

# Электронные и электрон-фононные явления в низкоразмерных органических проводниках и сверхпроводниках на основе молекулы BEDT–TTF

© Р.М. Власова, О.О. Дроздова, В.Н. Семкин, Н.Д. Куш\*, Е.И. Жилиева\*, Р.Н. Любовская\*, Э.Б. Ягубский\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

\*Институт химической физики Российской академии наук, 142232 Черноголовка Московская обл. Россия

Спектральным микрооптическим методом изучены две родственные группы ион-радикальных солей (BEDT–TTF)  $k$ -фазы, имеющие различные электрические свойства: сверхпроводники с различной температурой перехода в сверхпроводящее состояние и проводники, которые при понижении температуры переходят в диэлектрическое состояние. Измерены поляризационные спектры отражения микрокристаллов в спектральной области  $700\text{--}40\,000\text{ см}^{-1}$  для трех главных направлений в кристалле, получены соответствующие спектры оптических функций. Установлен двумерный характер анизотропии электронной системы в кристаллах. Проведен количественный анализ полученных спектров, определены ключевые параметры электронной энергетической структуры и константы электронно-колебательного взаимодействия (ЭКВ). Сделано заключение, что проводники имеют по сравнению со сверхпроводниками меньшие константы ЭКВ, более узкие разрешенные электронные зоны и более сильное электрон-электронное взаимодействие, а также что ЭКВ является необходимым условием появления сверхпроводимости в исследованных сверхпроводниках.

В процессе целенаправленного синтеза высокопроводящих органических материалов для целей молекулярной электроники и поиска органических сверхпроводников недавно синтезированы две родственные группы новых ион-радикальных солей на основе bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT–TTF) [1, 2]. Соединения обеих групп имеют близкую кристаллическую структуру, состоящую из слоев ортогональных димеров  $(\text{BEDT-TTF})_2^+$  ( $k$ -фаза), разделенных слоями соответствующих полимерных анионов, но существенно различаются по своим электрическим свойствам.

Соли первой группы представляют собой сверхпроводники с различной температурой перехода в сверхпроводящее состояние,  $T_c$ , в том числе соли с максимальной  $T_c$  для органических соединений  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  ( $T_c = 12.3\text{K}$ );  $\text{Br}$  ( $T_c = 11.6\text{K}$ );  $\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  ( $T_c = 11.3\text{K}$ ).

Соли второй группы — это проводники, которые при понижении температуры переходят в диэлектрическое состояние  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_{3-n}\text{X}_n]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $n = 1, 2$ ).

В данной работе представлен краткий обзор наших последних исследований оптических свойств монокристаллов указанных двух групп соединений в широкой спектральной области методом микроскопной техники [3–10]. Главной задачей этих исследований является изучение электронной энергетической структуры кристаллов, изучение электрон-фононных и электрон-электронных взаимодействий и их роли в формировании основного состояния в кристаллах; выявление основных различий ключевых параметров электронной системы и констант электронно-колебательного взаимодействия (ЭКВ) у сверхпроводников с различной  $T_c$ , а также у проводящих и сверхпроводящих кристаллов.

## 1. Эксперимент

Кристаллы обеих групп относятся к ромбической или моноклинной сингониям и представляют собой тонкие, черные, с металлическим блеском ромбические пластинки с типичными размерами  $0.5 \times 0.5 \times 0.05\text{ мм}^3$ . Проводящие слои молекул BEDT–TTF в кристаллах параллельны наиболее развитым граням (010) и (100) для 1-й и 2-й групп, соответственно. Нами измерены поляризационные спектры отражения  $R(\omega)$  в области  $700\text{--}40\,000\text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре при нормальном падении света на различные грани кристаллов в поляризациях, когда электрический вектор световой волны  $\mathbf{E}$  параллелен и перпендикулярен слоям молекул BEDT–TTF. Получены соответствующие оптические функции кристалла. Экспериментальная техника и особенности обработки экспериментальных спектров описаны нами ранее в работах [6, 8].

## 2. Экспериментальные результаты

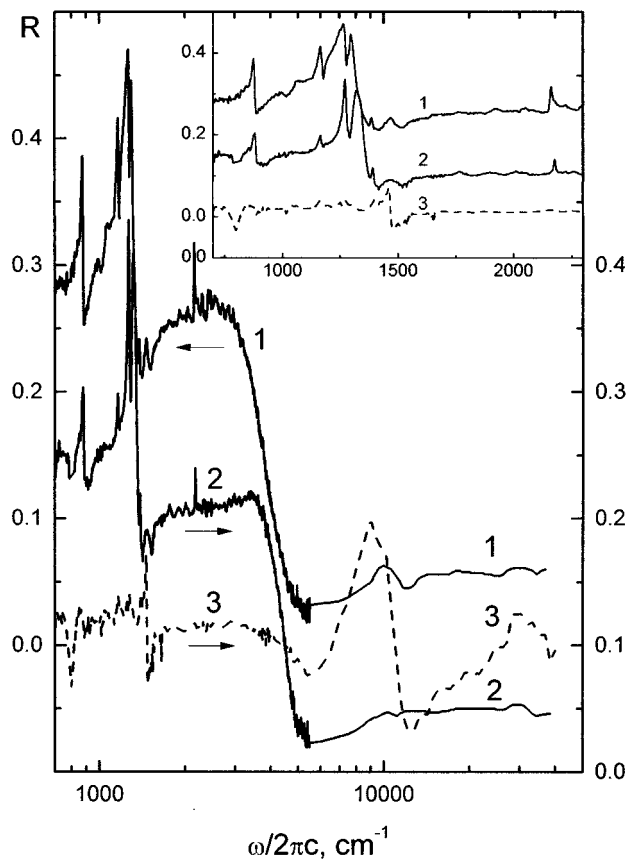
На рис. 1 представлены спектры отражения  $R(\omega)$  сверхпроводника  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  от наиболее развитой (010) и узкой боковой (101) граней кристалла в поляризациях, когда вектор  $\mathbf{E}$  параллелен ( $\mathbf{E} \parallel a$ ,  $\mathbf{E} \parallel c$ ) и перпендикулярен ( $\mathbf{E} \parallel b$ ) проводящим слоям BEDT–TTF. Аналогичные спектры получены для кристаллов с  $\text{X} = \text{Br}$  и  $\text{Cl}$  [8], а также представлены ранее в работах [11, 12] для  $\mathbf{E} \parallel a$ ,  $\mathbf{E} \parallel c$ . Из рис. 1 видно, что в поляризациях  $\mathbf{E} \parallel a$ ,  $\mathbf{E} \parallel c$  кристаллы имеют высокое электронное отражение с интенсивной колебательной структурой в области  $700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ , ярко выраженный плазменный край вблизи  $4500\text{ см}^{-1}$  и связанный с ним глубокий

минимум при  $5500 \text{ cm}^{-1}$ . Видно также, что анизотропия в плоскости проводящих слоев BEDT-TTF невелика. В противоположность этому, в поляризации  $\mathbf{E} \parallel b$ , когда  $\mathbf{E}$  перпендикулярен слоям BEDT-TTF, отражение в ИК области ( $700\text{--}5500 \text{ cm}^{-1}$ ) низкое, как у диэлектрика, и практически не зависит от частоты. Обнаруженная оптическая анизотропия указывает на квазидвумерный характер проводящей электронной системы в кристаллах.

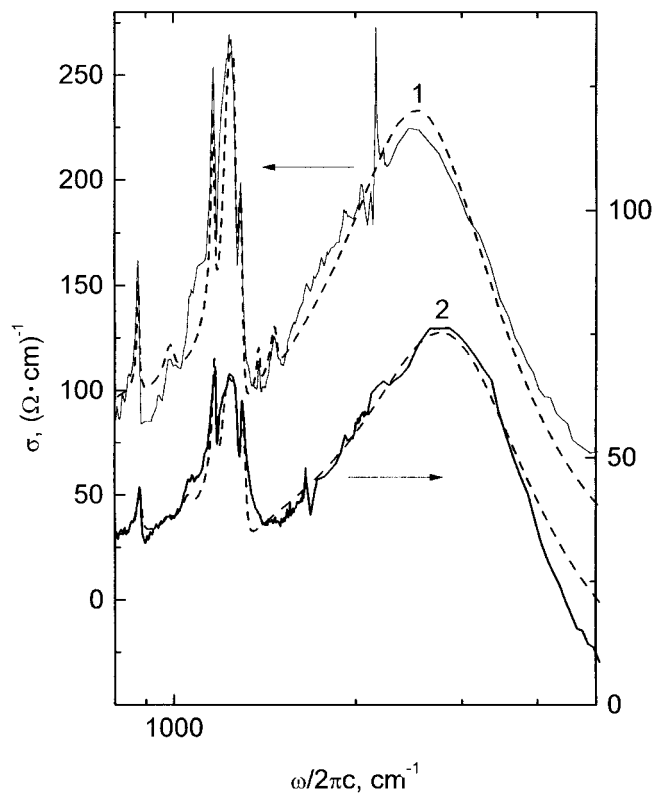
В области  $9000\text{--}40\,000 \text{ cm}^{-1}$  наблюдаются широкие полосы, которые наиболее интенсивно проявляются для  $\mathbf{E} \parallel b$  и относятся к электронным внутримолекулярным переходам в катионах  $(\text{BEDT-TTF})_2^+$ , поляризованным вдоль длинной оси молекулы BEDT-TTF.

Измерения показали, что спектры проводников [7, 9, 10] качественно подобны спектрам сверхпроводников. Различие заключается в том, что в проводниках отражения квазидвумерной электронной системой с учетом колебательной структуры более слабое, чем в сверхпроводниках, а плазменный максимум расположен при более низкой частоте.

Спектры оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  сверхпроводника  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  ( $\mathbf{E} \parallel a$ ) и проводника  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$  ( $\mathbf{E} \parallel b$ ) приведены на рис. 2 для области  $700\text{--}5500 \text{ cm}^{-1}$ . Полученные спектры являются типичными (качественно) и для



**Рис. 1.** Спектры отражения сверхпроводника  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  для  $\mathbf{E} \parallel a$  (1),  $\mathbf{E} \parallel c$  (2) и  $\mathbf{E} \parallel b$  (3).



**Рис. 2.** Спектры оптической проводимости сверхпроводника  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  (1) и проводника  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$  (2).

других соединений обеих групп. Как и следовало ожидать, спектры существенно отличаются от характерной для металлов простой друдевской зависимости  $\sigma(\omega)$ : в спектрах наблюдается широкий максимум вблизи  $2300$  и  $2600 \text{ cm}^{-1}$  соответственно, на низкочастотном краю которого расположена интенсивная колебательная структура. Как видно из рис. 2, оптическая проводимость сверхпроводника — величина максимума и интенсивность колебательной структуры заметно больше, чем у проводника. В спектрах  $\sigma(\omega)$  для ( $\mathbf{E} \parallel c$ ) подобный широкий максимум у обоих кристаллов расположен при более высокой частоте ( $3000 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 3. Обсуждение результатов

Природа широкого максимума в спектрах  $\sigma(\omega)$  сверхпроводников связана, по-видимому, с междоузными электронными переходами, которые накладываются на внутримолекулярные переходы носителей заряда [11, 12]. Мы полагаем, что в спектрах проводников широкий максимум определяется переходом электронов между соседними молекулами в двух смежных ортогональных димерах  $(\text{BEDT-TTF})_2^+$  [9]. Интенсивная колебательная структура на низкочастотном краю максимумов обусловлена взаимодействием указанных электронных переходов с полностью симметричными внутримолекулярными колебани-

Значения  $T_c$  и  $\lambda$  исследованных органических сверхпроводников. ET — сокращенное обозначение для BEDT-TTF

Соединение	$T_c$ , К	$\lambda$	$T_c$ (К)/4.3К (экспер.)	$T_c$ (К)/4.3К (расчет)
(ET) <sub>4</sub> Hg <sub>2.89</sub> Br <sub>8</sub>	4.3	0.20	1	1
<i>k</i> -(ET) <sub>2</sub> Cu(NCS) <sub>2</sub>	10.4	0.25	2.5	2.7
<i>k</i> -(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Cl <sub>0.5</sub> Br <sub>0.5</sub>	11.3	0.26	2.7	3.2
<i>k</i> -(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Br	11.6	0.26	2.7	3.2
<i>k</i> -(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Cl	12.8	0.26	2.7	3.2

ями ( $a_g$ -ВМК) BEDT-TTF. Детальное отнесение этой электронно-колебательной структуры к определенной форме ( $a_g$ -ВМК) обсуждается нами в работах [4,6–8].

Количественный анализ представленных спектров был проведен нами на основе теории оптических свойств низкоразмерных органических проводников [13]. Путем специальной подгонки теоретических и экспериментальных спектров  $\sigma(\omega)$  (рис. 2) были определены ключевые параметры, характеризующие квазидвумерную электронную систему ( $\omega_p$ ,  $\Delta$ ,  $V/\Delta$ ,  $\Gamma_e$ ),<sup>1</sup> и константы ЭКВ (индивидуальные ( $\lambda_\alpha$ ) и суммарная ( $\lambda = \sum \lambda_\alpha$ )). Полученные значения этих параметров приведены в [4,6–8].

В таблице приводятся значения  $\lambda$  для исследованного ряда органических сверхпроводников, в котором  $T_c$  увеличивается в отношении 1:2.5:2.7. Видно, что сверхпроводники с большей  $T_c$  имеют большую константу ЭКВ  $\lambda$ . При этом оказывается, что отношение  $T_c$ , вычисленное нами по известной формуле БКШ ( $k_B T_c \approx 1.13 \hbar \omega_D \exp(-1/\lambda)$ ) с использованием представленных в таблице значений  $\lambda$ , близко к приведенному выше экспериментальному отношению. Этот результат указывает, по нашему мнению, на существенную роль ЭКВ в появлении сверхпроводимости в исследованных соединениях.

Как было отмечено выше, проводники имеют по сравнению со сверхпроводниками значительно меньшую оптическую проводимость, обусловленную электронными переходами в квазидвумерной электронной системе и связанной с ней электронно-колебательной структурой. Для количественного сравнения этого различия мы определили плазменную частоту  $\omega_p^2 = 8 \int \sigma(\omega) d\omega$ , характеризующую силу осциллятора этого перехода (пределы интегрирования 0–6000  $\text{cm}^{-1}$ ). Оказалось, что для проводников *k*-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>[Hg(SCN)Cl<sub>2</sub>] и *k*-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>[Hg(SCN)<sub>2</sub>Br]  $\omega_p = 3270$  и  $4240 \text{ cm}^{-1}$  ( $\mathbf{E} \parallel b$ ) соответственно. Для сверхпроводников минимальная величина  $\omega_p = 5600 \text{ cm}^{-1}$  (для *k*-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub>), а максимальная величина  $\omega_p = 6800 \text{ cm}^{-1}$  (для *k*-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br). Оценивая эффективную массу электронов  $m^*$  по формуле  $\omega_p^2 = 4\pi N e^2 / m^*$  (где  $N$  — концентрация носителей заряда, равная концентрации димеров,  $N_d = 1.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ), получим  $(m^*/m) = 8.4$

<sup>1</sup>  $\omega_p$  — плазменная частота;  $\Delta$ ,  $V$  — энергетический зазор с учетом и без учета ЭКВ;  $\Gamma_e$  — параметр электронного затухания.

для *k*-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>[Hg(SCN)Cl<sub>2</sub>] и  $(m^*/m) = 2.6$  для *k*-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br. Большая величина эффективной массы для проводников не связана, по-видимому, с образованием молекулярных поляронов, поскольку найденная константа ЭКВ для проводников ( $\lambda = 0.18$  [7]) меньше, чем у сверхпроводников ( $\lambda = 0.26$  [6,8]). На этом основании мы полагаем, что большие значения  $m^*$  указывают на существенную роль электрон-электронных взаимодействий в изученных проводниках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 98-02-18303, 97-03-33686а и 97-03-33581).

## Список литературы

- [1] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.-H. Whangbo. Organic Superconductors (Including Fullerenes): synthesis, structure, properties, and theory. Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ (1992).
- [2] M.Z. Aldoshina, R.N. Lyubovskaya, S.V. Konovalikhin, O.A. Dyachenko, G.V. Shilov, M.K. Makova, R.B. Lyubovskii. Synth. Metals **55–57**, 1905 (1993).
- [3] Р.М. Власова, Р.Н. Любовская, Е.И. Жилиева, С.Я. Приев, В.Н. Семкин. ФТТ **32**, 10 3024 (1990).
- [4] R.M. Vlasova, S.Ya. Priev, V.N. Semkin, R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva, E.B. Yagubskii, V.M. Yartsev. Synth. Metals **48**, 129 (1992).
- [5] Р.М. Власова, О.О. Дроздова, В.Н. Семкин, Н.Д. Куш, Э.Б. Ягубский. ФТТ **35**, 3 795 (1993).
- [6] О.О. Дроздова, V.N. Semkin, R.M. Vlasova, N.D. Kushch, E.B. Yagubskii. Synth. Metals **64**, 17 (1994).
- [7] Р.М. Власова, О.О. Дроздова, Р.Н. Любовская, В.Н. Семкин. ФТТ **37**, 3 703 (1995).
- [8] Р.М. Власова, О.О. Дроздова, В.Н. Семкин, Н.Д. Куш, Э.Б. Ягубский. ФТТ **38**, 3 869 (1996).
- [9] V.M. Yartsev, O.O. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova. J. Phys. I France **6**, 1673 (1996).
- [10] Р.М. Власова, Н.В. Дричко, О.О. Дроздова, Р.Н. Любовская. ФТТ **39**, 8 1313 (1997).
- [11] J.E. Eldridge, K. Kornelsen, H.H. Wang, J.M. Williams, A.V. Strieby Crouch, D.M. Watkins. Solid State Commun. **79**, 7, 583 (1991).
- [12] K. Kornelsen, J.E. Eldridge, H.H. Wang, H.A. Charlier, J.M. Williams. Solid State Commun. **81**, 4, 343 (1992).
- [13] M.J. Rice. Phys. Rev. Lett. **37**, 1, 36 (1976).