

УДК 531.311.31

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПОЛЯРИЗОВАННЫЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (BMDT—TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>

*М. Э. Козлов, В. Г. Онищенко, К. И. Походня, А. А. Юрченко*

Проводимость кристаллов (BMDT—TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (триодид ди-бис(метилендитио)-тетрагифульвалена) измерялась четырехконтактным методом на постоянном токе и при комнатной температуре составляет  $\sim 150 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . При охлаждении до 125 К она возрастает в 1.4 раза, а затем уменьшается по закону, который может быть описан несколькими экспоненциальными участками с убывающими по мере понижения температуры энергиями активации от 0.037 до 0.015 эВ. Зарегистрированы спектры отражения комплекса в поляризованном свете при 290 К в диапазоне 40 000—400  $\text{см}^{-1}$ . Они подобны спектрам отражения  $\alpha$ -(BEDT—TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> и свидетельствуют о наличии у исследованного соединения электронной системы двумерного типа.

Открытие сверхпроводимости при нормальном давлении в органическом металле  $\beta$ -(BEDT—TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> стимулировало работы по поиску новых хорошо проводящих соединений среди веществ этого класса. Близким аналогом донора BEDT—TTF является бис(метилендитио)тетрагифульвален (BMDT—TTF), в молекулу которого вместо этиленовых группировок введены метиленовые. Плоским и компактным молекулам BMDT—TTF свойственна более плотная упаковка в кристалле [1], что должно способствовать росту проводимости у комплексов на его основе. Исследованию электропроводности и спектров отражения кристаллов (BMDT—TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> посвящена настоящая работа.

### [1. Методика эксперимента

Кристаллы исследованного соединения были получены традиционным электрохимическим методом и имели вид пластинок черного цвета с типичными размерами  $2 \times 4 \times 0.02 \text{ мм}$ . Присутствие в образцах аниона I<sub>3</sub><sup>-</sup> установлено по спектру КР, который рассматривается ниже. Состав комплекса по данным элементного анализа может быть выражен формулой (BMDT—TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>.

Проводимость кристаллов измерялась на постоянном токе по стандартной четырехконтактной методике. Контакты наносились графитовой пастой.

Для исследования спектров отражения набиралась мозаика из нескольких кристаллов с гладкой поверхностью. Регистрация спектров в области 40 000—4000  $\text{см}^{-1}$  производилась на модифицированном нами спектральном комплексе КСВУ-2, а в области 4000—400  $\text{см}^{-1}$  на Фурье-спектрометре Bruker IFS-113v. В качестве эталона использовалось алюминиевое зеркало.

Измерения спектров КР производились на установке, построенной на базе спектрометра ДФС-24 с Кг<sup>2+</sup> возбуждающим лазером ( $\lambda_1 = 647.1 \text{ нм}$ ).

При ориентации образца изучалась зависимость коэффициента отражения вблизи 4000  $\text{см}^{-1}$  от угла поворота поляризатора. Установлено, что она имела форму эллипса, большая ось которого параллельна длиной

стороне кристалла и совпадает с направлением его наибольшей проводимости. Зависимости, измеренные в этом направлении, обозначены индексом  $\parallel$ , а в перпендикулярном к нему, —  $\perp$ .

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Температурные зависимости проводимости, измеренные в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости кристалла, представлены на рис. 1. Величина проводимости при комнатной температуре  $\sigma_{\parallel} \approx 150 \pm 30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , анизотропия проводимости  $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \approx 2$ . При понижении температуры от комнатного значения проводимость вначале растет, образуя широкий максимум вблизи 125 К на кривой  $\sigma_{\perp}(T)$  и 165 К на кривой  $\sigma_{\parallel}(T)$ . Рост проводимости для этих направлений

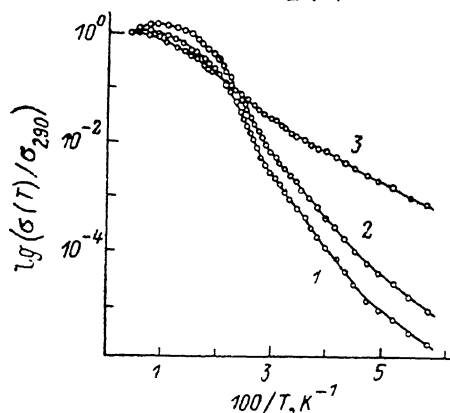


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости кристаллов  $(\text{BM T-TTF})_2\text{I}_3$ . 1 —  $\sigma_{\perp}$ , 2 —  $\sigma_{\perp}$ , 3 —  $\sigma_{\parallel}$  для образца, выдержанного в 1%-ном растворе иода в толуоле в течение 3 ч при 290 К.

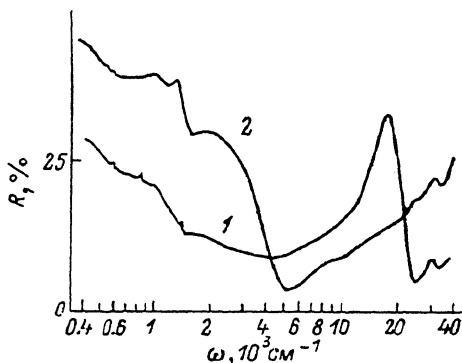


Рис. 2. Спектры отражения кристаллов  $(\text{BMDT-TTF})_2\text{I}_3$  в поляризованном свете при 290 К:  $R_{\perp}$  (1),  $R_{\parallel}$  (2).

обычно происходит в 1.4 и 1.2 раза соответственно и несколько варьируется от образца к образцу. Область последующего уменьшения проводимости при  $T < 45 \text{ К}$  может быть приближенно описана тремя экспоненциальными участками с убывающими по мере понижения температуры энергиями активации. Значения энергий активации составляют 0.037, 0.022 и 0.015 эВ для  $\sigma_{\parallel}(T)$  и 0.040, 0.026 и 0.015 эВ для  $\sigma_{\perp}(T)$ , изменения наклона происходят вблизи 36 и 21 К. Поскольку падение  $\sigma_{\perp}(T)$  начинается раньше и энергии активации в этом направлении несколько выше, чем для  $\sigma_{\parallel}(T)$ , то анизотропия проводимости при  $T < 45 \text{ К}$  возрастает.

Вид зависимости  $\sigma(T)$  несколько изменяется после легирования кристаллов иодом (рис. 1, 3). Практически исчезает участок роста проводимости при высоких температурах, а энергия активации уменьшается до 0.016—0.010 эВ. Нам не удалось таким способом полностью подавить диэлектризацию кристаллов, как в случае с  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  [2]. Не наблюдался также структурный фазовый переход, описанный в [3] и происходящий при нагревании кристаллов (вплоть до 100 °C). Это, по-видимому, позволяет заключить, что в системе  $\text{BMDT-TTF-I}$  возможна лишь одна устойчивая структурная модификация. Избыток иода играет роль примеси, несколько модифицирующей проводящие свойства базовой структуры.

Диэлектризацию кристаллов ниже 100 К можно объяснить происходящим при охлаждении фазовым переходом металл—узкозонный полупроводник, как например, в  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  [4]. Однако отсутствие при этом характерного скачка сопротивления не исключает возможности существования энергетической щели в соединении и при более высоких

температурах. Тогда рост проводимости в области 290—160 К является следствием значительного увеличения подвижности в сильно вырожденном при этих температурах полупроводниковом материале.

Двумерный характер электронной системы комплекса наряду со значительной анизотропией его оптических свойств проявился при исследовании поляризованных спектров отражения (рис. 2). В спектре  $R_{\perp}$  в видимой области обращает на себя внимание интенсивная и хорошо поляризованная полоса с максимумом при  $17\,400\text{ см}^{-1}$ . Аналогичные, но несколько менее интенсивные полосы наблюдались ранее в спектрах отражения  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  при  $20\,000$  и  $23\,500\text{ см}^{-1}$  соответственно и связывались с электронным переходом в анионе  $\text{I}_3^-$  [5]. Смещение этого перехода в низкочастотную область происходит в том случае, если взаимное влияние анионов возрастает [6], что для комплекса

Значения параметров Друде для  $(\text{BMDT-TTF})_2\text{I}_3$

| $R_{\parallel}$             |                           |                     | $R_{\perp}$                 |                           |                     |
|-----------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------|
| $\omega_p, \text{ см}^{-1}$ | $\gamma, \text{ см}^{-1}$ | $\epsilon_{\infty}$ | $\omega_p, \text{ см}^{-1}$ | $\gamma, \text{ см}^{-1}$ | $\epsilon_{\infty}$ |
| 4700                        | 3500                      | 2.0                 | 2800                        | 6700                      | 3.7                 |

на основе  $\text{BMDT-TTF}$  может быть связано либо с более плотной упаковкой молекул в кристалле, либо с наличием в его составе анионов  $\text{I}_5^-$ .

Для проверки последнего предположения был зарегистрирован спектр КР монокристалла  $(\text{BMDT-TTF})_2\text{I}_3$ . В нем присутствуют плечо при  $24\text{ см}^{-1}$ , очень интенсивная полоса при  $105\text{ см}^{-1}$  и еще одна более слабая и широкая при  $211\text{ см}^{-1}$ . Аналогичные полосы наблюдались в спектрах КР  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  [7] и были отнесены соответственно к либрационной моде  $\text{I}_3^-$ , симметричному валентному колебанию  $\omega_3$  атомов в анионе и двух-фононному переходу с частотой  $2\omega_3$ . Характерной для  $\text{I}_5^-$  полосы при  $165\text{ см}^{-1}$  [8] обнаружено не было, что указывает на отсутствие таких группировок в составе исследованного комплекса.

В спектре  $R_{\parallel}$  (рис. 2) при  $\omega < 5000\text{ см}^{-1}$  наблюдается рост отражения — плазменный край, соответствующий возбуждению свободных носителей. Ситуация, при которой поляризации электронного перехода в анионе и плазменного края были бы взаимно ортогональны, наблюдалась в спектрах  $\alpha$ -модификации  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  [5, 8]. Это связано с тем, что в отличие от  $\beta$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  направление наибольшей проводимости в этом комплексе совпадает с направлением укороченных контактов между донорными молекулами по типу «сторона к стороне» и почти перпендикулярно оси аниона  $\text{I}_3^-$ .

Таким образом, можно заключить, что характер упаковки молекул у исследованных кристаллов существенно отличается от такового для  $\beta$ -фазы  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  и близок к установленному для его  $\alpha$ -модификации. Похожие структуры наблюдались также у комплексов  $\text{BMDT-TTF}$  с анионами  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{PF}_6^-$  [6].

Довольно сильное отражение в средней ИК области наблюдается также в спектре  $R_{\perp}$ , что свидетельствует о возможности переноса электронов в этом направлении. Вблизи плазменного края спектры отражения хорошо проводящих органических комплексов обычно описывают формулой Друде  $\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} [1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + i\gamma\omega)]$ , в которой  $\epsilon_{\infty}$  — диэлектрическая проницаемость остова решетки,  $\omega_p$  — плазменная частота,  $\gamma$  — константа затухания.

Значения параметров, полученных в результате подгонки расчетной зависимости к экспериментальным спектрам, представлены в таблице. Они близки к сообщавшимся для  $\alpha$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  [8–10]. Плазменная частота связана с эффективной массой  $m$  и концентрацией  $n$  носителей соотношением  $\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m \epsilon_{\infty}$ . Величину  $n$  обычно определяют по рент-

геоструктурным данным соединения, которые, однако, для  $(\text{BMDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$  в настоящее время отсутствуют. Поэтому учитывая подобие спектров отражения исследованных кристаллов и  $\alpha$ - $(\text{BEDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$ , воспользуемся вычисленным для последнего значением  $n=1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  [8, 9]. Тогда эффективные массы носителей для двух главных направлений в образце будут 2.4 и  $3.7m_e$  ( $m_e$  — масса свободного электрона). Им соответствуют интегралы переноса 0.09 и 0.07 эВ, если считать, что постоянные кристаллической решетки комплекса, необходимые для расчета [2], такие же как и в  $\alpha$ - $(\text{BEDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$  [4]. Близость величин для двух главных направлений в кристалле свидетельствует о наличии в нем электронной системы двумерного типа с небольшой анизотропией.

В спектре  $R_{\parallel}$  вблизи  $9000 \text{ см}^{-1}$  присутствует слабая полоса, которая также может быть связана с межмолекулярным переносом заряда. Интенсивный переход в этой области типичен для моновалентных ион-радикальных солей [11], а в проводящем комплексе смешанной валентности может быть вызван межзонным возбуждением, не дающим существенного вклада в проводимость.

Полосы при  $25\,500$  и  $31\,000 \text{ см}^{-1}$  в ультрафиолетовой области хорошо коррелируют с обнаруженными нами в спектре поглощения раствора нейтрального донора в хлористом метиле (28 300 и  $30\,700 \text{ см}^{-1}$  соответственно) и связаны с электронными переходами в молекуле  $\text{BMDT}-\text{TTF}$ .

Широкие особенности наблюдаются в спектре  $R_{\parallel}$  вблизи  $1350$  и  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Последняя заметна также при перпендикулярной поляризации света (рис. 2). Как было показано в [12], при  $1400$  и  $500 \text{ см}^{-1}$  в спектрах поглощения моновалентных солей  $\text{BEDT}-\text{TTF}$  находятся интенсивные полосы вибронного происхождения. Они проявляются в ИК спектре в результате взаимодействия полносимметричных колебательных мод, при которых значительно изменяются длины  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}-\text{S}$  связей во фрагменте  $\text{TTF}$  донора с зарядом на молекуле. Поскольку при переходе от  $\text{BEDT}-\text{TTF}$  к  $\text{BMDT}-\text{TTF}$  центральный фрагмент молекулы не изменяется, то особенность вблизи  $1350 \text{ см}^{-1}$  можно объяснить сильным электронно-колебательным взаимодействием, связанным с такими модами. Однако, как и в случае  $\alpha$ - $(\text{BEDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$  [9], низкочастотный вибронный переход при этом не наблюдается. Происхождение полосы при  $1000 \text{ см}^{-1}$ , вид которой несколько отличается от таковой в [9], в настоящее время уточняется.

Таким образом, ряд спектральных особенностей свидетельствует о том, что характер упаковки молекул в исследованном комплексе близок к установленному для  $\alpha$ - $(\text{BEDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$ . Замена донора в этом соединении приводит к стабилизации при низких температурах узкозонной полупроводниковой энергетической структуры и слабо влияет на его оптические свойства.

Авторы благодарят Г. О. Барма за предоставленные кристаллы, В. И. Шаховцова за возможность проведения измерений на Фурье-спектрометре и М. К. Шейнкмана за полезные обсуждения.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Kato R., Kobayashi H., Kobayashi A., Sasaki Y. // Chem. Lett. 1985. N 8. P. 1231—1234.
- [2] Ягубский Э. Б., Щеголев И. Ф., Лаухин В. Н., Шibaева Р. П., Косноченко Е. Э., Хоменко А. Г., Сущко Ю. В., Зварыкина А. В. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. № 9. С. 387—389.
- [3] Барам Г. О., Буравов Л. И., Дегтярев Л. С., Козлов М. Э., Лаухин В. Н., Лаухина Е. Э., Онищенко В. Г., Походня К. И., Шейнкман М. К., Шibaева Р. П., Ягубский Э. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 6. С. 293—294.
- [4] Bender K., Hennig I., Schweitzer D., Dietz K., Endres H., Keller H. J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. V. 108. N 3/4. P. 359—371.
- [5] Sugano T., Yamada K., Saito G., Kinoshita M. // Sol. St. Comm. 1985. V. 55. N 2. P. 137—141.

- [6] Mizuno M., Tanaka J., Harada I. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. N 13. P. 1789—1794.
- [7] Sugai S., Saito G. // Sol. St. Comm. 1986. V. 58. N 11. P. 759—763.
- [8] Kaplunov M. G., Yagubskii E. B., Rosenberg L. P., Borodko Yu. G. // Phys. St. Sol. (a). 1985. V. 89. N 2. p. 509—516.
- [9] Власова Р. М., Иванова Е. А., Семкин В. Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 2. С. 530—532.
- [10] Kato R., Kobayashi H. // Sol. St. Comm. 1985. V. 55. N 5. P. 387—392.
- [11] Torrance J. B., Scott B. A., Welber B., Kaufman F. B., Seiden P. E. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 2. P. 730—741.
- [12] Козлов М. Э., Походня К. И., Юрченко А. А. // Тез. докл. Междунар. конф. ЭЛОРМА-87. Ташкент, 1987. С. 43—44.

Институт полупроводников АН УССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
4 февраля 1988 г.  
В окончательной редакции  
18 января 1989 г.