

# ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ $k$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X (ГДЕ X = Br, Cl)

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

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

\* Институт химической физики Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия  
(Поступила в Редакцию 10 августа 1995 г.)

Измерены спектры отражения органических сверхпроводников  $k$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X (где X = Br и Cl) в спектральных областях 700–5500 см<sup>-1</sup> и 9000–40000 см<sup>-1</sup> для различных поляризаций при 300 К. Получены спектры оптической проводимости и диэлектрической проницаемости. Проведен их анализ в рамках стандартной теории оптических свойств низкоразмерных органических проводников. Получены параметры электронной подсистемы и константы электронно-колебательного взаимодействия (ЭКВ). Проведено сравнение полученных параметров в ряду родственных органических сверхпроводников  $k$ -фазы с разными  $T_c$ . Показано, что обсуждаемые сверхпроводники с большей  $T_c$  имеют большую константу ЭКВ, что указывает на участие ЭКВ в появлении сверхпроводимости в исследуемых соединениях.

Сверхпроводящие соли на основе молекулы bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF, или ET) семейства  $k$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X (где X = Br, Cl, Cl<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub>) обладают наивысшими среди органических материалов температурами сверхпроводящего перехода  $T_c$  [1–4]. Соли с X = Br [3] и Cl<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub> [4] имеют  $T_c = 11.6$  и  $11.3$  К соответственно при нормальном давлении. Соль с X = Cl [3] не является сверхпроводником при нормальном давлении, но переходит в сверхпроводящее состояние при приложении минимального гидростатического давления  $P = 0.3$  kbar с  $T_c = 12.8$  К.<sup>1</sup> В работах [6,7] были изучены оптические свойства кристаллов с X = Br, Cl в ИК-области. Ранее мы проводили оптические исследования электронной структуры и электронно-колебательного взаимодействия (ЭКВ) сверхпроводника из этого семейства  $k$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub> [8], а также сверхпроводников (ET)<sub>4</sub>Hg<sub>2.89</sub>Br<sub>8</sub> [9] ( $T_c = 4.2$  К [10]) и  $k$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> [9]

<sup>1</sup> Более высокими  $T_c$  обладают соединения на основе углерода C<sub>60</sub> (фуллерены), допированные атомами щелочных металлов ( $T_c = 45$  К [5]).

( $T_c = 10.4 \text{ K}$  [11]) и нашли, что соединения с более высокой  $T_c$  имеют и большую суммарную безразмерную константу ЭКВ  $\lambda$ . В настоящей работе мы представляем аналогичные исследования солей  $k\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$  и  $k\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$  с целью проверки указанной закономерности и высказанного на этом основании предположения об участии ЭКВ в явлении сверхпроводимости в данных соединениях.

## 1. Эксперимент

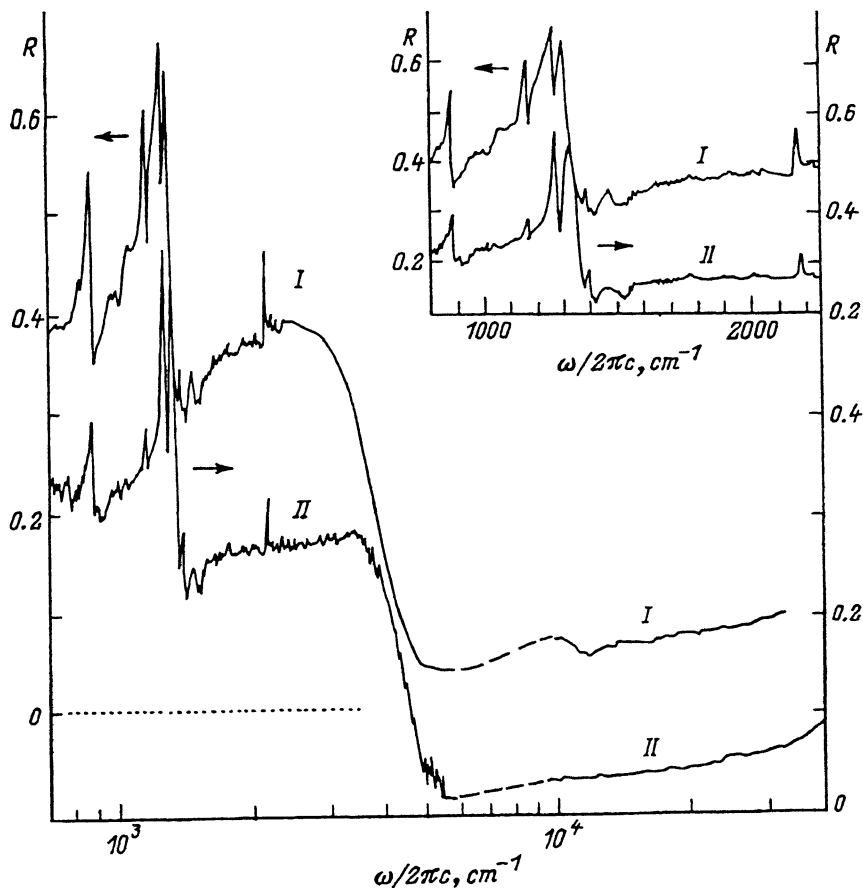
Кристаллическая структура солей  $k\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]X}$  (где  $X = \text{Br, Cl}$ ) изучена в [1-3]. Кристаллы относятся к ромбической сингонии, пространственная группа  $R\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ . Кристаллическая структура состоит из параллельных плоскости  $(ac)$  слоев катион-радикалов ET, чередующихся вдоль оси  $b$  со слоями полимерных анионов  $\text{Cu[N(CN)}_2\text{]X}^-$ . Слои катион-радикалов состоят из димеров  $(\text{ET})_2^+$ , упакованных взаимно перпендикулярно друг другу ( $k$ -фаза). Исследуемые нами монокристаллы представляют собой тонкие, не полностью ограниченные ромбические пластинки с максимальным размером приблизительно  $0.5 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}$ . Кристаллографические оси  $a$  и  $c$  направлены вдоль большой и малой диагоналей ромба соответственно. Ось  $b$  перпендикулярна наиболее развитой плоскости (010).

Поляризованные спектры отражения  $R(\omega)$  при почти нормальном падении света на различные грани кристаллов были измерены в спектральной области  $700\text{--}5500 \text{ cm}^{-1}$  на ИК-Фурье-спектрометре BRUKER IFS-88 с ИК<sup>1</sup>-микроскопом (поляризатор KRS-5, диаметр зонда —  $75 \mu\text{m}$ , разрешение —  $2 \text{ cm}^{-1}$ ) и в области  $9000\text{--}40000 \text{ cm}^{-1}$  на двухлучевом микроспектрорефлектометре разработки ГОИ (поляризатор — призма Глана-Томпсона, диаметр зонда —  $25 \mu\text{m}$ ) при комнатной температуре. Абсолютная величина коэффициента отражения определялась по отношению к алюминиевому зеркалу и к эталонам: Si и кварц. Отражение измерялось от естественно выросших граней кристалла (010) и (101), при этом на каждой грани выбирался наиболее совершенный участок поверхности.

Спектры оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  и вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости получены из спектров отражения по соотношениям Крамерса-Кронига. Экстраполяция  $R(\omega)$  в неизмеренную спектральную область  $5500\text{--}9000 \text{ cm}^{-1}$  была сделана на основании соответствующих экспериментальных спектров ранее изученного нами родственного соединения  $(\text{ET})_4\text{Hg}_{2.89}\text{Vg}_8$  [9,12]. В сторону низких частот использовалась предложенная в [6] экстраполяция вида  $R(\omega) = 1 - a\omega^n$ , где  $n = 1/8$ , поскольку она дает значения  $\sigma$  при низких частотах ( $\omega = 29 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma = 8 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), близкие к значениям проводимости на постоянном токе ( $\sigma_{dc} = 2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  для соли с  $X = \text{Cl}$  [6]). Экстраполяция с  $n = 1/2$  (по Друде) приводит к завышенным значениям  $\sigma$  при низких частотах ( $\omega = 24 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma = 147 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Указанное изменение  $n$  приводит к изменению уровня  $\sigma$  в исследуемой области не более чем на 2%. В сторону высоких частот использовалась стандартная экстраполяция вида  $R(\omega) \sim (\omega_0/\omega)^\alpha$ ,  $\alpha = 2$  для  $\omega < 2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$  и  $\alpha = 4$  для  $\omega > 2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2. Результаты

Спектры отражения монокристаллов  $k\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$  и  $k\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$  от наиболее развитой грани (010) в поляризациях, когда электрический вектор световой волны  $\mathbf{E}$  параллелен кристаллографическим осям  $a$  и  $c$  ( $\mathbf{E} \parallel a$  и  $\mathbf{E} \parallel c$ ), при 300 К, приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Полученные спектры совпадают с соответствующими спектрами этих кристаллов, опубликованными в [6,7]. На рис. 3 приведены спектры отражения монокристалла  $k\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$  от узкой грани (101) в поляризациях  $\mathbf{E} \parallel b$  и  $\mathbf{E} \parallel [101]$ . Из рисунков видно качественное различие анизотропии спектров, измеренных от различных граней кристаллов. Для грани (010) спектры для обеих поляризаций ( $\mathbf{E} \parallel a$  и  $\mathbf{E} \parallel c$ ) близки: кристаллы имеют высокое электронное отражение с интенсивной электроп-колебательной структурой в



**Рис. 1.** Поляризованные спектры отражения монокристалла органического сверхпроводника  $k\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$  от грани (010) в поляризациях  $\mathbf{E} \parallel a$  (I) и  $\mathbf{E} \parallel c$  (II) при комнатной температуре. На вставке — низкочастотная часть спектра. Штриховые линии — экстраполяция  $R$  в неизмеренный участок спектра ( $5500\text{--}9000\text{ cm}^{-1}$ ), сделанная на основании соответствующего экспериментального спектра родственного кристалла  $(\text{ET})_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$  [9].

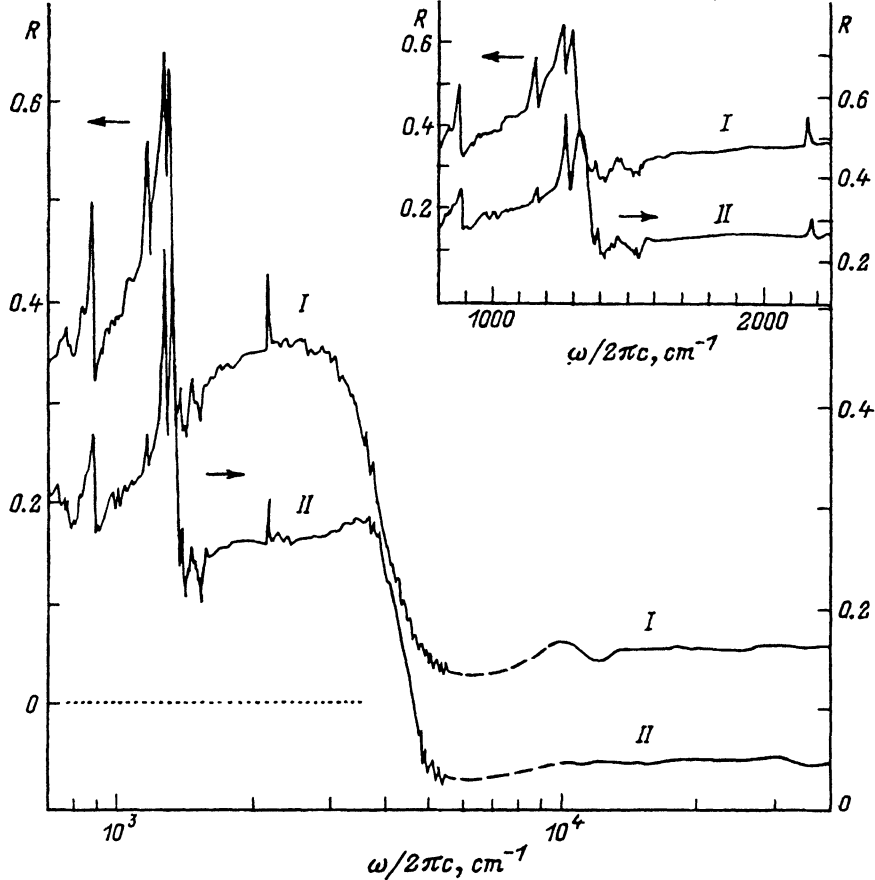


Рис. 2. То же, что на рис. 1 для  $k\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ .

области  $700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , хорошо выраженный плазменный край вблизи  $4500\text{ cm}^{-1}$  и связанный с ним глубокий минимум при  $5500\text{ cm}^{-1}$ , которые, как известно, типичны для проводящих и сверхпроводящих солей ET. В противоположность этому для грани (101) подобный спектр наблюдается только в поляризации  $\mathbf{E} \parallel [101]$ , т.е. когда  $\mathbf{E}$  параллелен плоскости слоев ET. Для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ , когда  $\mathbf{E}$  перпендикулярен этой плоскости, отражение в ИК-области низкое, как у диэлектрика:  $R \approx 0.1$  в области  $700\text{--}5500\text{ cm}^{-1}$ , и практически не зависит от частоты. Полученная оптическая анизотропия в ИК-области, которая наблюдалась нами также для родственных сверхпроводников [8,9,12,13], указывает на двумерный характер электронной системы в этих соединениях.

В высокочастотной области спектра  $R(\omega)$  ( $9000\text{--}40000\text{ cm}^{-1}$ ) наблюдаются широкие полосы, которые наиболее ярко проявляются в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  вблизи  $9800$  и  $20000\text{ cm}^{-1}$ . Молекулярная упаковка слоев ET [3] показывает, что длинная ось молекул ET в слое ориентирована почти параллельно оси  $\mathbf{b}$ . На этом основании указанные полосы следует отнести к электронным внутримолекулярным возбуждениям катионов  $(\text{ET})_2^+$ , поляризованным вдоль длинной оси молекул ET.

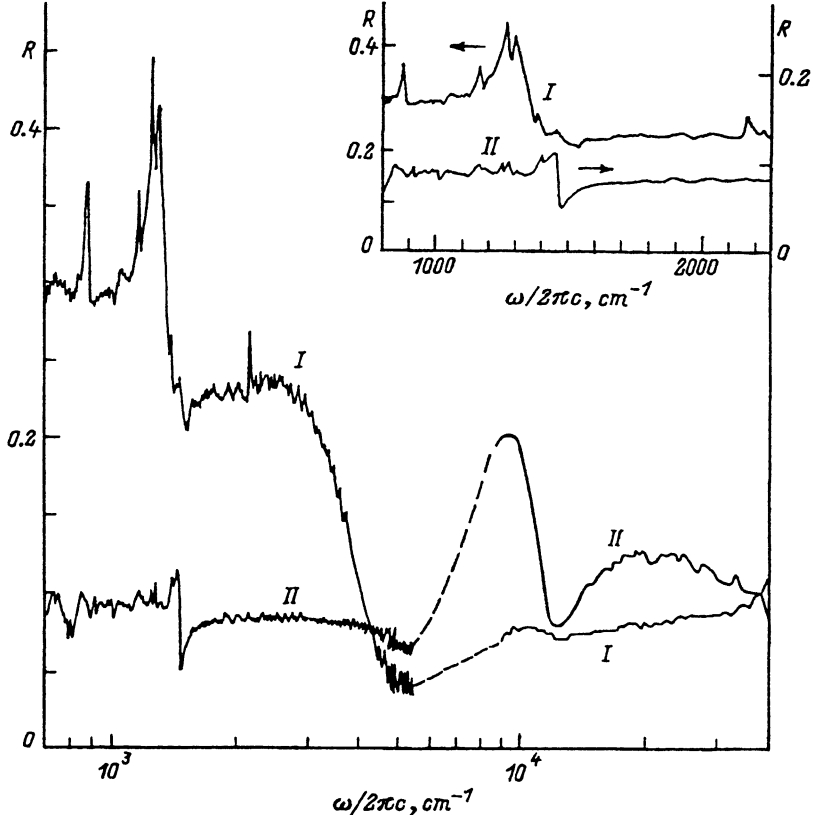


Рис. 3. Поляризованные спектры отражения монокристалла органического сверхпроводника  $k\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  от грани (101) в поляризациях  $E \parallel [101]$  (I) и  $E \parallel b$  (II) при комнатной температуре.

На вставке — низкочастотная часть спектра для  $E \parallel b$  (II). Штриховые линии — экстраполяция  $R$  в неизмеренный участок спектра ( $5500\text{--}9000\text{ cm}^{-1}$ ), сделанная на основании соответствующего экспериментального спектра родственного кристалла  $(\text{ET})_4\text{Hg}_{2.89}\text{Vg}_8$  [9].

Спектры оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  кристаллов  $k\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  и  $k\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  в области  $800\text{--}5500\text{ cm}^{-1}$ , полученные по соотношениям Крамера-Кронига из спектров отражения для  $E \parallel a$  и  $E \parallel c$ , приведены на рис. 4 и 5 соответственно. Видно, что в спектрах наблюдаются широкие максимумы вблизи  $2100\text{ cm}^{-1}$  для  $E \parallel a$  и  $2700\text{ cm}^{-1}$  для  $E \parallel c$ , что существенно отличает их от характерного для металлов простого друдевского спектра. В [6,7] сделано предположение, что указанные максимумы обусловлены междузонными переходами [3], которые накладываются на внутризонные переходы носителей заряда (внутризонные переходы экспериментально наблюдались для солей ET с Br [6] и Cu(NCS) [14,15] в далекой ИК-области при низкой температуре). Интенсивные электронно-колебательные особенности, расположенные ниже  $1500\text{ cm}^{-1}$ , обусловлены взаимодействием электронной системы с полносимметричными внутримолекулярными колебаниями ( $a_g\text{-ВМК}$ ) ET. Обозначение этих особенностей на рис. 4, 5 (цифры 4-10) определяется характером соответствующе-

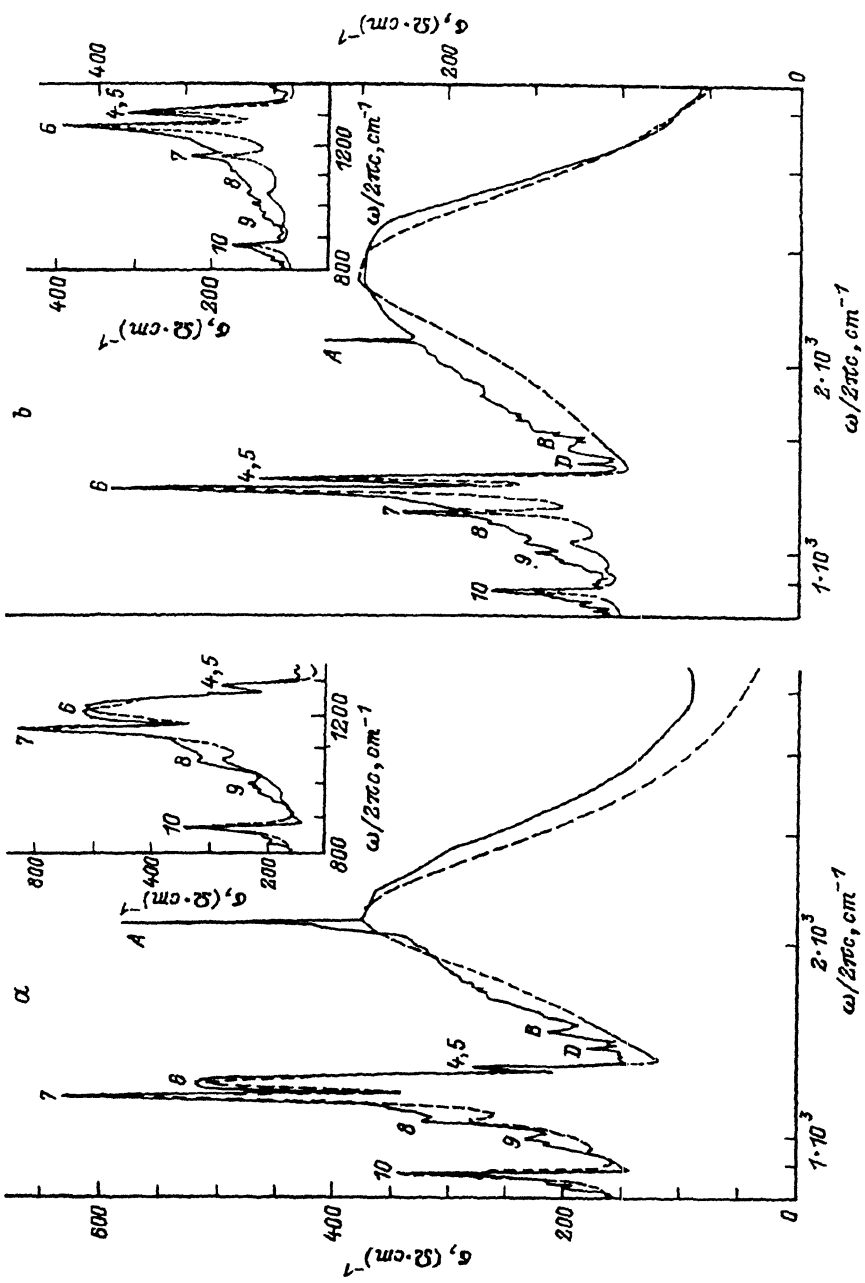


Рис. 4. Спектр оптической проводимости  $k\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  в ИК-области для E || a (a) и E || c (b). Сплошная линия — эксперимент, штриховая — расчет. На вставках — низкочастотные части спектров. Цифрами 4–10 обозначены особенности ЭКВ в соответствии с их отнесением, буквами A–I — полосы оптически активных внутримолекулярных колебаний радикалов ET и групп CN анион-радикала.

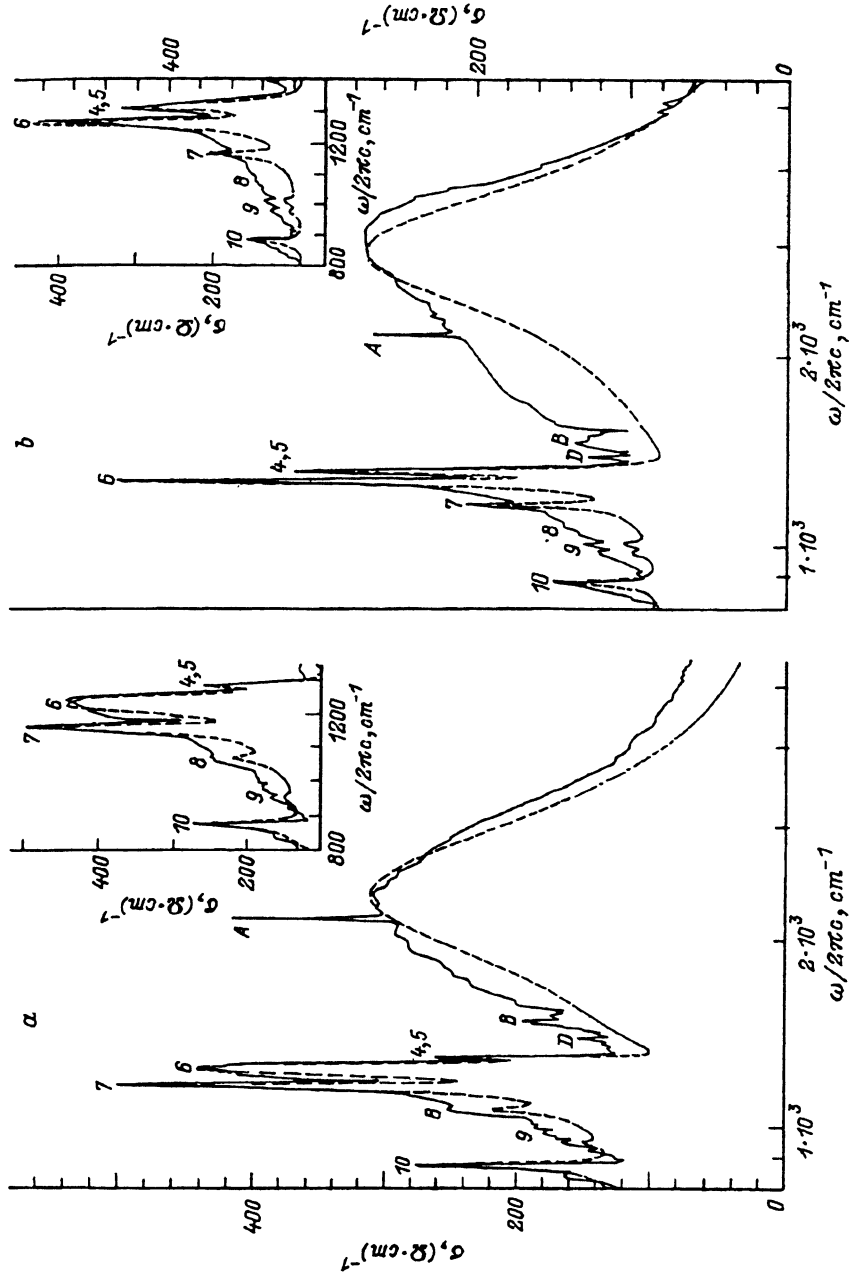


Рис. 5. То же, что на рис. 4, для  $k\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ .  
 Обозначения те же, что на рис. 4.

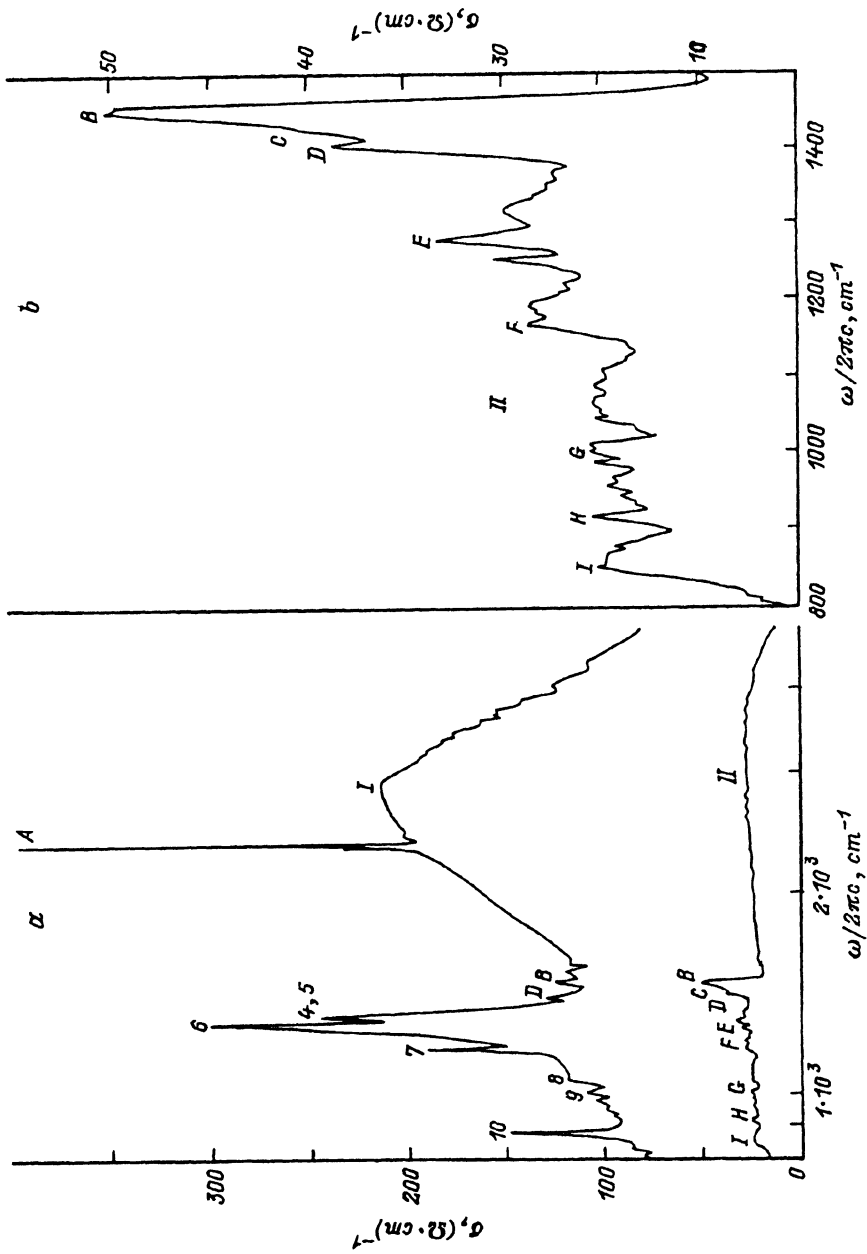


Рис. 6. Спектр оптической проводимости  $k\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  в ИК-области для  $\mathbf{E} \parallel [101]$  (I) и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  (II) (a) и низкочастотная часть спектра для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  (b).  
 Обозначения те же, что на рис. 4.



Идентификация особенностей вибрационной структуры в ИК-спектрах кристаллов  $k-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  и  $k-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 

	$k-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$				$k-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$				Отнесение* [16,17]	
	Положение максимумов в спектрах $\sigma(\omega)$ , $\text{cm}^{-1}$		Исходные частоты $\omega_\alpha$ , $\text{cm}^{-1}$		Положение максимумов в спектрах $\sigma(\omega)$ , $\text{cm}^{-1}$		Исходные частоты $\omega_\alpha$ , $\text{cm}^{-1}$			
	E    a рис. 5	E    c рис. 5	E    b рис. 6	E    a табл. 3.	E    c табл. 3	E    a рис. 4	E    c рис. 4	E    a табл. 4		E    c табл. 4
A	2161	2178				2159	2175			CN
B	1465	1460	1452			1470	1464			$b_{1u}\nu_{27}, b_{1u}\nu_{28}$
C			1426							$b_{1u}\nu_{28}$
D	1384	1390	1406			1382	1391		1345	$b_{2u}\nu_{45}$
4,5	1289	1309		1297	1338	1282	1311	1295		$a_g\nu_4, a_g\nu_5$
E			1277							$b_{1u}\nu_{29}$
6	1245	1268		1263	1276	1234	1270	1263	1279	$a_g\nu_6$
6	1237			1235				1240		
F			1167							$b_{2u}\nu_{21}$
7	1158	1164		1167	1169	1160	1165	1166	1169	$a_g\nu_7$
8	1064	1043		1070	1043	1070	1047	1070	1047	$a_g\nu_8$
G			1009							$b_{1u}\nu_{30}$
9	998	969		955	950	987	984	952	976	$a_g\nu_9$
H			916							$b_{2u}\nu_{48}$
10	873	875		876	876	873	880	877	882	$a_g\nu_{10}$
I			866							$b_{2u}\nu_{50}$

\* Характер  $a_g$ -ВМК:  $\nu_1, \nu_2$  — валентные колебания C-H,  $\nu_3, \nu_4$  — валентные колебания C=C,  $\nu_5$  — деформационные колебания H-C-H,  $\nu_6, \nu_7$  — деформационные колебания C-C-H,  $\nu_8, \nu_9$  — валентные колебания C-C, деформационные колебания C-C-H,  $\nu_{10}$  — валентные колебания C-S [16].

го  $a_g$ -ВМК  $\nu_4 - \nu_{10}$ . Сопоставление указанных электронных колебательных полос в спектрах исследуемых кристаллов, проведенное на основании данных [16,17] и выводов, сделанных нами в [8], представлено в табл. 1.

Спектры оптической проводимости  $k$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br для поляризаций  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  (внеплоскостная поляризация) и  $\mathbf{E} \parallel [101]$  (плоскостная поляризация) в области 800–5000 см<sup>-1</sup>, представленные на рис. 6, подтверждают квазидвумерный характер электронной системы в кристаллах. Кроме указанных выше интенсивных полос ЭКВ в спектрах наблюдаются более слабые узкие полосы оптически активных внутримолекулярных колебаний катион-радикалов ET и групп CN анион-радикалов, которые обозначены на рис. 4–6 буквами (A–I). Отнесение этих полос также приведено в табл. 1.

### 3. Обсуждение результатов

Для анализа представленных спектров и определения параметров квазидвумерной электронной системы и констант ЭКВ мы, как и ранее в [8,9,18], использовали стандартную теорию оптических свойств низкоразмерных органических проводников [19,20].

Согласно этой теории, комплексная проводимость  $\sigma(\omega)$  вдоль главного направления выражается уравнением

$$\sigma(\omega) = \left( \omega_p^2 / 4\pi i \omega \right) \left\{ f \left( (\omega + i\Gamma_e) / 2\Delta \right) - f(0) - (\omega / 2\Delta)^2 \times \right. \\ \left. \times \left[ f \left( (\omega + i\Gamma_e) / 2\Delta \right) \right]^2 \lambda D_\phi(\omega / 2\Delta) \right\}, \quad (1)$$

где

$$1/D_\phi = 1/D_0 + 1 - V/\Delta + \lambda(\omega/2\Delta)^2 f \left( (\omega + i\Gamma_e) / 2\Delta \right), \quad (2)$$

$$D_0 = - \sum_{\alpha} (\lambda_{\alpha} / \lambda) \left\{ \omega_{\alpha}^2 / (\omega_{\alpha}^2 - \omega^2 - i\omega g_{\alpha}) \right\}, \quad (3)$$

$$\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m, \quad \lambda_{\alpha} = N(0) g_{\alpha}^2 / \omega_{\alpha}, \quad (4)$$

$$f \left( (\omega + i\Gamma_e) / 2\Delta \right) = \left\{ \pi + \ln \left[ (1 - S) / (1 + S) \right] \right\} \left[ 2S \left( (\omega + i\Gamma_e) / 2\Delta \right)^2 \right]^{-1}, \quad (5)$$

$$S = \left[ 1 - \left( (\omega + i\Gamma_e) / 2\Delta \right)^{-2} \right]^{1/2}, \quad f(0) = 1.$$

Здесь  $2\Delta$  обозначает энергетический зазор в электронном спектре,  $2V$  — исходный энергетический зазор в (гипотетическом) отсутствии ЭКВ ( $V < \Delta$ ),  $\omega_p$  — плазменная частота невзаимодействующих электронов,  $\omega_{\alpha}$  и  $g_{\alpha}$  — исходные частоты и естественные ширины  $a_g$ -колебаний,  $\lambda_{\alpha}$  — безразмерная константа ЭКВ, условно характеризующая силу связи электронов с  $a_g$ -колебанием,  $\lambda = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}$  есть суммарная безразмерная константа взаимодействия,  $N(0)$  обозначает плотность состояний (на молекулу) на уровне Ферми исходной невзаимодействующей системы электронов. Параметр электронного затухания  $\Gamma_e$  был введен согласно [21].

Параметры электронной структуры

Соединение		$\omega_p$ , см <sup>-1</sup>	$\Gamma_e$ , см <sup>-1</sup>	$2\Delta$ , см <sup>-1</sup>	$\epsilon_\infty$	$V/\Delta$	$\lambda$	$\Omega_p$ , см <sup>-1</sup> (по правилу сумм (6))
$k$ -(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Br	E  a	6400	550	2050	3.4	0.98	0.26	6800
	E  c	6100	830	2650	2.8	0.90	0.21	6000
$k$ -(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Cl	E  a	6070	620	2170	3.4	0.98	0.26	6400
	E  c	6030	700	2750	2.9	0.92	0.21	6300

Первые два члена в (1) описывают обычный одноэлектронный переход через полупроводниковый зазор  $2\Delta$ , третий член описывает дополнительную оптическую активность, обусловленную смешанными электронно-колебательными состояниями.

Для более точной подгонки теоретических и экспериментальных спектров  $\sigma(\omega)$  и определения обозначенных выше параметров теории мы использовали специальное преобразование функции  $\sigma(\omega)$  и соответствующее ему представление экспериментальных спектров диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1(\omega)$  и  $\epsilon_2(\omega)$ , подробно описанное нами ранее в [8,9,18].

Полученные в результате подгонки теоретические спектры  $\sigma(\omega)$  для E || a и E || c приведены на рис. 4 и 5 для  $k$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br и  $k$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl соответственно.

Наблюдаемое хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими спектрами  $\sigma(\omega)$  указывает на то, что, во-первых, используемая теоретическая модель имеет реальный физический смысл для исследуемых сверхпроводников и параметры теории имеют соответствующее им физическое значение; во-вторых, внутрizonные переходы носителей заряда в исследуемой спектральной области практически не проявляются в спектрах при комнатной температуре.

1) П а р а м е т р ы э л е к т р о н н о й с т р у к т у р ы. Определенные в результате подгонки параметры электронной системы ( $\omega_p$ ,  $\Delta$ ,  $V/\Delta$ ,  $\Gamma_e$ ) и суммарные константы ЭКВ  $\lambda$  для  $k$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br и  $k$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl приведены в табл. 2. Дополнительно в этой таблице представлены значения плазменной частоты  $\Omega_p$ , вычисленной на основании правила сумм [22]

$$\int_0^{\omega_0} \omega \epsilon_2(\omega) d\omega = \pi \Omega_p^2 / 2. \quad (6)$$

Следует подчеркнуть, что соответствующие значения плазменной частоты, найденные из подгонки теоретических и экспериментальных спектров  $\sigma(\omega)$  и на основании правила сумм, весьма близки (различие не более 6%), что подтверждает хорошее теоретическое описание спектров.

Сравнение представленных в табл. 2 соответствующих параметров позволяет сделать следующие заключения: 1) анизотропия электронной системы в плоскости слоев ET для соли с X = Cl меньше, чем для

Значения  $T_c$  и  $\lambda$  некоторых органических сверхпроводников

Соединение	$T_c$ , К	$\lambda$	$T_c(K)/4.3K$ (эксперимент по столбцу 2)	$T_c(K)/4.3K$ (расчет, см. текст)
1	2	3	4	5
$(ET)_4Hg_{2.89}Br_8$	4.3 [10]	0.20 [9]	1	1
$k-(ET)_2Cu(NCS)_2$	10.4 [11]	0.25 [9]	2.5	2.7
$k-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl_{0.5}Br_{0.5}$	11.3 [4]	0.26 [8]	2.7	3.2
$k-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$	11.6	0.26	2.7	3.2
$k-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$	12.8	0.26	2.7	3.2

соли с  $X = Br$ , что фактически совпадает с данными [7]; 2) параметр  $2\Delta$ , характеризующий энергетический зазор в электронном спектре в направлениях  $a$  и  $c$ , находится в хорошем соответствии с величинами энергетического зазора для этих направлений, полученными в результате расчетов электронной зонной структуры  $k-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$  [3,7]; 3) в табл. 3 мы приводим суммарную константу ЭКВ  $\lambda$  для ряда родственных органических сверхпроводников  $k$ -фазы, в котором  $T_c$  увеличивается как 1:2.5:2.7. Видно, что сверхпроводники с большей  $T_c$  имеют и большую константу ЭКВ  $\lambda$ , при этом, как следует из данных табл. 3, отношение  $T_c$ , вычисленное по известной формуле Бардина-Купера-Шриффера для  $T_c$  ( $k_B T_c \cong 1.13 h \omega_D \exp(-1/\lambda)$ ) с использованием представленных в этой таблице значений  $\lambda$ , оказывается близким к вышеприведенному отношению. Этот результат можно рассматривать как определенное экспериментальное подтверждение участия ЭКВ в появлении сверхпроводимости в данных соединениях.

Из приведенных в работе [6] спектров  $\sigma(\omega)$  соли с  $X = Br$  при 10 К видно, что при понижении температуры обсуждаемые электронно-колебательные особенности сохраняются в спектрах и не уменьшают своей интенсивности.

Таблица 4

Параметры ЭКВ для  $k-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ 

$\alpha$	E    a ( $E_{max}$ )			E    c ( $E_{min}$ )		
	$\omega_\alpha$ , $cm^{-1}$	$\gamma_\alpha$ , $cm^{-1}$	$\lambda_\alpha$	$\omega_\alpha$ , $cm^{-1}$	$\gamma_\alpha$ , $cm^{-1}$	$\lambda_\alpha$
4,5	1297	22	0.030	1338	24	0.049
6	1263	20	0.026	1276	20	0.020
6	1235	66	0.054			
7	1167	21	0.017	1168	20	0.007
8	1070	20	0.004	1043	20	0.003
9	955	20	0.001	950	20	0.001
10	876	20	0.025	882	20	0.012

Параметры ЭКВ для  $k$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl

$\alpha$	E    a ( $E_{max}$ )			E    c ( $E_{min}$ )		
	$\omega_\alpha$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma_\alpha$ , см <sup>-1</sup>	$\lambda_\alpha$	$\omega_\alpha$ , см <sup>-1</sup>	$\gamma_\alpha$ , см <sup>-1</sup>	$\lambda_\alpha$
4,5	1295	20	0.033	1345	40	0.085
6	1263	20	0.029	1279	18	0.019
6	1240	60	0.039			
7	1166	18	0.018	1169	20	0.008
8	1070	20	0.004	1047	20	0.003
9	952	20	0.002	976	20	0.002
10	877	20	0.025	882	20	0.015

2) П а р а м е т р ы Э К В. Параметры ЭКВ ( $\omega_\alpha$ ,  $g_\alpha$ ,  $\lambda_\alpha$ ) для  $k$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br и  $k$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl приведены в табл. 4 и 5 соответственно.

Как видно из этих таблиц, соответствующие параметры ЭКВ для обеих солей близки. Ниболее сильное взаимодействие с электронами проявляют  $a_g$ -ВМК  $\nu_4$ – $\nu_7$  и  $\nu_{10}$ .

Все найденные частоты  $\omega_\alpha$  в солях с Br и Cl, так же как и в родственных солях с Cl<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub> и Cu(NCS) с близкими  $T_c$ , практически одинаковы, но для обеих поляризаций лежат ниже на  $\approx 30$  см<sup>-1</sup>, чем у сверхпроводника (ET)<sub>4</sub>Hg<sub>2.89</sub>Br<sub>8</sub> с меньшей  $T_c$ . Следовательно, относительное смягчение  $a_g$ -мод способствует, по-видимому, более высоким значениям  $T_c$ .

Таким образом, в настоящей работе изучены оптические свойства двух органических сверхпроводников  $k$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X (X = Br, Cl) при комнатной температуре. Измерены поляризованные спектры отражения в спектральных областях 700–5500 см<sup>-1</sup> и 9000–40000 см<sup>-1</sup>. По соотношениям Крамерса–Кронига получены спектры оптической проводимости и диэлектрической проницаемости и проведен их детальный анализ в рамках стандартной теории оптических свойств низкоразмерных органических проводников. Определены параметры электронной системы и константы ЭКВ. Проведено их сравнение в ряду родственных органических сверхпроводников  $k$ -фазы с различными  $T_c$ . Показано, что сверхпроводники с большей  $T_c$  имеют и бóльшую суммарную константу  $\lambda$ , и отношение  $T_c$  в рассматриваемом ряду соединений, вычисленное по формуле БКШ с использованием полученных значений  $\lambda$ , согласуется с фактическим. На этом основании сделан вывод об участии ЭКВ в появлении сверхпроводимости в данных соединениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной научно-технической программы по проблеме ВТСП в рамках проектов № 94055 и № 93030.

- [1] Kini A.M., Geiser U., Wang H.H., Carlson K.D., Williams J.D., Kwok W.K., Vandervoort K.G., Thompson J.E., Stupka D., Jung D., Whangbo M.-H. *Inorg. Chem.* **29**, 2555 (1990).
- [2] 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 Grouch A.V., Kwok W.K., Schirber J.E., Overmyer D.L., Jung D., Whangbo M.-H. *Inorg. Chem.* **29**, 3272 (1990).
- [3] 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* **174**, 475 (1991).
- [4] Kushch N.D., Buravov L.I., Khomenko A.G., Yagubskii E.B., Rozenberg L.P., Shibaeva R.P. *Synth. Met.* **53**, 155 (1993).
- [5] Igbal Z., Baughman R.H., Ramakrishna B.L., Khare S., Murphy N.S., Bornemann H.J., Morris D.E. *Science* **259**, 6319, 600 (1991).
- [6] Eldridge J.E., Kornelsen K., Wang H.H., Williams J.M., Strieby Grouch A.V., Watkins D.M. *Solid State Commun.* **79**, 7, 583 (1991).
- [7] Kornelsen K., Eldridge J.E., Wang H.H., Charlier H.A., Williams J.M. *Solid State Commun.* **81**, 4, 343 (1992).
- [8] Drozdova O.O., Semkin V.N., Vlasova R.M., Kushch N.D., Yagubskii E.B. *Synth. Met.* **64**, 1, 17 (1994).
- [9] Vlasova R.M., Prieв S.Ya., Semkin V.N., Lyubovskaya R.N., Zhilyaeva E.I., Yagubskii E.B., Yartsev V.M. *Synth. Met.* **48**, 129 (1992).
- [10] Любовская Р.Н., Жилева Е.И., Зварыкина А.В., Лаухин В.Н., Любровский Р.Б., Песоцкий С.И. Письма в ЖЭТФ **45**, 416 (1987).
- [11] Urayama H., Yamochi H., Saito G., Nozawa K., Sugano T., Kinoshita M., Sato S., Oshima K., Kawamoto A., Tanaka J. *Chem. Lett.* **55** (1988).
- [12] Власова Р.М., Любовская Р.Н., Жилева Е.И., Приев С.Я., Семкин В.Н. ФТТ **32**, 10, 3024 (1990).
- [13] Власова Р.М., Дроздова О.О., Семкин В.Н., Куш Н.Д., Ягубский Э.Б. ФТТ **35**, 3, 795 (1993).
- [14] Kornelsen K., Eldridge J., Wang H.H., Williams J.M. *Solid State Commun.* **74**, 501 (1990).
- [15] Kornelsen K., Eldridge J.E., Wang H.H., Williams J.M. *Phys. Rev.* **B44**, 5235 (1991).
- [16] Meneghetti M., Bozio R., Pecile C. *J. Phys. (Paris)* **47**, 1377 (1986).
- [17] Kozlov M.E., Pokhodnia K.I., Yurchenko A.A. *Spectrochim. Acta* **45A**, 437 (1989).
- [18] Власова Р.М., Дроздова О.О., Любовская Р.Н., Семкин В.Н. ФТТ **37**, 3, 703 (1995).
- [19] Rice M.J. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1, 36 (1976).
- [20] Rice M.J., Pietronero L., Bruesch P. *Solid State Commun.* **21**, 8, 757 (1977).
- [21] Fenton E.W., Psaltakis G.C. *Solid State Commun.* **47**, 10, 767 (1983).
- [22] Оптические свойства полупроводников  $A^{III}B^V$  / Под ред. Р. Уиллардсона и А. Бира М. (1970).