

УДК 537.311.31.32

© 1990

ПОЛЯРИЗОВАННЫЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ НОВОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СВЕРХПРОВОДНИКА (BEDT—TTF)₄Hg_{2.89}Br₈

Р. М. Власова, Р. Н. Любовская, Е. И. Жильева,
 С. Я. Приев, В. Н. Семкин

Изучены поляризованные спектры отражения $R(\omega)$ монокристалла нового органического сверхпроводника (BEDT—TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ ($T_k=4.3$ К) в спектральном интервале $650-40\,000\text{ см}^{-1}$ ($0.08-4.96\text{ эВ}$) в поляризациях, когда электрический вектор световой волны E параллелен кристаллографическим осям a , b , c и направлению $[110]$. Получено оптическое подтверждение квазидвумерного характера электронной структуры кристаллов. Показано, что в случаях, когда E параллелен плоскости слоев молекул BEDT—TTF ($E \parallel a$, $\parallel b$, $\parallel [110]$), спектры отражения в ИК области определяются проводящей электронной системой, которая имеет большую оптическую релаксацию и проявляет сильное электронно-колебательное взаимодействие. В случае, когда E перпендикулярен плоскости слоев BEDT—TTF ($E \parallel c$), отражение света проводящей электронной системой отсутствует, коэффициент отражения имеет типичные для диэлектрика низкие значения, мало зависящие от частоты. Определены друдевские параметры квазидвумерной электронной системы и интегралы переноса в направлениях осей a и b . Обсуждено отличие $R(\omega)$ от соответствующих друдевских зависимостей, идентифицированы особенности электронно-колебательной структуры в спектрах.

В работах [1-3] сообщается о синтезе и свойствах нового органического сверхпроводника при нормальном давлении (BEDT—TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ с $T_k=4.3$ К. Подобно ранее изученным органическим сверхпроводникам на основе молекулы¹ BEDT—TTF его кристаллическая структура состоит из двумерных слоев катион-радикалов² ET⁺₁(плоскости (001)), разделенных в направлении оси c слоями неорганических анионов. В отличие от органических сверхпроводников при нормальном давлении состава ET₂X, где $X=I_3^-$, IBr_2^- , AuI_2^- ($T_k=1.4, 2.8, 5$ К соответственно [4-7]), особенностью нового сверхпроводника является то, что его кристаллическая структура состоит из двух несоизмеримых моноклинных подрешеток (I: $a=11.219$ (3), $b=8.706$ (2), $c=37.105$ (7) Å, $\beta=90.97$ (4)°, пр. гр. $I\ 2/c$; II: $a=3.877$ (1), $b=8.706$ (2), $c=37.141$ (7) Å, $\beta=87.30$ (4)°, пр. гр. $I\ 2$ [2]), неорганические анионы Hg_{2.89}Br₈²⁻ имеют не линейное, а объемное строение. Аналогичными структурными особенностями обладает ET₄Hg₃Cl₈ — сверхпроводник при давлении 12 кбар с $T_k=1.8$ К [8].

Проводящие и сверхпроводящие свойства кристаллов ET₄Hg_{2.89}Br₈ достаточно хорошо изучены [2]. Большое различие электропроводности вдоль и поперек слоев ET, большая анизотропия и положительная кривизна температурных зависимостей верхних критических полей, значения корреляционных длин Гинзбурга—Ландау — все это позволило охарактеризовать данное соединение как двумерный сверхпроводник. В то же время сведения об анизотропии оптических свойств ET₄Hg_{2.89}Br₈ отсутствуют, так как они изучались только в неполяризованном свете [9], что связано с трудностью выполнения поляризационных измерений на кристаллах очень малых размеров.

¹ BEDT—TTF — бис(этилендитиоло)тетрагидрофульвален; в дальнейшем нами будет использовано принятое сокращение ET.

² Формально каждая молекула ET несет на себе заряд $+0.5e$.

В данной работе проведены измерения в поляризованных спектрах отражения монокристаллов $\text{ET}_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ в спектральной области 650—40 000 cm^{-1} (0.08—4.96 эВ) с использованием микроскопной техники.

Монокристаллы имеют форму правильных, хорошо ограненных ромбических пластинок с диагоналями ромба ~ 0.5 и 0.3 мм и толщиной ~ 0.05 мм.

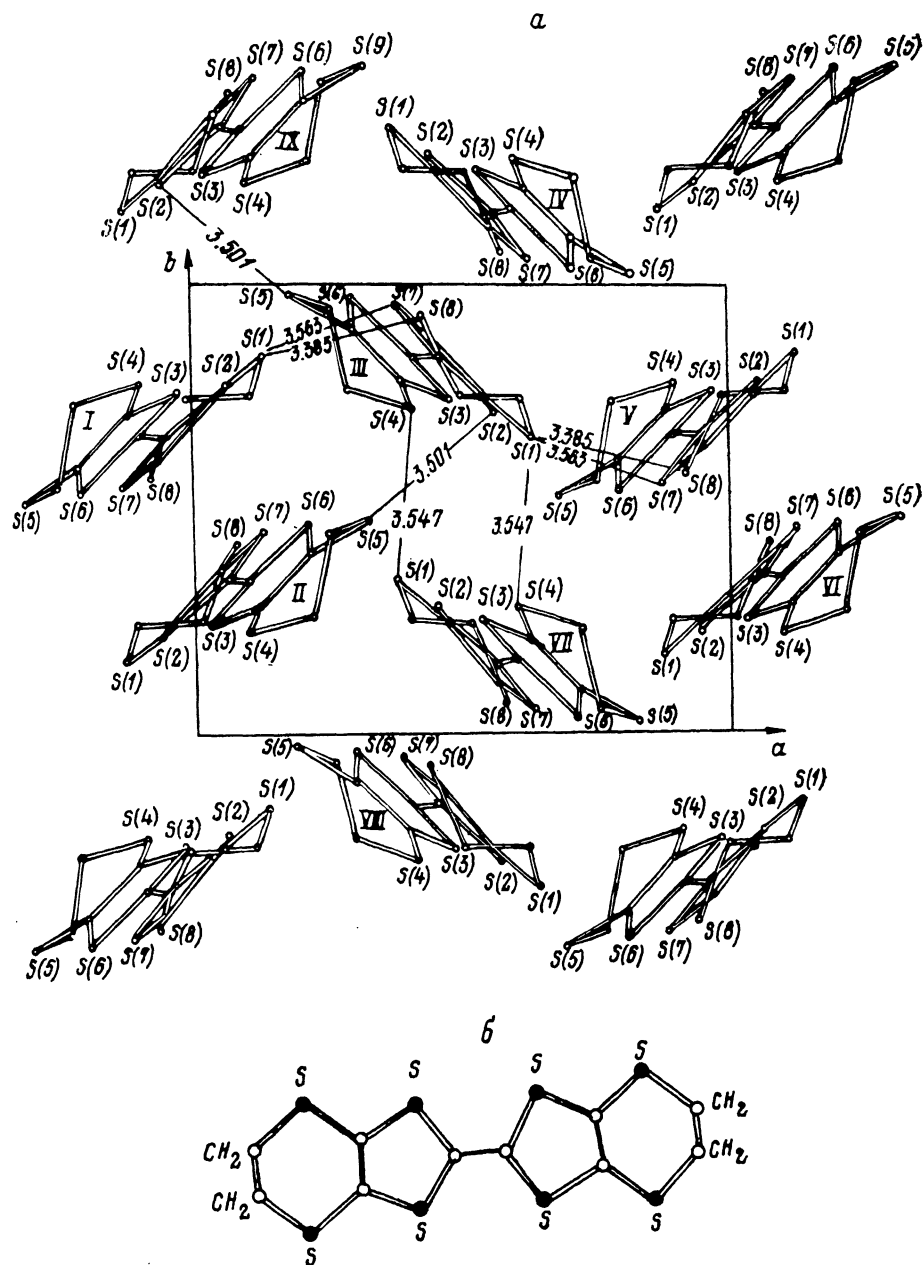


Рис. 1. Проекция структуры кристалла $\text{ET}_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ на плоскость (001) (а), структурная формула молекулы ET (б).

Кристаллографические оси a и b направлены вдоль большой и малой диагоналей ромба соответственно, ось c почти перпендикулярна плоскости (001) . Проекция структуры слоя ET на плоскость (001) , необходимая для дальнейшей интерпретации результатов измерений, приведена на рис. 1. Видно, что катион-радикалы ET упакованы парами, так что каждая пара ET_2 составляет с соседней такой же парой угол 82.9° . Межплоскостные расстояния между молекулами ET (3.696 Å) и $S \dots S$ расстояния

(3.788—3.884) в паре не укорочены. Имеется 8 укороченных $S \dots S$ контактов (3.385—3.662 Å) между молекулами ET из соседних пар.

Спектры отражения $R(\omega)$ измерялись при нормальном падении света на наиболее развитую (001) и узкую боковую (110) грани кристалла с использованием ИК Фурье-спектрометра IFS-113V, оборудованного инфракрасным микроскопом (спектральная область 650—4800 см^{-1}), и микро-спектрорефлектометров, обеспечивающих спектральную область 4800—40 000 см^{-1} , с поляризаторами KRS-5 и призмы Глана—Томпсона. Диаметр светового зонда 74—25 мкм, абсолютное значение коэффициента отражения определялось по отношению к алюминиевому зеркалу и SiC.

Соответствующие спектры отражения в поляризациях $E \parallel a$, $E \parallel b$ (от грани (001)), $E \parallel [110]$ и $E \parallel c$ (от грани (110)) представлены на рис. 2, а, б. Видно, что наблюдается качественное различие анизотропии спектров,

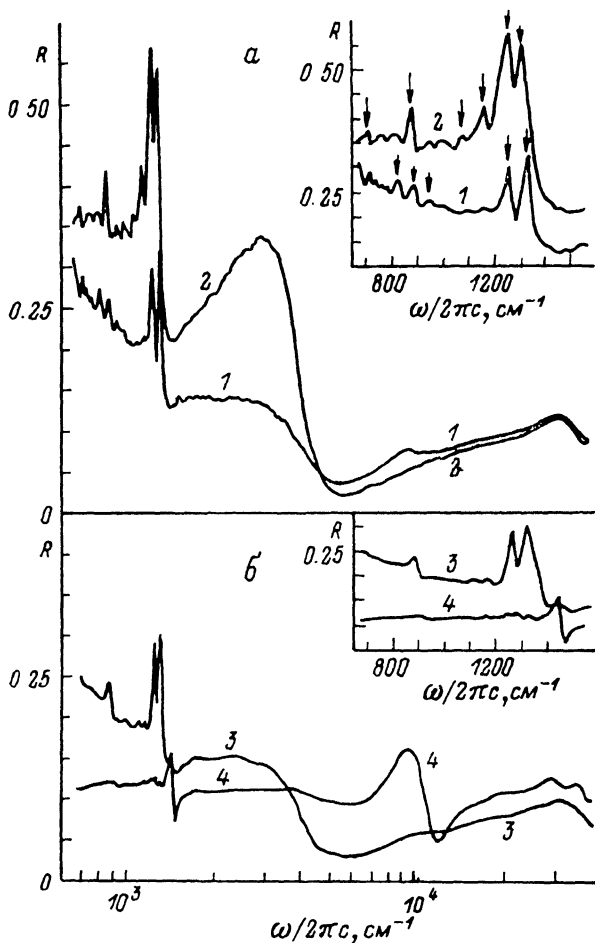


Рис. 2. Спектры отражения кристалла $\text{ET}_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ от граней (001) (а) в поляризациях $E \parallel a$ (1) и $E \parallel b$ (2) и (110) (б) в поляризациях $E \parallel [110]$ (3) и $E \parallel c$ (4). $T=300 \text{ К}$.

На вставках — соответствующие спектры в интервале 650—1550 см^{-1} , стрелками указаны обсуждаемые особенности электронно-колебательной структуры.

полученных на разных гранях. Для грани (001) в обеих поляризациях ($E \parallel a$, $E \parallel b$) наблюдается типичное для проводящих и сверхпроводящих кристаллов на основе ET достаточно большое отражение в ИК области с интенсивной колебательной структурой в интервале 1150—1400 см^{-1} и характерным плазменным краем вблизи 4000 см^{-1} , обусловленное проводящей электронной системой с большим затуханием и сильным электронно-колебательным взаимодействием (см., например, [9, 10–16]). В противоположность этому для грани (110) указанные особенности $R(\omega)$ наблю-

даются только в поляризации $E \parallel [110]$, в поляризации $E \parallel c$ спектр имеет совсем другой характер: во всей исследованной ИК области R имеет типичные для диэлектрика низкие значения (~ 0.12), мало зависящие от частоты. Узкая полоса наблюдается при 1444 см^{-1} , она может быть отнесена к деформационным колебаниям CH_2 -групп молекулы ET ($B_{1u} \nu_{28}$, 1420 см^{-1} [17]). Подобный вид спектра в поляризации, когда E перпендикулярен слоям ET , наблюдался также для сверхпроводника $k\text{-ET}_2\text{Cu}(\text{SCN})_2$ ($T_k = 10.4 \text{ К}$) в [18]. Из приведенных данных следует, что отражение света проводящей электронной системой в кристаллах $\text{ET}_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ имеет место в том случае, когда E параллелен плоскости (001), и отсутствует, когда E перпендикулярен этой плоскости, что соответствует сильной двумерной анизотропии проводящих и сверхпроводящих свойств этого органического сверхпроводника.

Для характеристики такой квазидвумерной электронной системы была сделана оценка ее ключевых параметров в направлениях осей a и b путем анализа края плазменного отражения по модели Друде и соответствующих интегралов переноса в приближении, описанном в [12]. Приведенные в таб-

Параметры электронной системы, полученные путем анализа края плазменного отражения по модели Друде.
 $\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m^* \epsilon_\infty$, $n = 1.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$

Поляризация	$\omega_p/2\pi c$, см^{-1}	ϵ_∞	$\gamma/2\pi c$, см^{-1}	m^*/m_0	$4t$, эВ
$E \parallel a$	4520	2.7	5400	1.8	0.63
$E \parallel b$	4330	3.3	1690	1.6	0.50

лице результаты оценки показывают, что друдевские параметры и интегралы переноса в проводящей плоскости почти изотропны так же, как это имеет место у близкого по структуре сверхпроводника $\text{ET}_2\text{Cu}(\text{SCN})_2$ [16]. Исключение представляет показатель затухания γ , который заметно анизотропен $\gamma_a/\gamma_b = 3.2$. Следует отметить, что наибольшее значение γ наблюдается в направлении той оси (оси a), вдоль которой имеет место несовпадение периодов идентичности двух несоизмеримых подрешеток структуры.

Из рис. 2 видно, что при $\omega < 3000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается существенное отличие экспериментальных спектров отражения от соответствующих друдевских зависимостей $R(\omega)$. Это отличие может быть обусловлено, во-первых, структурным фактором — парной упаковкой молекул ET в слое. Как предполагается в [19], парная (димерная) упаковка приводит к расщеплению зоны проводимости и, следовательно, к появлению дополнительного электронного перехода между расщепленными подзонами, который обуславливает максимум в спектрах отражения димеризованных кристаллов в области $2500\text{—}3000 \text{ см}^{-1}$. Во-вторых, это отличие вызвано электронно-колебательным и электрон-электронным взаимодействиями. Наиболее интенсивные особенности электронно-колебательной структуры в спектрах отражения наблюдаются на частотах (см. вставки к рис. 2) $1303, 1265, 1168, 877 \text{ см}^{-1}$ для $E \parallel b$ и $1336, 1267, 883, 823 \text{ см}^{-1}$ для $E \parallel a$. Наиболее вероятно, что эти особенности обусловлены взаимодействием квазидвумерной электронной системы со следующими полносимметричными внутримолекулярными колебаниями ET : валентными колебаниями центральной $\text{C}=\text{C}$ связи ($a_g \nu_4$, 1494 см^{-1}), деформационными колебаниями $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ ($a_g \nu_5$, 1445 см^{-1}), $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ ($a_g \nu_6$, 1281 см^{-1} ; $a_g \nu_7$, 1147 см^{-1}) связей и валентными колебаниями $\text{C}-\text{S}$ ($a_g \nu_{10}$, 876 см^{-1}) связей [13, 17]. Заметны также слабые максимумы на частотах $1076, 700 \text{ см}^{-1}$ для $E \parallel b$ ($a_g \nu_8$, 1023 см^{-1} ; $a_g \nu_{11}$, 656 см^{-1}) и 950 см^{-1} для $E \parallel a$ ($a_g \nu_9$, 917 см^{-1}). Полоса при 823 см^{-1} , наиболее заметная для $E \parallel a$, нами не была идентифицирована, так как она не соответствует ни одному из a_g -колебаний ET и не может быть от-

несена также к близко расположенному оптическому колебанию ν_{32} , 773 см^{-1} [17], поскольку она отсутствует в спектре $R(\omega)$ для $E \parallel c$. В высокочастотной части спектров $\omega > \omega_p$ ($8000-40\,000 \text{ см}^{-1}$) в поляризациях $E \parallel a$, $E \parallel b$ (грань (001)) и $E \parallel [110]$ (грань (110)) наблюдается низкий друдевский фон отражения, на который накладываются широкие полосы в области $20\,000$ (плечо) и $30\,000 \text{ см}^{-1}$, которые следует отнести к внутримолекулярным электронным переходам в катион-радикалах ET^+ . Такое отнесение подтверждается тем, что указанные полосы наиболее интенсивны в поляризации $E \parallel c$ (грань (110)), так как вдоль оси c ориентирована преимущественно длинная ось молекулы ET [2]. Следует отметить также, что полосе при $30\,000 \text{ см}^{-1}$ в поляризации $E \parallel c$ соответствует дублет с максимумами при $29\,100$ и $36\,290 \text{ см}^{-1}$. В этой поляризации наблюдается также интенсивная полоса при 9680 см^{-1} , которая, как было показано для ряда кристаллов на основе ET в [20] и для $\theta\text{-}ET_2I_3$ в [21], соответствует внутримолекулярному переходу в ET^+ , поляризованному вдоль его длинной оси. Полосы в видимой области спектра, относящиеся к внутримолекулярным электронным возбуждениям ET^+ , наблюдались также для кристаллов $ET_2Cu(SCN)_2$ в [16].

Список литературы

- [1] Любовская Р. Н., Жилыева Е. И., Зварыкина А. В., Лаухин В. Н., Любовский Р. Б., Песочный С. И. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 9. С. 416—418.
- [2] Любовская Р. Н., Жилыева Е. И., Песочный С. И., Любовский Р. Б., Атовмян Л. О., Дьяченко О. А., Тахиров Т. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 4. С. 149—152.
- [3] Aldoshina M. Z., Goldenberg L. M., Zhilyaeva E. I., Lyubovskaya R. N. e. a. // Materials Science. 1988. V. 14. N 4. P. 45—51.
- [4] Ягубский Э. Б., Щеголев И. Ф., Лаухин В. Н., Кононович П. А., Кварцонник М. В., Зварыкина А. В., Буравов Л. И. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 1. С. 12—15.
- [5] Каминский В. Ф., Прохорова Т. Г., Шибаева Р. П., Ягубский Э. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 1. С. 15—18.
- [6] Williams J. M., Wang H. H., Beno M. A. e. a. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. N 24. P. 3839—3841.
- [7] Wang H. H., Beno M. A., Ceiser U. e. a. // Inorg Chem. 1985. V. 24. N 16. P. 2465—2466.
- [8] Любовская Р. Н., Любовский Р. Б., Шибаева Р. П., Алдошина М. З., Гольденберг Л. М., Розенберг Л. П., Хидекель М. Л., Шульпяков Ю. Ф. // Письма в ЖЭТФ. 1985. № 9. С. 380—383.
- [9] Каплунов М. Г., Ягубский Э. Б., Любовская Р. Н., Баженов А. Н., Бородко Ю. Г. // Materials Science. 1988. V 14. N 4. P. 33—38.
- [10] Власова Р. М., Иванова Е. А., Семкин В. Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 2. С. 530—532.
- [11] Kaplunov M. G., Yagubskii E. B., Rosenberg L. P., Borodko Yu. G. // Phys. St. Sol. (a). 1985. V. 89. N 2. P. 509—516.
- [12] Jacobsen C. S., Williams J. M., Wang H. // Sol. St. Comm. 1985. V. 54. N 11. P. 937—941.
- [13] Meneghetti M., Bozio R., Pecile C. // J. Physique. 1986. V. 47. P. 1377—1387.
- [14] Kaplunov M. G., Lyubovskaya R. N., Aldoshina M. Z., Borodko Yu. G. // Phys. St. Sol. (a). 1987. V. 104. N 2. P. 833—889.
- [15] Kaplunov M. G., Kushch N. D., Yagubskii E. B. // Phys. St. Sol. (a). 1988. V. 110. N 2. P. K111—K116.
- [16] Sugano T., Hayashi H., Takenouchi H. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 9100—9102.
- [17] Kozlov M. E., Pokhodnia K. I., Yurchenko A. A. // Spectrochim. Acta. 1987. V. 43A. N 3. P. 323—329.
- [18] Tokumoto M., Anzai H., Takahashi K., Kinoshita N. e. a. // Synth. Metals. 1988. V. 27. N 1—2. P. A171—A176.
- [19] Kuroda H., Yakushi K., Tajima H., Ugawa A. e. a. // Synth. Metals. 1988. V. 27. N 1—2. P. A491—A498.
- [20] Власова Р. М., Приев С. Я., Семкин В. Н., Ягубский Э. Б. и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 448—455.
- [21] Tamura M., Yakushi K., Kuroda H., Kobayashi A. e. a. // J. Phys. Soc. Jap. 1988. V. 57. N 9. P. 3239—3247.