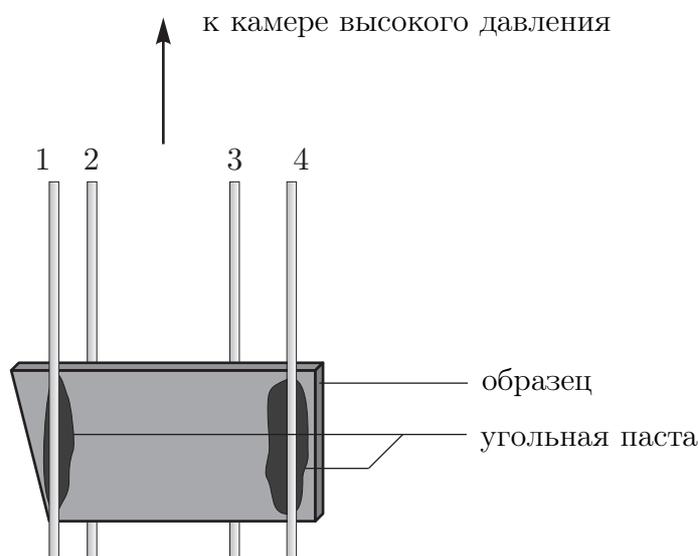


Рис. 6: схема крепления образца. Контакты 1 и 4 размещены на одной стороне, контакты 2 и 3 — на другой.

### 2.2. Камера высокого давления

Камера высокого давления представляет собой цилиндрический корпус из высокопрочной бериллиевой бронзы с цилиндрическим отверстием внутри для помещения туда образца

(рис. 7). Образец помещается в тефлоновый стаканчик, заполненный гидрофобной кремнийорганической жидкостью (ГКЖ), выполняющей роль передающей давление среды. Особенностью этой жидкости является то, что она замерзает при низкой температуре (120 К), и при охлаждении до точки замерзания её вязкость возрастает настолько, что при кристаллизации жидкости образец не испытывает резкого скачка давления, при этом распределение давления оказывается практически однородным (квазигидростатическим).

Камера помещается под гидравлический пресс, «грибком» вверх (как показано на рисунке). При приложении давления, грибок смещает поршень вниз. Положение поршня фиксируется с помощью верхней гайки.

Давление внутри камеры контролируется с помощью манганиновой проволоки, намотанной на держатель образца. Манганин имеет линейную зависимость удельного сопротивления от давления, сопротивление измеряется четырёхточечным методом. Температура измеряется с помощью резистора ТВО, находящегося в тепловом контакте с камерой.

В процессе охлаждения давление в камере уменьшается: например, если при комнатной температуре оно составляет 4 кбар, то при температуре 15 К составит 1 кбар.

Камера высокого давления помещается в металлический дюар, ориентированный доньшком вверх, который крепится на вставку. Вставка затем опускается в криостат, заполненный жидким  $^4\text{He}$ . Таким образом достигается плавное охлаждение образца.

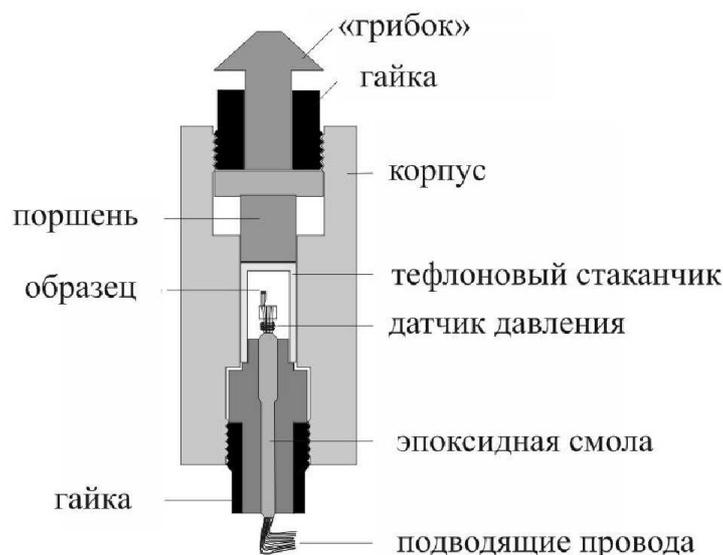


Рис. 7: устройство камеры высокого давления.

### 2.3. Электрические схемы измерений и расчёт компонент тензора удельного сопротивления

Для измерения продольной и поперечной компоненты тензора удельного сопротивления использовался метод Монтгомери [4], модифицированный Буравым [5]. Используются четыре контакта на образце и проводится два измерения. В первом измерении ток пускается вдоль слоёв образца (через контакты 1 и 4) и измеряется напряжение  $V_{\parallel}$  между контактами 2 и 3, расположенными на противоположной стороне образца. Во втором измерении ток пускается поперёк слоёв (через контакты 1 и 2) и измеряется напряжение  $V_{\perp}$  между контактами 4 и 3. По полученным значениям  $V_{\parallel}$  и  $V_{\perp}$  рассчитываются продольное

и поперечное удельные сопротивления. Оба измерения проводились одновременно с использованием двух синхронных усилителей, настроенных на разные некратные частоты  $f_1 = 19.07$  Гц и  $f_2 = 177$  Гц. Использувавшаяся электрическая схема показана на рис. 8. Сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  служили для задания необходимой силы тока и выбирались из диапазона  $(0.1 \div 10)$  МОм.

Использовались синхронные усилители моделей SR830 и Signal Recovery 7280 DSP. Для измерения сопротивлений термометра и манганинового датчика давления использовались мультиметры HP-34401A. Данные с синхронных усилителей и мультиметров по GPIB интерфейсу передавались на компьютер.

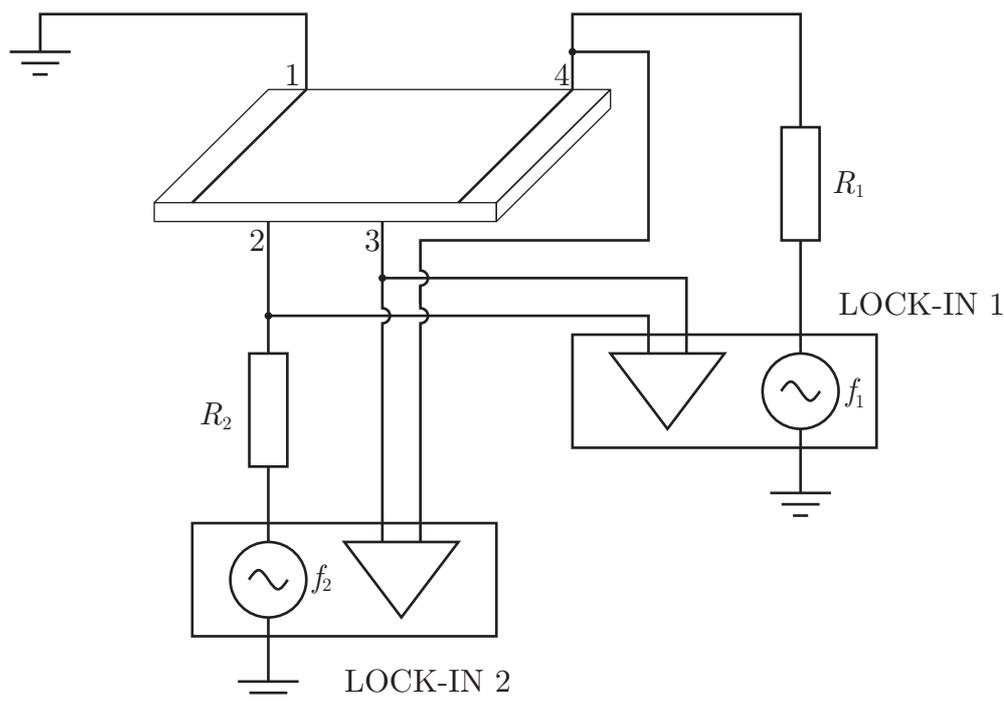


Рис. 8: электрическая схема измерений.

### 3. Результаты и их анализ

#### 3.1. Измерения анизотропии в условиях квазигидростатического сжатия

Были получены температурные зависимости продольного и поперечного удельных сопротивлений для двух кристаллов  $\kappa$ -CN. На первом образце измерения производились при атмосферном давлении и давлении 1.0 кбар, на втором — при атмосферном давлении, при давлении 1.0 кбар и при давлении 1.8 кбар. Давление измерялось при температуре 15 К. Результаты для двух образцов совпали.

По полученным результатам была рассчитана анизотропия удельного сопротивления. На рис. 9 приведён сводный график. Результаты для анизотропии при атмосферном давлении совпадают с приведёнными в работе [3]. Результаты для анизотропии при давлениях, когда образец находится в металлическом состоянии, новые. Эти зависимости немонотонны, что нехарактерно для слоистых органических кристаллов.

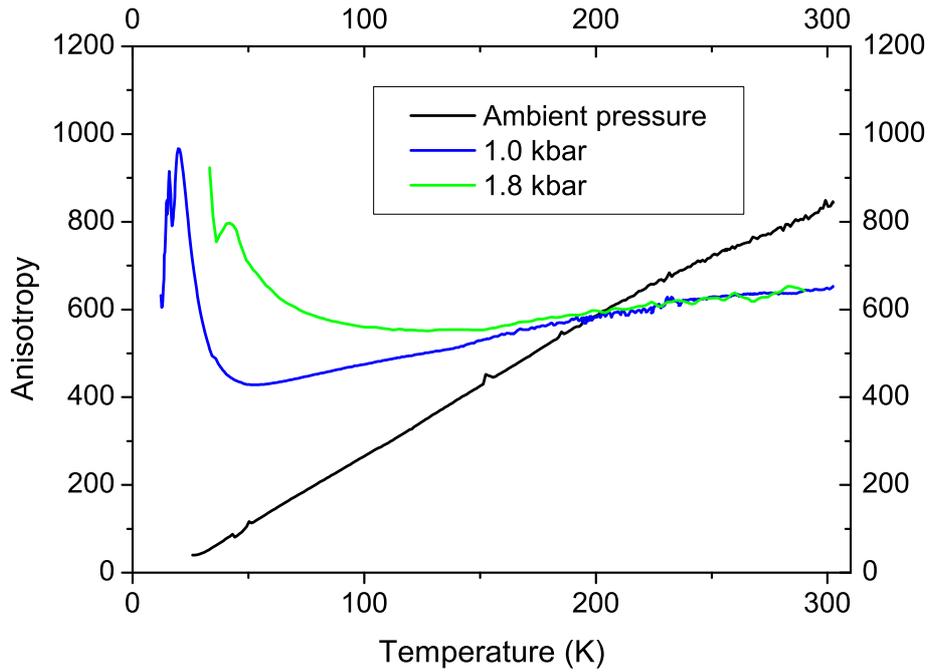


Рис. 9: Температурная зависимость анизотропии удельного сопротивления при различных давлениях.

### 3.2. Сравнение результатов, полученных модифицированным методом Монтгомери и классическим четырёхконтактным методом

Обычно для измерения продольного удельного сопротивления используют классический четырёхконтактный метод, размещая токовые контакты на торцах образца. При этом предполагается, что распределение токов внутри образца однородно, что может не соответствовать действительности, особенно при большой анизотропии сопротивления. Чтобы узнать, применим ли классический четырёхточечный метод для  $\kappa$ -CN, на одном из образцов были проведены измерения этим методом при атмосферном давлении и полученные результаты сравнили с результатами, полученными модифицированным методом Монтгомери (рис. 10). Как видно из рисунков, полученные зависимости совпадают, то есть при относительно небольших анизотропиях ( $10^2 \div 10^3$ ) применим классический четырёхконтактный метод.

### 3.3. Транспортные и магнитотранспортные свойства образца ранее не исследованной фазы данного соединения

В одном из исследуемых синтезов кристаллы обладали необычной температурной зависимостью поперечного сопротивления при атмосферном давлении (рис. 11). Такое поведение обычно наблюдается на образцах  $\kappa$ -CN при приложении давления порядка 1 кбар.

На этих кристаллах были проведены измерения зависимости сопротивления от магнитного поля при температуре  $T = 0.5$  К с целью обнаружить осцилляции Шубникова-де Гааза (рис. 12). Осцилляции обнаружить не удалось, что может объясняться недостаточно хорошим качеством образца. После разрушения сверхпроводимости (при поле  $B_{cr} = 4.2$  К) сопротивление образца уменьшается с увеличением поля, то есть образец обладает отрицательным магнитосопротивлением, что нехарактерно для слоистых органических кристаллов.

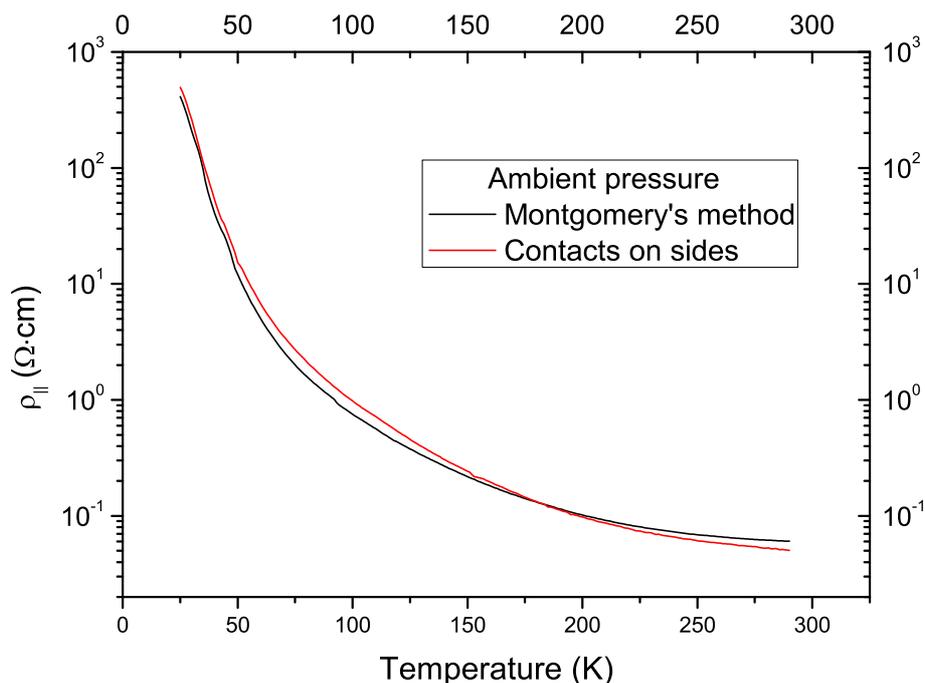


Рис. 10: Температурные зависимости продольного удельного сопротивления, полученные модифицированным методом Монтгомери и классическим четырёхконтактным методом.

На образцах новой фазы не удалось измерить продольную компоненту тензора удельных сопротивлений, поскольку поверхности образцов в этом синтезе неровные.

Структурный анализ образцов из нового синтеза выявил, что кристаллы представляют собой мозаику слегка разориентированных нанодоменов. Не было обнаружено отличий параметров решётки и координат атомов от обычного  $\kappa$ -CN.

#### 4. Заключение

В ходе работы были получены следующие результаты:

1. Были освоены методы работы с образцами органических проводников малых размеров в широком диапазоне температур (0.4 ÷ 300) К в условиях квазигидростатического сжатия до 5 кбар.
2. Были получены данные об анизотропии тензора сопротивлений кристаллов  $\kappa$ -CN при различных давлениях. Данные для атмосферного давления совпали с ранее опубликованными результатами, данные для остальных давлений являются новыми.
3. Установлено, что на данных образцах при измерениях модифицированным методом Монтгомери и классическим четырёхконтактным методом получаются похожие результаты.
4. Исследован образец новой фазы данного соединения, находящийся в металлическом состоянии при атмосферном давлении. Полученные результаты вошли в материалы доклада на конференции ISCOM-2015, которая состоится в сентябре 2015 года.

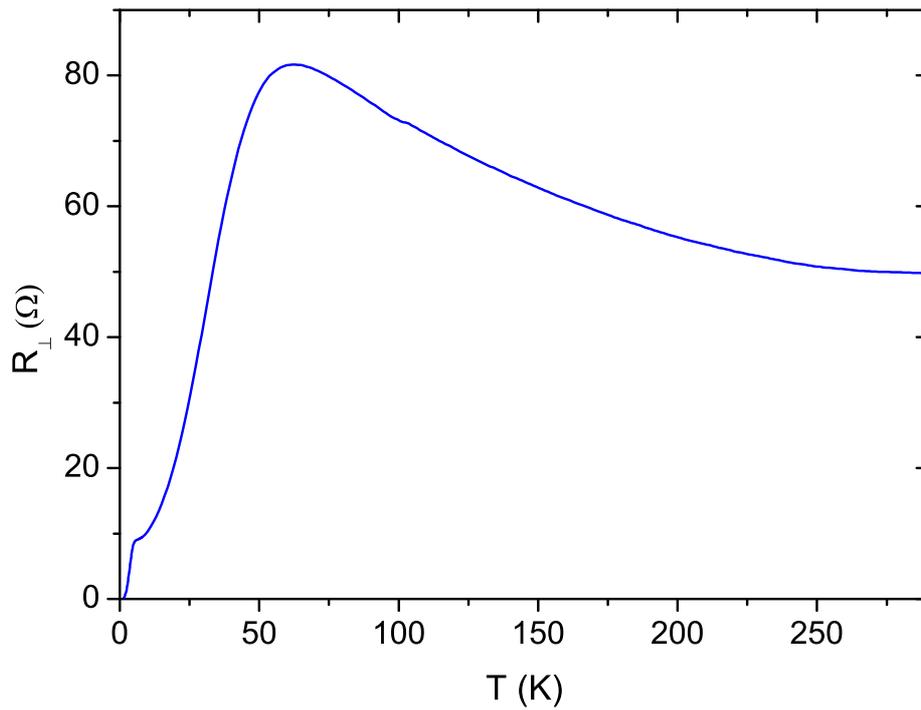


Рис. 11: Температурная зависимость поперечного сопротивления образца новой фазы.

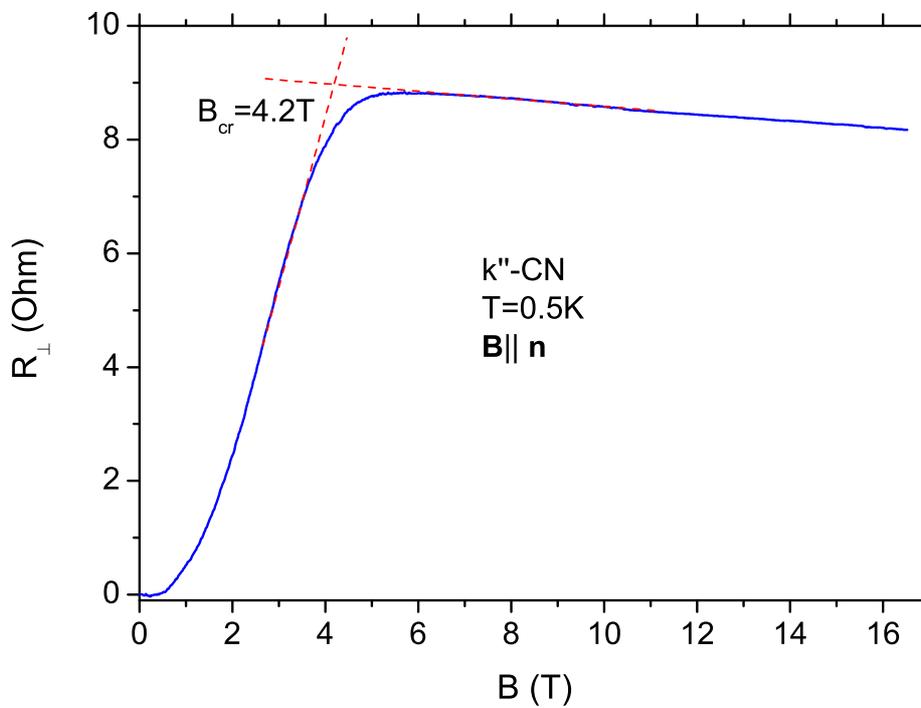


Рис. 12: Зависимость поперечного сопротивления образца новой фазы от приложенного магнитного поля.

## 5. Список литературы

- [1] U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, H. A. Charlier Jr., J. E. Heindl, G. A. Yaconi, B. H. Love, M. W. Lathrop, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, J. Ren and M.-H. Whangbo: *Inorg. Chem.* **30** (1991) 2586.
- [2] T. Komatsu, N. Matsukawa, T. Inoue and G. Saito: *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 65, No. 5 (1996) pp. 1340–1354.
- [3] M. Pinterić, M. Čulo, O. Milat, M. Basletić, B. Korin-Hamzić, E. Tafra, A. Hamzić, T. Ivek, T. Peterseim, K. Miyagawa, K. Kanoda, J. A. Schlueter, M. Dressel, S. Tomić. “Anisotropic charge dynamics in the quantum spin-liquid candidate  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>”, *Phys. Rev. B* **90**, 195139 (2014)
- [4] H. C. Montgomery: *J. Appl. Phys.* Vol. 42, No. 7 (1971) pp. 2971–2974
- [5] Л. И. Буравов. «Расчет анизотропии сопротивления с учетом концов образца с помощью конформного преобразования», *Журнал технической физики*, т. 59, в. 4 (1989)