

УДК 537.311.31.32

© 1992

ПОЛЯРИЗОВАННЫЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ
 НОВОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СВЕРХПРОВОДНИКА
 κ -(BEDT—TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl_{0.5}Br_{0.5}

Р. М. Власова, О. О. Дроздова, В. Н. Семкин,
 Н. Д. Куц, Э. Б. Ягубский

Изучены поляризованные спектры отражения $R(\omega)$ монокристалла нового органического сверхпроводника на основе донорной молекулы BEDT—TTF κ -(BEDT—TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl_{0.5}Br_{0.5} ($T_c = 11.3$ К) в спектральном интервале 600—5500 и 9000—40 000 см⁻¹ в поляризациях, когда электрический вектор световой волны E параллелен (E_{\parallel}) и перпендикулярен (E_{\perp}) слоям молекул BEDT—TTF. Получено оптическое доказательство квазидвумерного характера проводящей электронной системы в кристалле. Показано также, что в поляризации E_{\perp} наблюдается слабый максимум, который может быть следствием переноса заряда между соседними слоями молекул BEDT—TTF.

Недавно были синтезированы новые сверхпроводящие соли на основе органической донорной молекулы BEDT—TTF (бис(этилендитио)тетраиафульвален, C₁₀H₈S₈) состава κ -(BEDT—TTF)₂Cu[N(CN)₂]X, где X = Cl и Br [1-7]. Соль, содержащая Br, является сверхпроводником при нормальном давлении с температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 11.6$ К [1, 2]. Соль, содержащая Cl, не является при нормальном давлении сверхпроводником, но переходит в сверхпроводящее состояние при небольшом гидростатическом давлении ($P = 0.3$ кбар) с $T_c = 12.8$ К [4]. Указанные значения T_c превышают T_c ранее синтезированных органических сверхпроводников. Структура и физические свойства новых сверхпроводящих солей описаны в работах [5-7].

В этом году Э. Б. Ягубский и Н. Д. Куц показали, что добавление Br при синтезе хлоридной соли (X = Cl) приводит к появлению у нее сверхпроводимости при нормальном давлении, и получили в результате этого новую соль κ -(BEDT—TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl_{0.5}Br_{0.5}, которая является сверхпроводником при нормальном давлении с $T_c = 11.3$ К [8]. Они показали также, что новый сверхпроводник, изоструктурный хлоридной и бромидной солям, представляет собой индивидуальное соединение, а не сплав этих солей [8]. Кристаллы κ -(BEDT—TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl_{0.5}Br_{0.5} (ромбическая сингония, пространственная группа $R\bar{3}m$, $Z = 4$), так же как и их изоструктурные аналоги [5], имеют типичную для солей BEDT—TTF слоистую структуру. Слои молекул BEDT—TTF, упакованных парами (BEDT—TTF)₂⁺ характерным для κ -фазы способом, и слои полимерного аниона (Cu[N(CN)₂]Cl_{0.5}Br_{0.5})⁻ расположены параллельно плоскости (010) и смещены относительно друг друга на 1/4 периода вдоль оси b [5, 8].

В данной работе представлены поляризованные спектры отражения монокристаллов κ -(BEDT—TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl_{0.5}Br_{0.5}, измеренные от различных граней в спектральной области 600—5500 см⁻¹ (0.074—0.68 эВ) и 9000—40 000 см⁻¹ (1.1—5 эВ) при 293 К. Исследованные кристаллы представляют собой тонкие пластинки в виде неполностью ограненных ромбиков с приблизительными размерами 0.5 × 0.5 × 0.1 мм (более толстые) и 0.5 × 0.5 × 0.02 мм (более тонкие), близкие по форме к кристаллам бромидной соли [2]. Наиболее развитая

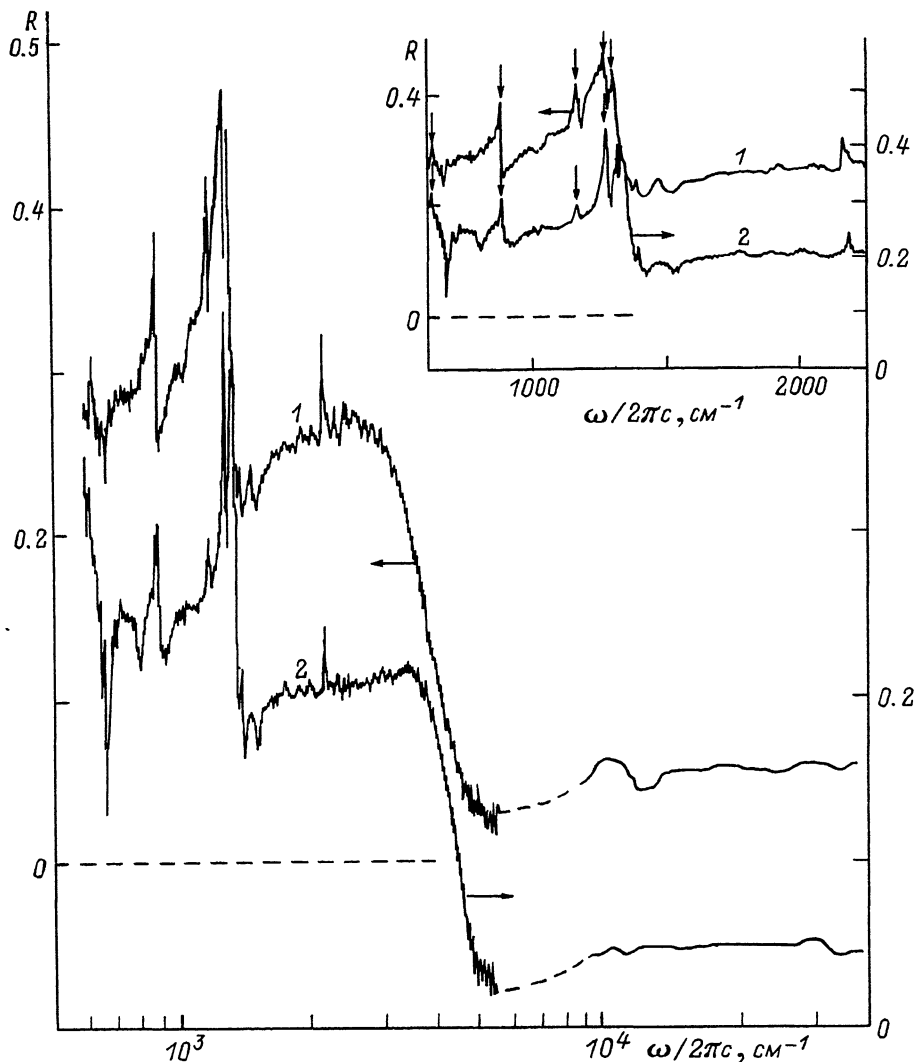


Рис. 1. Спектры отражения кристалла κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl $_{0.5}$ Br $_{0.5}$ от грани (010) в поляризациях $E \parallel a$ (1) и $E \parallel c$ (2).

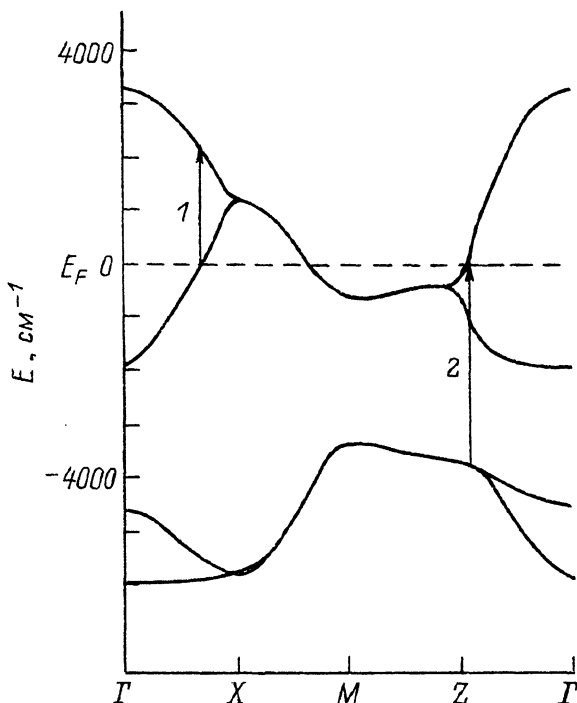
Штриховая линия — экстраполяция R в неизмеренный участок спектра, сделанная на основании соответствующих экспериментальных данных, полученных для родственного кристалла в [11]. На вставке — низкочастотная часть спектра.

грань кристаллов имеет индексы (010). Некоторые кристаллики имеют хорошо (глубокий провал при ~ 670 cm^{-1} обусловлены поглощением CO_2 в объеме микроскопа) важные острый (66°) и тупой углы, образованные узкими боковыми гранями (101). Биссектрисы этих углов, большая и малая диагонали ромба, есть кристаллографические оси a и c соответственно. Хорошо ограненные микро-частицы кристалла на каждой грани имеют достаточно гладкую зеркальную поверхность. Все это позволило ориентировать кристаллы в поле световой волны и провести измерения спектров отражения от наиболее развитой грани (010) в поляризациях $E \parallel a$ и $E \parallel c$ и от узкой боковой грани (101) в поляризациях $E \parallel [101]$ и $E \parallel b$ с использованием микроскопной техники.

Спектры отражения $R(\omega)$ в области 600 – 5500 cm^{-1} измерялись на ИК Фурье-спектрометре BRUKER IFS-88, оборудованном ИК микроскопом (диаметр светового пучка 75 μm , разрешение 2 cm^{-1} , МСТ детектор, охлаждаемый до

Рис. 2. Дисперсионные соотношения для двух верхних занятых энергетических зон, рассчитанные для одного слоя донорных молекул BEDT—TTF в кристалле κ -(BEDT—TTF)₂CuN(CN)₂Cl [5, 7].

Штриховая линия обозначает энергию Ферми, принятую равной нулю. Стрелками показаны значения энергий. $E_a = 2180 \text{ см}^{-1}$ (1), $E_c = -3636 \text{ см}^{-1}$ (2).



77 К, светодетектор KBr, поляризатор KRS-5). Для увеличения отношения сигнала к шуму измерение проводилось при многократном накоплении сигнала (>10⁴ раз). В области 9000—40 000 см⁻¹ спектры измерялись на усовершенствованном микроспектрорефлектометре типа «Блеск» [9] (диаметр светового пучка 25 мкм, разрешение 60 см⁻¹, поляризатор — призма Глана—Томпсона). Контроль качества и положения анализируемой поверхности относительно оси микроскопов и ориентация кристалла осуществлялись путем наблюдения картины в выходном зрачке приборов. При измерении R от каждой грани были исследованы различные микроучастки поверхности на нескольких кристаллах и на каждой грани был выбран наиболее хорошо отражающий участок. Абсолютное значение коэффициента отражения R определялось по отношению к алюминиевому зеркалу и SiC.

На рис. 1 представлены спектры отражения кристалла κ -(BEDT—TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl_{0.5}Br_{0.5}, измеренные от грани (010) в поляризациях $E \parallel a$ и $E \parallel c$. Представленные спектры в области 600—5500 см⁻¹ близки к соответствующим спектрам кристаллов хлоридной [7] и бромидной [6] солей при 295 К. Из рис. 1 видно, что анизотропия $R(\omega)$ в плоскости (010) незначительна. В обеих поляризациях в ИК области наблюдается достаточно высокое отражение с плазменным краем вблизи 4000 см⁻¹ и глубоким минимумом ($R \sim 0.02$) при 5500 см⁻¹, обусловленное проводящей электронной системой в слоях BEDT—TTF. Особенностью спектров, типичной для большинства органических металлов и сверхпроводников на основе BEDT—TTF (см., например, [6, 7, 10—13]), является существенное отличие их от друдевского.

Во-первых, в спектрах $R(\omega)$ исследованного кристалла в обеих поляризациях наблюдается широкий максимум, расположенный при 2500 см⁻¹ для $E \parallel a$ и при 3450 см⁻¹ для $E \parallel c$. Природа этого максимума определяется особенностями электронной энергетической структуры кристаллов. Вследствие димерной упаковки молекул BEDT—TTF в слоях и степени их окисления (BEDT—TTF)₂⁺ электронная структура состоит из наполовину заполненной зоны и близко к ней расположенной полностью заполненной зоны [5—7, 12—14]. Электронные переходы между этими зонами ответственны за наблюдаемые в спектрах максимумы. Для примера на рис. 2 приведена зонная структура кристалла κ -(BEDT—TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, рассчитанная для одного слоя молекул BEDT—TTF в приближении сильной связи в [5]. Стрелками на рис. 2 показаны вертикальные междозонные переходы, соответствующие наблюдаемым в $R(\omega)$ максимумам.

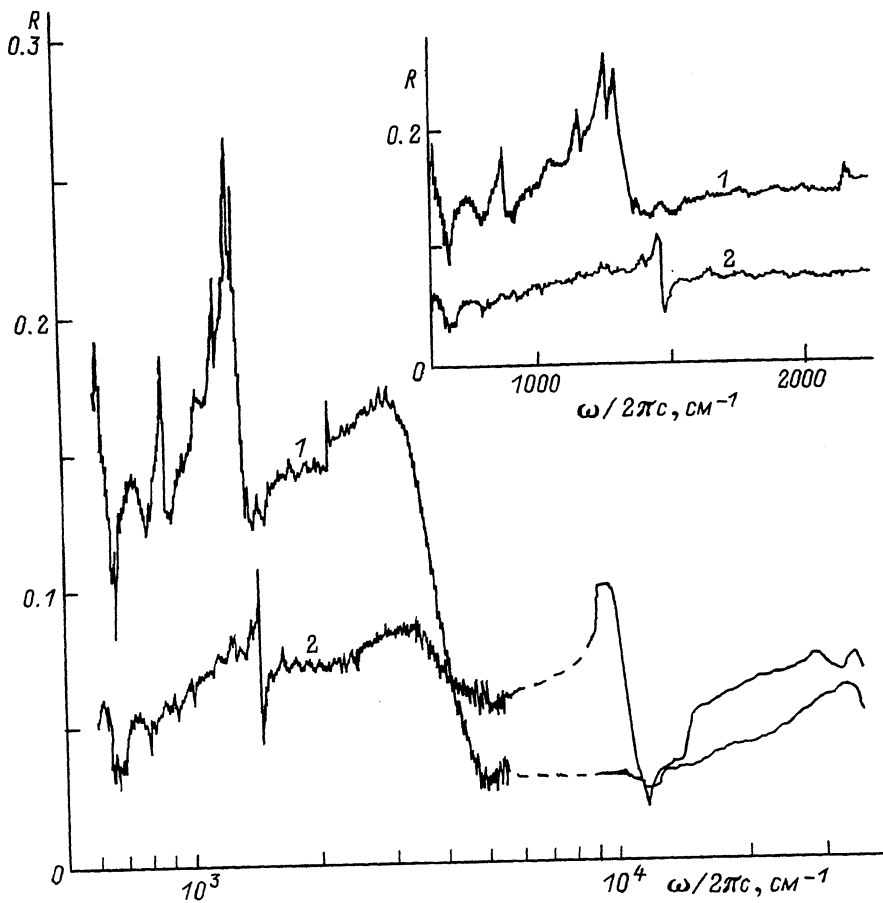


Рис. 3. Спектры отражения кристалла κ -(BEDT-TTF) $_2$ CuN(CN) $_2$ Cl $_{0.5}$ Br $_{0.5}$ от грани (101) в поляризациях $E \parallel [101]$ (1) и $E \parallel b$ (2).

Штриховая линия — экстраполяция R в неизмеренный участок спектра, сделанная на основании соответствующих экспериментальных данных, полученных для родственного кристалла [11]. На вставке — низкочастотная часть спектра.

Во-вторых, в спектрах наблюдается интенсивная электронно-колебательная структура, наиболее характерные особенности которой расположены на частотах 1296, 1263, 1165, 876 и 619 cm^{-1} для $E \parallel a$ и 1321, 1271, 1165, 881 и 610 cm^{-1} для $E \parallel c$ (указаны стрелками на вставках рис. 1). На основании данных, полученных нами ранее для сверхпроводника (BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ ($T_c = 4.3$ К) [11–13], мы полагаем, что указанные особенности в спектрах обусловлены взаимодействием электронной системы со следующими полностью симметричными внутримолекулярными колебаниями (a_g -ВМК) BEDT-TTF: валентными колебаниями C=C, C-S и C-S связей ($a_g\nu_4 - 1494$, $a_g\nu_{10} - 876$ и $a_g\nu_{11} - 642$ cm^{-1} [15]) и деформационными колебаниями C-C-N и H-C-N связей ($a_g\nu_5 - 1445$, $a_g\nu_6 - 1281$ и $a_g\nu_7 - 1147$ cm^{-1} [15]). Следует отметить, что для κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl $_{0.5}$ Br $_{0.5}$ они расположены на 2–13 cm^{-1} ниже, чем соответствующие особенности для (BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ [11] (кроме полосы при 1271 cm^{-1}), что может указывать на относительное смягчение решетки у сверхпроводника с более высокой T_c .

Из рис. 1 видно, что на фоне широкого электронного максимума в спектрах наблюдаются узкая полоса при 2162 cm^{-1} с плечом при 2178 cm^{-1} (дублет) для

Е II а и узкая полоса при 2178 см⁻¹ для Е II с. Их можно отнести к валентным колебаниям CN групп аниона (Cu[N(CN)₂]Cl_{0.5}Br_{0.5})⁻ аналогично соответствующим полосам в ИК спектрах κ -(BEDT—TTF)₂Cu(NCS)₂ [16], а также в ИК спектрах хлоридной [7] и бромидной [6] солей.

В высокочастотной части спектра (9000—40000 см⁻¹) наблюдается низкий, близкий к друдевскому, фон отражения: для Е II с *R* возрастает от 0.02 в области плазменного минимума до 0.07 при 40000 см⁻¹, для Е II а на друдевский фон накладываются перекрывающиеся широкие полосы электронных внутримолекулярных переходов BEDT—TTF.

На рис. 3 представлены спектры отражения кристалла κ -(BEDT—TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl_{0.5}Br_{0.5} от грани (101) в поляризациях Е II [101] и Е II b. Видно, что для этой грани анизотропия спектров более значительна и качественно отлична от слабой анизотропии, наблюдаемой для грани (010). В поляризации Е II [101] (*E* параллелен плоскости слоев BEDT—TTF (*E*_{||})) *R* (ω) подобен представленным на рис. 1 спектрам для Е II а и Е II с и имеет промежуточную между ними форму. В поляризации Е II b, т. е. в случае, когда *E* перпендикулярен плоскости слоев BEDT—TTF (*E*_⊥), *R* имеет типичные для диэлектрика низкие значения (*R* < 0.1), мало зависящие от частоты во всей исследованной средней ИК области (600—5500 см⁻¹). На низком фоне наблюдается одна узкая достаточно интенсивная полоса при 1460 см⁻¹, которую следует отнести к деформационным колебаниям Н—С—Н групп молекулы BEDT—TTF (*b*_{1u} ν ₂₈, 1420 см⁻¹ [17]).

Из четырех приведенных на рис. 1, 3 спектров можно заключить, что отражение света проводящей электронной системой имеет место в случае *E*_{||} и практически отсутствует в случае *E*_⊥. Этот результат свидетельствует о квазидвумерном характере электронной системы в кристаллах. Подобный вид оптической анизотропии наблюдался нами ранее для сверхпроводников κ -(BEDT—TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ и κ -(BEDT—TTF)₂Cu(NCS)₂ [11–13] и является, по-видимому, характерным для всех соединений этого класса.

Необходимо отметить, однако, существенную особенность спектра кристалла κ -(BEDT—TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl_{0.5}Br_{0.5} в поляризации *E*_⊥ (*R*_⊥(ω)). Из рис. 3 видно, что в спектре *R*_⊥(ω) имеется слабый широкий максимум в области 3000 см⁻¹ с последующим за ним неглубоким минимумом при 5000 см⁻¹, напоминающий соответствующий электронный максимум в поляризациях *E*_{||}. По нашему мнению, следующие явления могут быть причиной этого максимума.

1. Существование наклонных лучей в световом пучке, обусловленное действующей апертурой микрообъектива (~0.6) и приводящее к появлению в поляризации *E*_⊥ небольшой составляющей вектора *E*, параллельной плоскости (010). Этому объяснению, однако, противоречат следующие экспериментальные факты: во-первых, в спектре *R*_⊥(ω) отсутствует электронно-колебательная структура, имеющаяся во всех спектрах в поляризации *E*_{||}; во-вторых, в *R*_⊥(ω) отсутствуют характеристические полосы валентных колебаний CN групп (2162 и 2178 см⁻¹; см. вставку на рис. 3), имеющиеся также в спектрах в поляризации *E*_{||}.

2. Прямое возбуждение плазмонов светом, которое может происходить в квазидвумерном кристалле при наклонном падении света на грань кристалла, перпендикулярную проводящим плоскостям, в том случае, когда вектор *E* лежит в плоскости падения, перпендикулярной этим плоскостям [18].

3. Перенос заряда между соседними проводящими слоями BEDT—TTF вдоль оси *b*. Эта причина, по нашему мнению, является наиболее вероятной. Следует отметить, что если перенос заряда вдоль оси *b* в поляризации *E*_⊥ (Е II b) имеет место, то, как видно из рис. 3, он не сопровождается электронно-колебательным взаимодействием, поскольку соответствующая ему структура в спектрах *R*_⊥(ω) отсутствует.

Из рис. 3 видно, что для грани (101) в области $9000-40\,000\text{ см}^{-1}$ в спектрах ясно видны широкие полосы, которые следует отнести к электронным внутримолекулярным переходам BEDT—TTF [11, 19]. Эти полосы наиболее интенсивны в поляризации $E \parallel b$, на основании чего можно заключить, что соответствующие им электронные переходы поляризованы вдоль длинной оси молекул BEDT—TTF, поскольку последние ориентированы в слоях так, что их длинная ось почти параллельна кристаллографической оси b .

В заключение авторы выражают благодарность Р. П. Шибасовой за любезное предоставление необходимых кристаллографических данных, Б. З. Волчку за полезные методические консультации и С. В. Шилову за помощь при измерении спектров отражения в ИК области.

Список литературы

- [1] Kini A. M., Geiser U., Wang H. H., Carlson K. D., Williams J. M., Kwok W. K., Vandervoort K. G., Thompson J. E., Stupka D., Jung D., Whangbo M.-H. // *Inorg. Chem.* 1990. V. 29. P. 2555.
- [2] Wang H. H., Kini A. M., Montgomery L. K., Geiser U., Carlson K. D., Williams J. M., Thompson J. E., Watkins D. M., Kwok W. K. // *Chem. Mater.* 1990. V. 2. P. 482—488.
- [3] Schirber J. E., Overmyer D. L., Williams J. M., Kini A. M., Wang H. H. // *Physica C.* 1990. V. 170. P. 231—232.
- [4] Williams J. M., Kini A. M., Wang H. H., Carlson K. D., Geiser U., Montgomery L. K., Pyrka G. J., Watkins D. M., Kommers J. M., Boryschuk S. J., Strieby Crouch A. V., Kwok W. K., Schirber J. E., Overmyer D. L., Jung D., Whangbo M.-H. // *Inorg. Chem.* 1990. V. 29. P. 3272.
- [5] Geiser U., Schultz A. J., Wang H. H., Watkins D. M., Stupka D. L., Williams J. M., Schirber J. E., Overmyer D. L., Jung D., Novoa J. J., Whangbo M.-H. // *Physica C.* 1991. V. 174. P. 475—486.
- [6] Eldridge J. E., Kornelsen K., Wang H. H., Williams J. M., Strieby Crouch A. V., Watkins D. M. // *Sol. State Commun.* 1991. V. 79. N 7. P. 583—590.
- [7] Kornelsen K., Eldridge J. E., Wang H. H., Charlier H. A., Williams J. M. // *Sol. State Commun.* 1992. V. 81. N 4. P. 343—350.
- [8] Куш Н. Д., Буравов Л. И., Хаменко А. Г., Ягубский Э. Б., Розенберг Л. П., Шибасова Р. П. // *Synthetic Metals.* 1991 (in press).
- [9] Агроскин Л. С., Папаян Г. В., Раутиан Л. П. // *ДАН СССР.* 1971. Т. 197. С. 62.
- [10] Kaplunov M. G., Yagubskii E. B., Lyubovskaya R. N., Bazhenov A. N., Borodko Yu. G. // *Mater. Science.* 1988. V. 14. N 4. P. 33—38.
- [11] Власова Р. М., Любовская Р. Н., Жилиева Е. И., Приев С. Я., Семкин В. Н. // *ФТТ.* 1990. Т. 32. № 10. С. 3024—3028.
- [12] Vlasova R. M., Prieв S. Ya., Semkin V. N., Lyubovskaya R. N., Zhilyaeva E. I., Yartsev V. M. // *Mater. Sci.* 1991. V. 17. N 1. P. 75—81.
- [13] Vlasova R. M., Prieв S. Ya., Semkin V. N., Lyubovskaya R. N., Zhilyaeva E. I., Yagubskii E. B., Yartsev V. M. // *Synthetic Metals.* 1992. V. 48. N 2. P. 129—142.
- [14] Jacobsen C. S., Tanner D. B., Williams J. M., Geiser U., Wang H. H. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 35. P. 9605—9613.
- [15] Meneghetti M., Bozio R., Pecile C. // *Synthetic Metals.* 1987. V. 19. P. 143—149.
- [16] Sugano T., Hayashi H., Takenouchi H., Nishikida K., Urayama H., Yamochi H., Saito G., Kinoshita M. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. N 15. P. 9100—9102.
- [17] Koslov M. E., Pokhodnia K. J., Yurchenko A. A. // *Spectrochim. Acta.* 1987. V. 43A. N 3. P. 323—329.
- [18] Булаевский Л. Н., Кухаренко Ю. А. // *ФТТ.* 1972. Т. 14. № 8. С. 2401—2406.
- [19] Власова Р. М., Приев С. Я., Семкин В. Н., Ягубский Э. Б., Агроскин Л. С., Петров В. К. // *ФТТ.* 1990. Т. 32. № 2. С. 448—455.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
20 июля 1992 г.