

Микроконтактная спектроскопия органических проводящих соединений $[(C_2H_5)_4N]_{0,5}[Ni(dmit)_2]$ и $(BEDT-TTF)_2I_3$

Г. В. Камарчук, А. В. Хоткевич, В. М. Багацкий

*Физико-технический институт низких температур им Б.И.Веркина НАН Украины,
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: kamarchuk@ilt.kharkov.ua*

А. В. Кравченко

Харьковский государственный университет, Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы, 4

Статья поступила в редакцию 16 июля 1997 г.

Измерены микроконтактные спектры органических проводников $[(C_2H_5)_4N]_{0,5}[Ni(dmit)_2]$ и $(BEDT-TTF)_2I_3$. Получены графики микроконтактных функций электрон-фононного взаимодействия в данных соединениях и значения средней и среднеквадратичной частот колебаний. Проведено сравнение интенсивности процессов электронно-колебательного взаимодействия с проводящими свойствами изученных материалов. Обнаружена корреляция интенсивности указанных процессов с величиной температуры сверхпроводящего перехода. Обсуждается критерий для синтеза новых органических сверхпроводников.

Виміряно мікроконтактні спектри органічних провідників $[(C_2H_5)_4N]_{0,5}[Ni(dmit)_2]$ і $(BEDT-TTF)_2I_3$. Одержано графіки мікроконтактних функцій електрон-фононої взаємодії в даних сполученнях та значення середньої і середньоквадратичної частот коливань. Проведено порівняння інтенсивності процесів електронно-коливальної взаємодії з провідними властивостями вивчених матеріалів. Виявлено кореляцію інтенсивності зазначених процесів з величиною температури надпровідного переходу. Обговорюється критерій для синтезу нових органічних надпровідників.

PACS: 73.40.J, 74.

В последнее время наблюдается стойкий интерес к изучению органических проводящих соединений, стимулируемый рядом факторов, среди которых важное место занимает проблема поиска новых сверхпроводящих материалов. Основополагающую роль в таких исследованиях играет изучение свойств уже известных органических сверхпроводников с целью выяснения механизмов спаривания в них и получения критериев для синтеза новых органических сверхпроводников с прогнозируемыми свойствами. Одним из ключевых моментов, принципиально важным для объяснения механизма сверхпроводимости в органических соединениях, является вопрос о роли внутримолекулярных колебаний (ВМК), которые отсутствуют в обычных металлах. В

работе [1] предложен механизм возникновения сверхпроводимости в органических металлах с участием ВМК донора. Впоследствии авторами [2–4] с использованием различных методов исследований были получены данные, свидетельствующие о возможности его реализации в солях BEDT-TTF. В частности, в [3,4] обнаружено достаточно сильное взаимодействие электронов проводимости с ВМК органического проводника. Отмеченные результаты дают основания полагать, что вклад ВМК в формирование сверхпроводящей фазы таких соединений может быть значительным. Остается неясным вопрос о характере изменения интенсивности таких процессов при переходе от одного соединения к другому и корреляции их со сверхпроводящими свойствами материалов. Ло-

гично предположить, что если вклад ВМК в формирование электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) в органических проводниках значителен, то может существовать связь между интенсивностью электронно-колебательного взаимодействия (ЭКВ) и величиной сверхпроводящих параметров материала, в частности температурой сверхпроводящего перехода T_c , т.е. в веществах с более высокой T_c должна быть более высокая интенсивность взаимодействия электронов проводимости с ВМК органического проводника, и наоборот. Поэтому представляется интересным сопоставить результаты измерений спектров ЭФВ с величиной T_c в разных органических соединениях. При этом для упрощения задачи вначале лучше всего использовать для исследований органические проводники, имеющие близкий качественный состав и структуру. К таким материалам относятся, в частности, соединения, принадлежащие семействам на основе $[\text{BEDT-TTF}]^{n+}$ и $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{n-}$ (M — металл, $\text{dmit} = \text{C}_3\text{S}_5$). Поскольку температуры сверхпроводящего перехода в таких соединениях, как правило, известны, для решения поставленной задачи достаточно провести исследование спектров ЭФВ в изучаемых объектах. Следует также отметить, что данных по ЭФВ в органических соединениях из семейства $\text{M}(\text{dmit})_2$ мало или они вообще отсутствуют, поэтому измерение спектров ЭФВ в таких материалах является независимой задачей и представляет самостоятельный интерес.

В качестве объектов исследования мы выбрали соединение $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ и один из органических проводников $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$. Рассмотрим вначале результаты для соединения из семейства $\text{M}(\text{dmit})_2$. Кристаллы $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ выращены в процессе электрохимического синтеза в гальваностатическом режиме. Синтез проводился в смешанном растворителе $\text{CH}_3\text{COCH}_3-\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1) из исходных солей $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{ClO}_4$ и $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{C}_3\text{S}_5)_2]$. Кристаллы $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ представляют собой пластинки темного цвета средними размерами 1×2 мм и толщиной порядка 0,1 мм. Они имеют структуру слоистых материалов, подобную солям BEDT-TTF (см., например, [5]). Анионы $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ упакованы в кристалле плоскость к плоскости, что типично для всех квазидвумерных органических металлов, и формируют стопки. Система стопок образует высокопроводящие анионные слои, которые чередуются со слоями катионов

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_{0,5}$. Таким образом, как и в случае $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$, наиболее высокая проводимость реализуется также в слоях, образованных из набора димерных единиц близкого к BEDT-TTF состава. Соединение $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ при низких температурах характеризуется металлическим типом проводимости, в то же время его ближайший аналог $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ переходит в сверхпроводящее состояние под давлением [6].

Изучались гетероконтакты $\text{Cu}-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ и $\text{Cu}-[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ при $T = 4,2$ К. Кристаллы органического металла монтировались в специальное устройство для создания микроконтактов и приводились в соприкосновение с медным электродом в жидком гелии. Гетероконтакты создавались с помощью сдвиговой методики [7] и образовывались в месте соприкосновения ребер органического кристалла и медного электрода (см. [4, вставка на рис. 1]). Такая геометрия расположения электродов позволяла получать и исследовать в основном контакты, ось которых была ориентирована вдоль анионных плоскостей в случае $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ и катионных плоскостей в случае $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$, т.е. в направлении

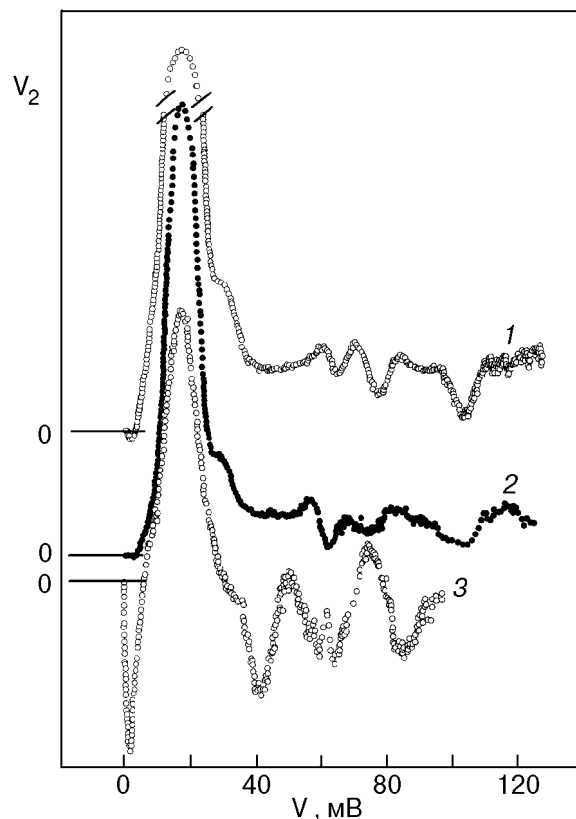


Рис. 1. Микроконтактные спектры гетероконтактов $\text{Cu}-[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ при различных R_0 , Ом: 45 (1), 66 (2), 150 (3).

наиболее высоких проводящих свойств органического кристалла. Как показано в [8,9], для контактов, ось которых лежит в плоскости органических молекул, основной вклад в микроконтактные спектры дают процессы протекания тока вдоль слоев, образованных органическими молекулами (при этом доля перпендикулярной составляющей минимальна). Поэтому в этом случае особенности, связанные с рассеянием носителей тока в высокопроводящей плоскости органических молекул, проявляются с большей вероятностью и имеют максимальную интенсивность. Соответственно и влияние ЭКВ на микроконтактный спектр будет также наиболее значительным. С учетом этого для изучения проявления вклада ВМК в микроконтактный спектр и корреляции последнего с проводящими свойствами органических металлов достаточно исследовать характеристики контактов, ориентированных вдоль проводящих слоев.

Измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ) микроконтактов и их вторые производные (микроконтактные спектры) при температуре 4,2 К. Микроконтактные спектры контактов $\text{Cu} - [(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ содержат суперпозицию вкладов меди и органического металла. Вклад меди проявляется в виде интенсивного низкоэнергетического максимума при 17–18 мэВ, обусловленного взаимодействием электронов проводимости с поперечными акустическими фононами. Судя по характеру полученных микроконтактных спектров, мы имеем дело, как и в работе [3], со случаем несимметричных контактов. Суть в том, что, согласно [10], в гетероконтактах металлов микроконтактный спектр представляет собой сумму парциальных вкладов спектров каждого из проводников. В случае симметричного гетероконтакта объем генерации фононов в каждом из электродов одинаков, что для электродов с близкими электронными параметрами дает равенство вкладов контактирующих металлов в зависимость $(d^2V/dI^2)(V)$. Изменение размера области сужения, формируемой одним из электродов, приведет к изменению и соответствующего вклада в микроконтактный спектр. В гетероконтактах металлов, имеющих различные скорости Ферми, происходит перераспределение интенсивности особенностей на микроконтактных спектрах в соответствии с соотношением $g_{pc}(\omega) \propto g_{pc}^{(1)}(\omega) + (v_F^{(1)}/v_F^{(2)})g_{pc}^{(2)}(\omega)$ ($g_{pc}(\omega)$ – микроконтактная функция ЭФВ, 1, 2 – номера контактирующих металлов). При этом в случае симметричного микроконтакта на вторых

производных ВАХ наблюдается подавление интенсивности пиков, ответственных за процессы ЭФВ в материале с большей скоростью Ферми, и соответственно возрастание интенсивности максимумов микроконтактного спектра, обусловленных металлом с меньшей скоростью Ферми. Для контактов $\text{Cu} - [(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ такой эффект должен был бы приводить к подавлению особенностей ЭФВ в меди и увеличению на их фоне максимумов органического металла. Однако в эксперименте наблюдаются спектры с сильнее выраженными максимумами меди. Наиболее вероятной причиной такого явления, как показано в [3], может быть несимметричность контакта, а именно, формирование области контакта в большей степени за счет меди, а не материала органического проводника. Такая ситуация вполне реальна и в данном случае, поскольку в этих экспериментах использовались аналогичные материалы и та же самая методика создания микроконтактов, как и в работах [3,4].

Особенности вторых производных ВАХ рассматриваемых контактов, расположенные при энергии выше 32 мэВ (граничная энергия спектра ЭФВ в меди), соответствуют взаимодействию носителей тока с колебательными модами органического проводника. Лучшее всего выраженными особенностями являются максимумы при энергиях 56–58, 70, 84, 96 мэВ. Более высокочастотные особенности наблюдать не удалось, так как эффекты разогрева материала в области сужения при напряжениях $V > 100$ мВ приводили к нестабильности контактов, изменению их сопротивления или полному разрушению.

Форма особенностей микроконтактных спектров контактов $\text{Cu} - [(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ в значительно большей степени, чем в случае контактов традиционных проводников, зависит от режима пролета электронов через микроконтакт. Дело в том, что органический проводник $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, как и $(\text{BEDT-TTF})_3\text{I}_3$, по своим электронным характеристикам близок к полуметаллам [6,11]. Для таких материалов характерным является наличие микроконтактных спектров с противоположно ориентированными особенностями, а именно: наряду с обычными («прямыми») зависимостями в ряде случаев могут наблюдаться инверсные спектры, т.е. вторые производные ВАХ контактов с обратным знаком [4,12]. Последние характерны для случая малых импульсных длин пробега электронов, в результате

чего может возникать локализация электронных состояний в области сужения [13]. Электрон-фононное взаимодействие, разрушая локализацию электронов, приводит к увеличению проводимости контакта (соответственно к уменьшению сопротивления контакта), что регистрируется как минимум на вторых производных ВАХ (в противоположность максимуму для случая возрастания сопротивления контакта). Накопление фононов в области сужения при увеличении напряжения также может приводить к уменьшению длины пробега в области контакта. При этом режим пролета электронов через контакт меняется от баллистического к диффузионному, при котором значительную роль играют эффекты слабой локализации, что естественно должно сказаться на поведении особенностей на микроконтактном спектре. Как следствие — появление микроконтактных спектров промежуточного типа (с инверсными особенностями при высоких напряжениях). Примером такой характеристики является кривая 3 на рис. 1. Она содержит ряд минимумов, которые соответствуют максимумам при энергиях 56–58, 70, 84 мэВ на кривых 1 и 2 и являются их зеркальным отображением относительно оси абсцисс. Небольшая вариация в положении особенностей на рассматриваемых кривых вполне объяснима. Зависимости типа 3 характеризуются функцией фона, которая, очевидно, отличается от функции фона в случае «прямого» спектра. Суммирование спектральной функции и функции фона в рассматриваемых (противоположных) случаях, вероятно, будет приводить к различному смещению максимумов на спектрах ЭФВ, что может послужить причиной некоторого несоответствия в положении максимумов ЭФВ на спектрах разных типов.

Постановка экспериментов для контактов Cu-(BEDT-TTF)₂I₃, как отмечалось выше, была аналогичной условиям исследований проводника [(C₂H₅)₄N]_{0,5}[Ni(dmit)₂]. Получены вторые производные ВАХ, соответствующие ориентации оси контакта вдоль высокопроводящих плоскостей органических молекул. Поведение таких спектров подробно обсуждалось нами в [4], поэтому здесь ограничимся рассмотрением микроконтактных функций ЭФВ, восстановленных из измеренных вторых производных ВАХ контактов. Для расчета были отобраны по пять наиболее интенсивных, по предварительным оценкам, микроконтактных спектров исследованных гетероконтактов органических проводников. Типичные

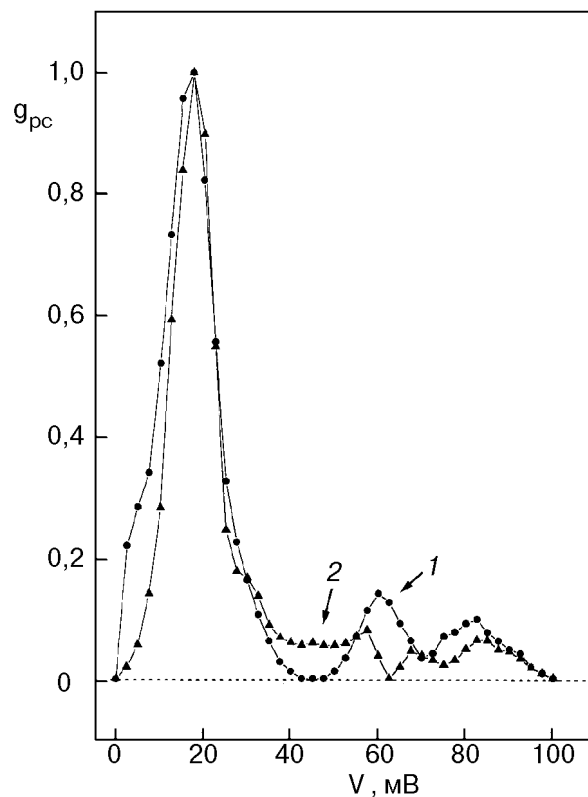


Рис. 2. Микроконтактные функции электрон-фононного взаимодействия в гетероконтактах Cu-(BEDT-TTF)₂I₃ (●, кривая 1) и Cu-[(C₂H₅)₄N]_{0,5}[Ni(dmit)₂] (▲, кривая 2).

зависимости нормированных микроконтактных функций ЭФВ, характерные для каждого материала, приведены на рис. 2. Значения средней $\langle\omega\rangle$ и среднеквадратичной $\langle\omega^2\rangle^{1/2}$ частот колебаний составляют соответственно 13,54, 17,803 для первой и 15,86, 15,414 для второй кривой. Представленные графики функций g_{pc} позволяют оценить величину вклада ЭКВ в микроконтактный спектр. Как видно на рис. 2, интенсивность высокочастотных максимумов, соответствующих взаимодействию электронов с ВМК, на кривой 1, существенно превышает интенсивность аналогичных особенностей на кривой 2. Это свидетельствует в пользу значительно большего вклада ЭКВ в микроконтактный спектр в случае (BEDT-TTF)₂I₃ по сравнению с [(C₂H₅)₄N]_{0,5}[Ni(dmit)₂].

Полученные нами данные коррелируют также с результатами оптических исследований [14], где отмечается, что интенсивность пика при 1300 см⁻¹ в оптических спектрах отражения в солях M(dmit)₂ значительно ниже, чем интенсивность соответствующих особенностей в солях с переносом заряда (BEDT-TTF). Это может свидетельствовать о более низком уровне ЭКВ в

таких материалах. Если же принять во внимание предположение о том, что ВМК вносят определенный вклад в формирование сверхпроводящей фазы таких материалов, то неудивительно, что соли BEDT-TTF являются сверхпроводниками, а соединения $M(dmit)_2$ в большинстве своем — нормальные металлы, и только некоторые из них переходят в сверхпроводящее состояние под давлением [6]. Таким образом, в изученных органических соединениях наблюдается связь между интенсивностью ЭКВ и температурой сверхпроводящего перехода.

С учетом вышесказанного логично предположить, что, поскольку имеется корреляция между интенсивностью микроконтактных спектров и величиной T_c , уровень ЭКВ может служить критерием при синтезе новых органических проводящих материалов. Особенно важно это для семейств органических проводников, в которых ожидается проявление сверхпроводящих свойств, но для известных представителей которых нельзя или технически трудно измерить T_c . Следовательно, измеряя спектры ЭФВ в близких по составу материалах и наблюдая их изменение в ряду аналогов, можно прогнозировать перспективность синтеза новых органических проводников в том или ином направлении данного ряда материалов. Поскольку поиск новых сверхпроводников при работе с органическими материалами часто проводится в рамках аналогов какого-то конкретного семейства и синтез каждого нового соединения занимает довольно много времени, предлагаемый критерий может помочь существенно сузить область поиска и соответственно уменьшить объем выполняемой работы.

Работа поддержана грантом INTAS-94-3562.

1. K. Yamaji, *Solid State Commun.* **61**, 413 (1987).
2. M. E. Kozlov, K. I. Pokhodnya, and A. A. Yurchenko, *Spectrochim. Acta* **A45**, 437 (1989).

3. Г. В. Камарчук, К. И. Походня, А. В. Хоткевич, И. К. Янсон, *ФНТ* **16**, 711 (1990).
4. Г. В. Камарчук, А. В. Хоткевич, М. Е. Козлов, К. И. Походня, *ФНТ* **18**, 967 (1992).
5. M.-L. Doublet, E. Canadell, J. P. Pouget, E. B. Yagubskii, J. Ren., and M.-H. Whangbo, *Solid State Commun.* **88**, 699 (1993).
6. K. Kajita, Y. Nishio, S. Moriyama, R. Kato, H. Kobayashi, W. Sasaki, A. Kobayashi, H. Kim, and Y. Sasaki, *Solid State Commun.* **65**, 361 (1988).
7. П. Р. Чубов, И. К. Янсон, А. И. Акименко, *ФНТ* **8**, 64 (1982).
8. G. V. Kamarchuk, A. V. Khotkevich, Yu. A. Kolesnichenko, K. I. Porhodnya, and I. G. Tuluzov, *J. Phys. Condens. Matt.* **6**, 3559 (1994).
9. Ю. А. Колесниченко, И. Г. Тулузов, А. В. Хоткевич, *ФНТ* **19**, 402 (1993).
10. Р. И. Шехтер, И. О. Кулик, *ФНТ* **9**, 46 (1983).
11. L. N. Bulaevskii, *Adv. Phys.* **37**, 443 (1988).
12. И. К. Янсон, Н. Н. Грибов, О. И. Шкляревский, *Письма в ЖЭТФ* **42**, 159 (1985).
13. И. Ф. Ицкович, И. О. Кулик, Р. П. Шехтер, *ФНТ* **13**, 1166 (1987).
14. H. Tajima, T. Naito, M. Tamura, A. Kobayashi, H. Kuroda, R. Kato, H. Kobayashi, R. A. Clark, and A. E. Underhill, *Solid State Commun.* **79**, 337 (1991).

Point contact spectroscopy of organic conducting compounds

$[(C_2H_5)_4N]_{0,5}[Ni(dmit)_2]$ and $(BEDT-TTF)_2I_3$

G. V. Kamarchuk, A. V. Khotkevich,
V. M. Bagatsky, and A. V. Kravchenko

Point contact spectra of organic conductors $[(C_2H_5)_4N]_{0,5}[Ni(dmit)_2]$ and $(BEDT-TTF)_2I_3$ are measured. The plots of the point contact functions of electron-phonon interaction in these compounds are reconstructed. The mean value and the mean-square value of vibration frequency is obtained. The intensity of the electron-phonon interaction processes and the conducting properties of the materials studied are compared. The correlation between the above process intensities and the superconducting transition temperature are found. The criterion for new organic superconductors synthesis is discussed.