

## Ядерная спин-решеточная релаксация в органическом сверхпроводнике $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$

© А.В. Скрипов, Б.А. Алексахин, Ю.Г. Черепанов, Д.С. Сибирцев, Н.Д. Куц\*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\*Институт химической физики Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 5 июля 1996 г.)

Исследовано поведение скорости спин-решеточной релаксации ядер  $^1\text{H}$  в органическом сверхпроводнике  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$  в интервале температур 12–319 К. Вблизи 270 К наблюдался зависящий от резонансной частоты максимум скорости релаксации, связанный с термически активированными колебаниями концевых этиленовых групп в молекулах BEDT-TTF. При  $T < 100$  К обнаружены отклонения от корринговского поведения скорости релаксации. Эти отклонения могут быть связаны с существованием сильных антиферромагнитных спиновых корреляций.

Интерес к исследованию физических свойств квазидвумерных органических проводников на основе молекул бис(этилендитио)-тетратиафульвалена (BEDT-TTF) обусловлен главным образом тем, что многие из них переходят в сверхпроводящее состояние. При нормальном давлении наиболее высоким значением  $T_c$  в этом классе соединений обладает  $\kappa$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  ( $T_c = 11.6$  К) [1]. Изоструктурное соединение  $\kappa$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  является полупроводником при нормальном давлении и обнаруживает переходы в антиферромагнитное и слабо ферромагнитное состояния при  $T < 50$  К [2]. Однако при приложении небольшого давления ( $\approx 200$  bar) это соединение становится сверхпроводником с  $T_c = 12.8$  К [3]. Эти результаты свидетельствуют о тонком балансе между различными типами электронной неустойчивости в данной системе. Для регулирования такого баланса может быть использовано частичное замещение хлора бромом. Подобный подход был применен в работе [4], в которой исследовалось влияние давления на  $T_c$  кристаллов  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x$  ( $x = 0, 0.70, 0.80$  и  $0.85$ ).

Измерения времен релаксации ядерных спинов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяют получить микроскопическую информацию об электронном спектре и спиновых возбуждениях. Релаксационные ЯМР-эксперименты на ядрах  $^1\text{H}$  [5] и  $^{13}\text{C}$  [6,7] в  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  обнаружили существование сильных антиферромагнитных корреляций. С целью выяснения влияния частичного замещения атомов Br атомами Cl на электронные свойства этого соединения мы исследовали поведение спин-решеточной релаксации  $T_1$  ядер  $^1\text{H}$  в нормальном состоянии органического сверхпроводника  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$ .

Кристаллы  $\kappa$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_{0.8}\text{Cl}_{0.2}$  с типичным размером  $0.5 \times 0.5 \times 0.04$  mm были приготовлены в лаборатории Э.Б. Ягубского в Институте

химической физики РАН (Черноголовка). Методика синтеза и аттестации образцов описана в [4]. Измерения проводились на наборе случайно ориентированных кристаллов  $T_c = 11.0 \pm 0.3$  К и общей массой около 15 mg. Времена спин-решеточной релаксации  $T_1$  ядер  $^1\text{H}$  измерялись с помощью модернизированного импульсного спектрометра ЯМР SXP фирмы Bruker на частотах  $\omega_0/2\pi = 54$  и 90 МГц. Значения  $T_1$  определялись по восстановлению сигнала спада свободной прецессии после насыщающего  $90^\circ$  импульса.

Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации протонов  $T_1^{-1}$ , измеренной на частотах 54 и 90 МГц, показана на рис. 1. В области температур  $T > 120$  К скорость релаксации быстро возрастает с температурой и проходит через максимум вблизи 270 К. В этой области наблюдается значительная частотная зависимость  $T_1^{-1}$ . Такое поведение характерно для релаксации, обусловленной модуляцией межъядерного диполь-дипольного взаимодействия термически активированным движением атомов. В точке максимума  $T_1^{-1}$  частота этого движения приблизительно совпадает с частотой ЯМР  $\omega_0$ . Отметим, что подобное поведение  $T_1^{-1}$  в области температур  $T > 120$  К наблюдалось и в других исследованных органических проводниках на основе BEDT-TTF [8–13]. Оно связано с термически активированными колебаниями концевых этиленовых групп в молекулах BEDT-TTF. Энергия активации этого движения, оцененная из наших экспериментальных данных в рамках теории Бломбергера–Парселла–Паунда [14], составляет  $E_a/k_B = 1800 \pm 200$  К.

В области  $12 < T < 120$  К скорость спин-решеточной релаксации практически не зависит от  $\omega_0$ . В этой области температур молекулярное движение "заморожено" на шкале частот ЯМР, и поведение  $T_1^{-1}$  должно определяться взаимодействием ядерных спинов с электронной системой. Общее соотношение, связывающее  $T_1^{-1}$  с мнимой частью динамической спиновой восприимчивости  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  электронной си-

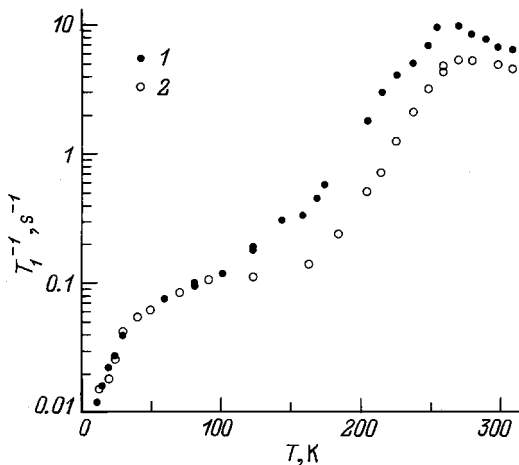
стемы, имеет вид

$$T_1^{-1} = \frac{\gamma^2 k_B T}{2\mu_B^2} \sum_{\mathbf{q}} |A_{\mathbf{q}}|^2 \frac{\text{Im} \chi(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0}, \quad (1)$$

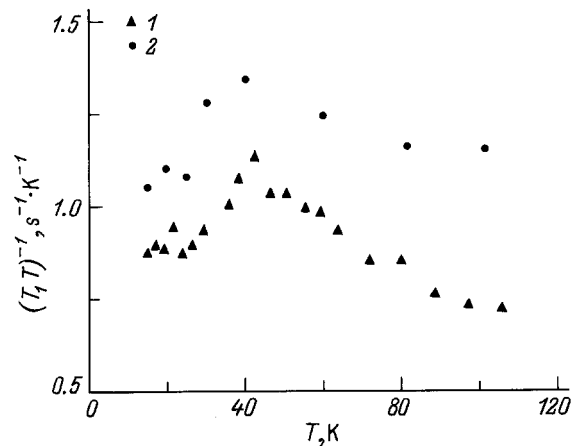
где  $\gamma$  — ядерное гиромагнитное отношение,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $A_{\mathbf{q}}$  — фурье-компоненты сверхтонкого взаимодействия между ядерными и электронными спинами. Для локального и изотропного сверхтонкого взаимодействия и слабо взаимодействующих электронов зависимости от  $\mathbf{q}$  в (1) несущественны, и скорость релаксации может быть записана в форме модифицированного соотношения Корринги

$$T_1^{-1} = \frac{\pi h \gamma^2 k_B T}{\mu_B^2} A^2 \chi_s^2 F, \quad (2)$$

где  $\chi_s$  — статическая спиновая восприимчивость,  $F$  — фактор усиления [15]. Для трехмерных и квазидвумерных проводников  $F \leq 1$  [15,16]. Корринговское поведение скорости спин-решеточной релаксации ( $T_1^{-1} \propto T \chi_s^2$ ) характерно для обычных металлов. Такое поведение  $T_1^{-1}$  наблюдалось также для органических сверхпроводников (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X с X = I<sub>3</sub> и Cu(NCS)<sub>2</sub> [8–10,17]. Однако для системы с X = Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br были обнаружены значительные отклонения от корринговского поведения  $T_1^{-1}$  [5]. Величина  $(T_1 T)^{-1}$  для этой системы имеет хорошо выраженный максимум вблизи 45 К, тогда как  $\chi_s$  в данной области обнаруживает лишь слабую монотонную зависимость от температуры [18]. Подобные отклонения от корринговского поведения могут быть связаны с существованием сильных спиновых корреляций антиферромагнитного типа. Если система близка к переходу в антиферромагнитное состояние с волновым вектором  $\mathbf{Q}$ , основной вклад в сумму по  $\mathbf{q}$  в (1) будут вносить члены с  $\mathbf{q} \approx \mathbf{Q}$ , а вклад членов с  $\mathbf{q} \approx 0$  будет относительно малым. В этом случае



**Рис. 1.** Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации протонов в (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br<sub>0.8</sub>Cl<sub>0.2</sub> на частотах 54 (1) и 90 МГц (2).



**Рис. 2.** Температурная зависимость  $(T_1 T)^{-1}$  для протонов в соединениях (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X с X = Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br (1) и Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br<sub>0.8</sub>Cl<sub>0.2</sub> (2).

можно ожидать значительного увеличения  $T_1^{-1}$  по отношению к корринговскому вкладу. Подобное увеличение  $T_1^{-1}$ , обусловленное антиферромагнитными спиновыми корреляциями, реализуется также для ядер Cu в ряде оксидов высокотемпературных сверхпроводников [19].

На рис. 2 представлены температурные зависимости  $(T_1 T)^{-1}$  для соединений (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X с X = Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br<sub>0.8</sub>Cl<sub>0.2</sub> и Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br в интервале температур 15–110 К. Сравнение данных для двух соединений показывает, что при частичном замещении атомов Br атомами Cl максимум  $(T_1 T)^{-1}$ , связанный со спиновыми корреляциями, возрастает по амплитуде и незначительно смещается в сторону низких температур. Это свидетельствует о росте антиферромагнитных спиновых корреляций при замещении брома хлором. Таким образом, уже при частичном замещении брома хлором данная система приближается к переходу в антиферромагнитное состояние, который реализуется для соединения с хлоридным анионом.

Авторы признательны Э.Б. Ягубскому за обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-02-16518).

## Список литературы

- [1] A.M. Kini, U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, W.K. Kwok, K.G. Vandervoort, J.E. Thompson, D. Stupka, D. Jang, M.H. Whangbo. *Inorg. Chem.* **29**, 6, 2555 (1990).
- [2] U. Welp, S. Fleshler, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, K.D. Carlson, H.H. Wang, U. Geiser, J.M. Williams, V.M. Hitsman. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 5, 840 (1992).

- [3] J.M. Williams, A.M. Kini, H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, L.K. Montgomery, G.J. Pyrk, D.M. Watkins, J.M. Komers, S.J. Borishuk, A.V. Strieby Crouch, W.K. Kwok, J.E. Shirber, D.L. Overmyer, D. Jung, M.H. Whangbo. *Inorg. Chem.* **29**, 8, 3272 (1990).
- [4] Yu.V. Sushko, K. Andres, N.D. Kusch, E.B. Yagubskii. *Solid State Commun.* **87**, 7, 589 (1993).
- [5] A.V. Skripov, B.A. Aleksashin, Yu.G. Cherepanov, J. Witteveen, H.B. Brom. *Physica C* **235–240**, 2455 (1994).
- [6] H. Mayaffre, P. Wzietek, C. Lenoir, D. Jerome, P. Batail. *Europhys. Lett.* **28**, 3, 205 (1994).
- [7] A. Kawamoto, K. Miyagawa, Y. Nakazawa, K. Kanoda. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 17, 3455 (1995).
- [8] Y. Maniwa, T. Takahashi, G. Saito. *J. Phys. Soc. Jap.* **55**, 1, 47 (1986).
- [9] A.V. Скрипов, А.П. Степанов. *ФТТ* **28**, 8, 2338 (1986).
- [10] И.А. Хейнмаа, М.А. Алла, А.М. Вайнруб, Э.Т. Липмаа. *ЖЭТФ* **90**, 5, 1748 (1986).
- [11] T. Takahashi, T. Tokiwa, K. Kanoda, H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito. *Synth. Met.* **27**, A319 (1988).
- [12] A.V. Скрипов, А.П. Степанов, В.А. Мержанов, Р.Н. Любовская, Р.Б. Любовский. *Письма в ЖЭТФ* **49**, 4, 229 (1989).
- [13] S.M. de Soto, C.P. Slichter, H.H. Wang, U. Geiser, J.M. Williams. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 19, 2956 (1993).
- [14] N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.M. Founs. *Phys. Rev.* **73**, 3, 679 (1948).
- [15] A. Narath. In: *Hyperfine Interactions* / Ed. A.J.Freeman, R.B.Frankel. N.Y. (1967). 372 p.
- [16] R.H. Friend, D. Jerome. *J. Phys. C* **12**, 6, 1441 (1979).
- [17] A.V. Skripov, A.P. Stepanov. *Physica C* **179**, 1, 89 (1992).
- [18] V. Kataev, G. Winkel, D. Khomskii, D. Wohlleben, W. Crump, K.F. Tebbe, J. Hahn. *Solid State Commun.* **83**, 5, 435 (1992).
- [19] M. Takigawa, P.C. Hammel, R.H. Heffner, Z. Fisk. *Phys. Rev. B* **39**, 15, 7371 (1989).