

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ИНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ

на правах рукопису

УДК: 539.21:537.31

ПОХОДНЯ КОСТЯНТИН ІГОРОВИЧ

ЕЛЕКТРОННО-КОЛИВАЛЬНА ВЗАЄМОДІЯ В НИЗЬКОРОЗМІРНИХ  
ОРГАНІЧНИХ ПРОВІДНИКАХ

(01.04.10 - фізика напівпровідників та діелектриків)

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Київ - 1983

№ 27.716

... виконана в Інституті фізики напівпровідників АН України.

...ні опоненти:

академік АН України, доктор  
фізико-математичних наук, професор  
М. П. ЛИСИЦЯ

академік АН України, доктор  
фізико-математичних наук, професор  
В. П. СЕМИНОЖЕНКО

доктор фізико-математичних наук, професор  
Е. А. ПАШИЦЬКИЙ

Провідна організація: Інститут хімічної фізики АН Росії  
(Черноголовка, Московська обл.)

Захист відбудеться 25 червня 1993 року о 14 год. 15 хв. на  
засіданні Спеціалізованої ради Д 016.25.01  
при Інституті фізики напівпровідників АН України  
(265650, ГСП, м. Київ-28, проспект Науки, 45)

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці  
Інституту фізики напівпровідників АН України

Автореферат розісланий 25 травня 1993 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої ради,  
доктор фізико-математичних  
наук

С. С. Іщенко

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

ЛНБ України ім. В. Стефаника



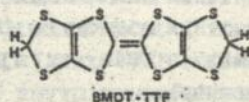
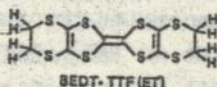
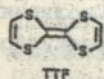
00814350 (L)

Синтез та систематичне вивчення фізичних властивостей низькорозмірних провідників як органічної, так і неорганічної природи ведеться з середини 60-х років. Ініціюючим началом цих досліджень послужила відома робота У.Літла, у якій пониження розмірності електронного спектру аж до одновимірного (якщо має місце, наприклад, в полімерній ланцюжковій структурі) було необхідною умовою реалізації нових механізмів надпровідності з високими критичними температурами (аж до кімнатної).

Ця приваблива перспектива швидкого прориву у галузі фізики та техніки надпровідників, де зростання критичних параметрів відбувалося в ті роки досить повільно, стимулювала розгортання робіт з хімії та фізики низькорозмірних органічних провідників практично у всіх промислово розвинутих країнах Заходу, а також у колишньому Радянському Союзі.

В процесі пошуку високотемпературної надпровідності в квазіодновимірних сполуках, здебільшого у класі органічних комплексів з переносом заряду, у 70-х роках були синтезовані перші органічні метали, тобто сполуки з високою провідністю ( $10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ), які не мали в своєму складі жодного атому металу. Однак, на період початку даних досліджень виявилось, що у квазіодновимірних системах неможливо стабілізувати металевий стан до досить низьких температур через притаманні їм структурні нестійкості і, зумовлений ними, перехід у напівпровідниковий стан при охолодженні.

Одним із вражаючих успіхів синтетиків, що працюють в цій галузі, було створення структур з квазідвовимірним характером електронного спектру на основі тіопохідних тетратіафульвалену (TTF). Перш за все це стосується катіон-радикальних солей біс-(етилендітіо)тетратіафульвалену (BEDT-TTF).



Для двовимірних систем теорія не передбачає неминучої діелектризації при низьких температурах. Однак, для реальних структур характерне різноманіття фаз з широким набором електричних властивостей: від діелектриків до металів і надпровідників.

Слід відзначити, що, поряд з високою провідністю і

надпровідністю (які мають очевидне технічне застосування), в низькорозмірних органічних провідниках виявлена низка нових фізичних ефектів, що мають як фундаментальне, так і прикладне значення для фізики конденсованого стану та, зокрема, фізики напівпровідників. Це вищезгадані структурні нестійкості і фазові переходи різноманітної природи, хвилі зарядової густини, сильна взаємодія електронів з молекулярними коливаннями органічних молекул, надзвичайно сильна залежність електричних властивостей, у тому числі і надпровідникових, від тиску та інші.

Окрім цього, в класі комплексів з переносом заряду виявлені і активно досліджуються органічні феромагнетики та ультратонкі (в декілька молекулярних шарів) плівки, виготовлені за технологією Лангмюр-Блоджет, що мають значні перспективи в мікроелектроніці. Численні ефекти, які спостерігались у низькорозмірних провідних комплексах з переносом заряду мають аналоги у вищезгаданих об'єктах, а також у полімерах, що проводять, та органічних матеріалах для нелінійної оптики. Все це, а також можливість широкого варіювання властивостей органічних молекул, що входять у склад цих матеріалів, хімічними методами, робить низькорозмірні провідники на основі комплексів з переносом заряду дуже перспективними для цілей молекулярної електроніки, тобто створення на їх основі приладів та структур, управління властивостями яких ведеться на молекулярному або макромолекулярному рівні.

Як структурні нестійкості, так і надпровідність зумовлені взаємодією електронної і коливальної підсистем низькорозмірного провідника. При цьому слід враховувати, що органічні надпровідники мають ряд особливостей, які відрізняють їх від традиційних неорганічних матеріалів. Це пов'язано з тим, що фононний спектр в органічних матеріалах дуже широкий і виключає коливання великих органічних молекул як цілого (міжмолекулярні коливання) та коливання окремих атомів чи груп атомів в них (внутрішньомолекулярні коливання).

Високі критичні температури ( $T_C = 12K$ ), які реалізуються в декількох солях BEDT-TTF, не вдається пояснити взаємодією електронів з фононами першого типу. В зв'язку з цим надзвичайно актуальною стає проблема кількісної оцінки констант взаємодії електронів з внутрішньомолекулярними коливаннями, які необхідні для правильного трактування механізмів надпровідності, а також цілеспрямованого

пошуку нових органічних молекул, на основі яких можна було б створювати надпровідники з більш високими значеннями критичних параметрів.

Фазове різноманіття, яке має місце в квазідвовірних органічних провідниках, також потребує з'ясування причин, що зумовлюють той чи інший їх фазовий стан, та шляхів стабілізації металічного стану в них.

Інформація такого характеру може бути отримана при дослідженні електронної та коливальної структур складних органічних молекул, які утворюють шари та ланцюжки, що проводять. Важливі дані можуть бути також отримані при дослідженні особливостей електронно-коливальної взаємодії чутливої до структурних факторів. Окрім того, із оптичних спектрів можуть бути одержані дані про параметри електронних зон, розподілу електронної густини між окремими атомами чи групами атомів, які знаходяться в різному кристалічному оточенні.

Послідовний підхід до рішення вищезазначених проблем, їх практична важливість визначили актуальність теми дисертаційної роботи як з наукової, так і з практичної точок зору.

Основні напрямки і цілі даної роботи передбачали:

- аналіз існуючих теоретичних підходів до рішення проблеми кількісної оцінки констант ЕКВ, а також вибір найбільш адекватного з них для квазідвовірних структур на основі тіпохідних ТТФ; віднесення смуг поглинання в електронних та коливальних спектрах цих сполук, його підтвердження розрахунками електронної структури, а також частот і форм нормальних коливань;
- розрахунок на основі цих даних констант ЕКВ для ряду хімічно подібних молекул цього класу, які створюють або не створюють надпровідникові комплекси; оцінка величини критичної температури з використанням одержаних констант та аналіз причин (окрім зумовлених константами), що найвагомніше впливають на неї;
- виявлення ефектів ЕКВ в оптичних та мікроконтактних спектрах комплексів, що проводять, на основі тіпохідних ТТФ; порівняння інтенсивності їх проявлення для різних внутрішньомолекулярних фононних мод із результатами розрахунків;
- використання виявлених особливостей ЕКВ для аналізу структурних змін при фазових переходах під впливом температури, тиску, а також у процесі дефектоутворення при опромінуванні;

Типовими представниками квазідвовірних органічних провідників є

сполуки (BEDT-TTF) з йодом різного фазового складу. На час початку даної роботи одна із фаз складу  $(BEDT-TTF)_2I_3$  мала рекордне для органіки значення  $T_C = 8K$ , що і визначило вибір йодидів BEDT-TTF як одного з основних об'єктів досліджень.

Двома іншими перспективними матеріалами є, на нашу думку, близькі аналоги BEDT-TTF: біс (метилендітіо)тетратіафульвален (BMDT-TTF) та біс (етилендіоксо)тетратіафульвален (BEDO-TTF). Обидва ці донори утворюють високопровідні, а останній - надпровідні комплекси з деякими аніонами.

Розрахунки і співставлення значень констант ЕКВ у такому ряді хімічно подібних донорів значною мірою підтверджує вірогідність зроблених висновків.

Наукова новизна і практична цінність роботи полягає у тому, що:

- вперше систематично досліджені електронна та коливальна структури ряду донорних молекул, які є основою для синтезу квазідвоірних провідників і надпровідників: BEDT-TTF, BMDT-TTF та BEDO-TTF; проведена та підтверджена розрахунком інтерпретація смуг поглинання у їх оптичних спектрах, яка дає можливість аналізувати оптичні властивості сполук на їх основі, а також на основі споріднених з ними донорів;
- вперше одержані із першопринципів числові значення фундаментальних параметрів - констант ЕКВ для вищезгаданих донорів та їх катіон-радикалів (окрім BEDO-TTF); ці дані можуть бути використані для кількісної перевірки теоретичних моделей, що описують транспортні властивості низькорозмірних провідників, а також для створення їх теорії надпровідності;
- вперше систематично досліджені коливальні спектри етиленових фрагментів BEDT-TTF у складі його надпровідних йодидів та спектри аніона  $I_3$ ; показано, що частоти цих коливань чутливі до структурних змін при фазових переходах, а також їх значення корелюють з температурою надпровідного переходу; виявлено згасання деяких фононних мод аніона при  $T < T_C$ ;
- виконані дослідження дозволили вивчити процес дефектоутворення в модельних квазіодномірних провідниках (солях TCNQ) при спромінюванні швидкими електронами та вяснити природу деяких радіаційних дефектів.

Експліцит і значення досліджень, виконаних у дисертації

роботі, розкривають представлені нижче основні результати і положення, що виносяться на захист.

1. Віднесення смуг у коливальних спектрах BEDT-TTF, BMDT-TTF та BEDO-TTF, а також їх катіон-радикалів у складі моновалентних солей з галогенами адекватно відбивають картину коливань цих молекул.

2. Розраховані значення констант ЕКВ для повносіметричних коливань BEDT-TTF<sup>+</sup> достатні для реалізації надпровідного стану з  $T_C = 8-12\text{K}$  у комплексах на його основі. Значення констант ЕКВ для BMDT-TTF і BEDO-TTF ставлять їх у ряд перспективних донорів для реалізації надпровідних сполук на їх основі. Однією з причин відсутності надпровідних сполук на базі BMDT-TTF може бути дещо більше, ніж у BEDT-TTF, значення ефективного кулонівського відштовхування  $U_{\text{еф}}$ , а низькі значення  $T_C$  у сполук BEDO-TTF можуть спричинюватись розупорядкуванням, яке виникає у ґратці через здатність атомів кисню BEDO-TTF утворювати водневі зв'язки.

3. У процесі термообробки при температурі вище  $70^\circ\text{C}$  кристали  $d$  фази (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> зазнають фазового переходу першого роду із поглинанням тепла. Нова  $d_t$  фаза, що утворюється, переходить у надпровідний стан при  $T_C = 7-8\text{K}$  і нормальному тиску. Ця фаза притаманні основні властивості  $\beta$ -фази (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, але вона характеризується макроскопічною неоднорідністю зумовленою наявністю двійників.

4. Вперше синтезована нова провідна сполука із квазідвоімерним характером електронного спектру - (BMDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, із структурою схожою на  $d$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. Ця сполука зазнає фазового переходу метал-напівпровідник у температурному інтервалі  $40 < T < 100\text{K}$ , при якому відбувається зміщення молекул BMDT-TTF перпендикулярно до напрямку максимальної провідності. Широкий температурний інтервал переходу зумовлюється сильним розупорядкуванням підґратки йоду. Під тиском ПІ кбар цей перехід повністю подавляється.

5. У надпровідних сполуках BEDT-TTF критична температура тим вища, чим слабкіше локальне поле аніона створює рівноважну (у вільному стані) форму кінцевих етиленових фрагментів.

6. Виявлено різке зменшення інтенсивності деяких фононних мод у спектрах комбінаційного розсіювання надпровідних йодидів BEDT-TTF при  $T < T_C$ , яке супроводжується немонотонною поведінкою електронної компоненти розсіювання. Даний ефект зумовлений взаємодією цих фононів з переходом через надпровідну щільну і може привести до появи у спектрі більш низькочастотної моди, яка має змішану

електронно-коливальну природу.

7. Взаємодія заряджених радіаційних дефектів, які виникають при опромінюванні швидкими електронами (дозы менші ніж  $20 \text{ K/cm}^2$ ), з неушкодженими молекулами TCNQ у середньопровідних його солях веде до суттєвого зменшення енергії електрон-електронних кореляцій у провідних ланцюжках, що спричиняє зменшення енергії активації і відповідні зміни провідності та термоерс.

Проведені в дисертаційній роботі дослідження електронних, фононних та мікроконтактних спектрів квазідвомірних органічних провідників, а також розрахунки важливих параметрів, що характеризують ЕКВ у цих системах, суттєво розвивають, розширюють та уточнюють уявлення про електро н-фононну взаємодію у низькорозмірних органічних провідниках і дозволяють оцінити перспективність досліджуваних та нових матеріалів для синтезу надпровідників з більш високими критичними параметрами.

#### Особистий внесок автора.

Дослідження, представлені у дисертації, є результатом багатолітньої самостійної роботи автора. Окремі положення перевірялись експериментально у співавторстві з М.Є.Козловим, В.А.Бондаренко, Ю.В.Сушко і В.Г.Онїщенко, дисертації яких на здобуття наукового ступеня кандидата наук виконувались під керівництвом автора. Висновки окремих розділів, загальні висновки дисертації та основні положення, винесені на захист, належать авторові.

#### Апробація роботи.

Основні результати роботи були представлені та доповідались на Міжнародних конференціях з синтетичних металів ICSM'90 (Тюбінген, 1990 та ICSM'92 (Гетеборг, 1992), Європейській конференції з молекулярної електроніки ЕСМЕ'92 (Падуа, 1992), XI Міжнародній конференції "МАРИВД", "Высокие давления в науке и технике" (Київ, 1987), Міжнародній конференції "Органические материалы для электроники и приборостроения" ЭЛОРМА-87 (Ташкент, 1987) та ЭЛОРМА-88 (Домбай, 1989), II та III Міжнародному семінарі "Высокопроводящие органические материалы для молекулярной электроники" (Черноголовка, 1990) та (Познань, 1992), I Міжнародній конференції з мікроконтактної спектроскопії (Харків, 1992), XX Всесоюзному з'їзді по спектроскопії (Київ, 1988), XIII Всесоюзній нараді з проблеми "Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные

соли" (Агверан, 1984), X Міжвузівському семінарі з органічних напівпровідників (Нижній Новгород, 1986), республіканських конференціях і школах.

Результати роботи доповідались на фізичних семінарах ІФН АН України, ІХФ АН Росії, Інституту молекулярної фізики АН Польщі, Інституту молекулярної спектроскопії CNR (Болонья, Італія), Університетів Падуї (Італія) та Штуттгарту (ФРН), на Лашкар'євських читаннях ІФН АН України і відображені у наукових статтях, що приведені в бібліографії.

### Структура і обсяг дисертації.

Дисертація складається з вступу, шести розділів та висновків. Кожен з шести розділів розпочинається коротким вступом, у якому ставиться задача, що потребує вирішення, а закінчується підведенням основних підсумків та висновками.

Мета представити спеціальний детальний огляд усього кола проблем фізики низькорозмірних провідників не ставилась, оскільки цим питанням на даний час присвячена велика кількість оглядів та монографія. Принципово необхідні експериментальні та теоретичні результати досліджень інших авторів, що стосуються структури та електрофізичних властивостей, а також критичний аналіз методів розрахунку констант електронно-коливальної взаємодії представлені у першому розділі, який має оглядовий характер. У тих випадках, коли при викладенні і обговоренні оригінального матеріалу виникає необхідність використати дані інших дослідників, на їх роботи робляться відповідні посилання.

Дисертація викладена на 276 сторінках друкованого тексту, у які також входять 63 ілюстрація, 20 таблиць, список цитованої літератури із 229 найменувань, у тому числі 45 публікація автора.

### Зміст роботи.

У вступі обґрунтовується актуальність проведених наукових досліджень, формулюються напрямки і мета роботи, а також викладаються основні наукові положення, що зумовлюють наукову новизну та практичну цінність представлених результатів, які і виносяться на захист.

У першому розділі аналізуються наявні теоретичні моделі, за допомогою яких описуються електронні переходи з переносом заряду та їх взаємодія з внутрішньомолекулярними коливаннями у низькорозмірних органічних провідниках, а також експериментальні підходи, які

використовуються при дослідженні цієї взаємодії в реальних об'єктах.

В зв'язку з тим, що інтерпретація деяких одержаних у роботі результатів ґрунтується на співставленні структурних, транспортних, оптичних та інших фізичних властивостей деяких поліморфних модифікацій катіон-радикальних солей складу  $(BEDT-TTF)_2X$  ( $X=I_3, AuI_2, IBr_2$ ), які і були основними об'єктами досліджень у даній роботі, у першому параграфі коротко викладені літературні дані щодо структури та фізичних характеристик сполук цього класу, а також особливостей їх фазових станів.

У другому параграфі приводяться теоретичні моделі, які використані для опису міжмолекулярної взаємодії у молекулярних стосах чи шарах, що проводять. У оптичному експерименті ця взаємодія проявляється у вигляді смуги з переносом заряду чи краю поглинання у спектрах електронних збуджень, що спричиняються переносом електронів між сусідніми молекулами або їх колективним рухом.

Із аналізу оптичних даних можуть бути отримані найважливіші параметри системи:  $t$ -інтеграл переносу, ширина зони провідності,  $U$ -енергія відштовхування двох електронів, що знаходяться на одній молекулі (остання у випадку  $t \ll U$  цілком визначається енергією смуги з переносом заряду).

У третьому параграфі вводяться основні поняття стосовно електрон-фононої взаємодії в низькорозмірних органічних провідниках. Фізичний сенс такої взаємодії полягає або у модуляції енергії вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) відповідними молекулярними коливаннями (електронно-коливальна взаємодія (ЕКВ)), або у модуляції інтегралу переносу ( $t$ ) при коливальному русі молекул як цілого (власне електрон-фононна взаємодія (ЕФВ)).

Аналіз літературних даних щодо констант ЕФВ для ТТФ і споріднених з ним сполук показав, що їх значення не перевищує 0,15. У межах теорії надпровідності БКШ, навіть без урахування кулонівського відштовхування, це означає, що критична температура для таких сполук не перевищує 0,4К. Однак це суперечить даним для деяких солей BEDT-TTF, у яких  $T_c > 12K$ . Дані вимірів надпровідникової щільності  $\Delta$ , одержані методами тунельної та мікроконтактної спектроскопії показують, що її величина не суперечить фононному механізму парування для надпровідників із слабким зв'язком. Тому другою групою фононів, котрі можуть спричинити надпровідне парування носіїв, може бути група внутрішньомолекулярних коливань.

На даний час існує дві методики оцінки значень констант ЕКВ. Згідно з першою методикою (так звана модель диміра), запропонованою Райсом [I], розглядається взаємодія внутрішньомолекулярних коливань та електронного переходу з переносом заряду в ізольованому димірі. Висновком цієї феноменологічної моделі є формула, яка описує спектр оптичної провідності  $\epsilon(\omega)$ , у котрому поблизу частот повносиметричних  $A_g$  мод (неактивних у ІЧ спектрах поглинання) виникає  $n$  інтенсивних ліній, так званих вібронних смуг (де  $n$ -кількість  $A_g$  мод). Домагаючись при розрахунках найкращого узгодження обчислених та експериментальних спектрів, можна отримати значення констант ЕКВ  $\lambda_n$ , які є параметрами цієї моделі.

Друга методика, запропонована Ліпарі [II], базується на прямому розрахунку константи ЕКВ  $h\omega_1 g_1 = 1/\sqrt{2} (\partial\epsilon_\gamma/\partial Q_1)$ , (де  $\epsilon_\gamma$ -енергія ВЗМО,  $\omega_1$ -частота 1-того  $A_g$  коливання,  $Q_1$ -1-та нормальна координата) квантово-хімічними методами.

Для цього необхідно:

- 1) розрахувати координати атомів у молекулі для кожного нормального коливання, що взаємодіє з електронною підсистемою;
- 2) розрахувати електронну енергію молекулярної орбіталі (МО) для кожної такої геометричної структури;
- 3) із нахилу залежності енергії МО від величини зміщення нормальної координати розрахувати значення константи  $g_1$ .

Проведено співставлення результатів розрахунків констант ЕКВ для цілого ряду низькорозмірних сполук. У випадках, коли придатність моделі диміра не викликає сумнівів, узгодження між значеннями констант, розрахованих обидвома методами, цілком задовільне. Однак, у тих випадках, коли досить жорсткі обмеження застосування першої моделі не беруться до уваги, мають місце значні розходження у значеннях констант ЕКВ, розрахованих різними методами. У зв'язку з цим можна зробити висновок, що найбільш надійним методом опису констант ЕКВ в ВЕДТ-ТГ та інших споріднених з ним сполук, які здатні утворювати квазідвовірні структури, що проводять, є їх прямий розрахунок квантово-хімічним методом.

У четвертому параграфі описані методики виготовлення зразків, а також дається список лабораторій, які представили деякі об'єкти дослідження (лаб. проф. Е.Б.Ягубського, ІХФЧ АН Росії; лаб. проф. Д. Швайцера, Фізичний ін-т Університету Штуттгарта; лаб. проф. А.Граї, Ін-т молекулярної фізики АН Польщі).

Описана модифікована та автоматизована нами експериментальна апаратура, яка використовувалась для характеристики транспортних властивостей деяких сполук, а також кристалів, що зазнали різних фізико-хімічних впливів.

Розглядаються методики реєстрації спектрів комбінаційного розсіювання, а також поглинання і відбиття досліджуваних зразків у поляризованому світлі в широкому діапазоні частот і температур на різних типах спектрометрів (Spec, Bruker IFS-113v, BOMEM DA3.01 та ін.).

Розрахунок оптичних характеристик квазідвовірних сполук із спектрів відбиття проводився за допомогою співвідношень Крамерса-Кроніга. Детально розглянуті способи розрахунку, шляхи його програмної реалізації, а також апроксимації спектру відбиття у ділянки спектру, де він не реєструвався. У деяких випадках для розрахунку оптичних параметрів досліджуваних сполук використовувалась модель осцилятора Друде-Лоренца.

Розглянуто методи проведення розрахунку коливань великих органічних молекул у нормальних координатах, а також їх електронної структури напівемпіричним методом MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap).

У другому розділі представлені дані з інтерпретації експериментальних електронних та коливальних спектрів BEDT-TTF, BMDT-TTF та BEDO-TTF - ряду хімічно подібних донорів, які утворюють катіон-радикальні солі, що проводять, з різними аніонами.

У першому параграфі співставляються спектри електронного поглинання нейтральних донорних молекул та їх катіон-радикалів у складі моновалентних солей з галогенами.

У спектрах BEDT-TTF спостерігаються смуги 30800, 28600 та 20600  $\text{см}^{-1}$ , а у BMDT-TTF - 30700 і 28300  $\text{см}^{-1}$ , віднесені нами до внутрішньомолекулярних переходів. В спектрах катіон-радикалів цих донорів вищезгадані смуги теж присутні, хоча їх частоти дещо змінюються: (31200, 28700 і 20500  $\text{см}^{-1}$ ) та (31200 і 28300  $\text{см}^{-1}$ ) відповідно. В цих спектрах з'являються також нові смуги при (21700 і 18300  $\text{см}^{-1}$ ) та (21400 і 18300  $\text{см}^{-1}$ ), які, очевидно, відносяться до внутрішньомолекулярних переходів з і на ВЗМО. Крім того, в спектрах бромідів BEDT-TTF і BMDT-TTF у ближньому ІЧ діапазоні проявляються смуги при 10300 і 11000  $\text{см}^{-1}$ . Такі низькочастотні переходи неможливі в ізолюванні молекулі. Очевидно, в кристалі ці катіон-радикали

утворюють димери, а дані смуги слід розглядати як переходи з переносом заряду між молекулами цього димеру.

Дані щодо структури цих сполук на даний час відсутні. Можна зробити припущення, що, по аналогії із структурою інших моновалентних солей, де катіон-радикали утворюють стоси, в досліджених бромідах реалізується такий самий структурний мотив, який сприяє утворенню димерів. Величина енергії смуги з переносом заряду (при  $t \ll U$ ) визначає кулонівський фактор  $U$  - важливий параметр, що визначає силу електрон-електронної взаємодії. У BEDT-TTF він на 25-30% менший, ніж у TTF, що зумовлено його більшими розмірами та спряженим характером зв'язків.

Як уже відзначалось, необхідні для розрахунку констант ЕКВ значення прирощень декартових координат кожного атома при відповідному нормальному коливанні можуть бути отримані, якщо відоме валентне силове поле цієї молекули, котре, в свою чергу, можна одержати при рішенні зворотної спектральної задачі, яка у загальному випадку єдиного рішення не має. Тому питання, наскільки адекватно запропонований варіант силового поля відбиває картину коливань в BEDT-TTF, є одним із головних для даного методу оцінки констант ЕКВ. Критерієм цієї оцінки може служити, в першу чергу, якнайкраще узгодження розрахованого і експериментального спектру, а також можливість адаптації цього силового поля до опису коливань у ряді подібних молекул.

У другому параграфі представлені коливальні спектри (КР та ІЧ) BEDT-TTF і його дейтероаналога, а також спектри поглинання у поляризованому світлі молекул, що являють собою практично половинки BEDT-TTF. Завдяки наявності структурних та симетричних кореляцій спільний аналіз цих спектральних даних дав змогу розділити смуги за типами симетрії. Включення у цей аналіз спектрів дейтероаналогів дав змогу ідентифікувати коливання СН зв'язків етиленового фрагменту.

При побудові валентного силового поля (із допущенням  $D_{2h}$  симетрії BEDT-TTF) використовувався набір з 79 внутрішніх координат, 29 із яких характеризували зміни довжин зв'язків, а 50 - валентних кутів. Додатковим критерієм при відбиранні альтернативних варіантів у процесі первинного віднесення смуг служило співставлення результатів розрахунку для всіх досліджених сполук.

Одержання в результаті набір силових сталих дає при розрахунку хороше узгодження обчислених та експериментальних спектрів.

Подається також описання коливальних мод у термінах розподілу потенційної енергії (РПЕ) по внутрішніх координатах молекули. Аналіз РПЕ підтвердив віднесення більшості фундаментальних смуг, яке ґрунтувалося на співставленні спектральних даних. Крім того, РПЕ вказує на сильне перемішування форм більшості фундаментальних мод і відсутність у них характеристичності.

У третьому параграфі представлені КР та ІЧ спектри EMDT-TTF в поляризованому світлі і результати по віднесенню смуг фундаментальних коливань, а також результати розрахунку їх частот і форм у нормальних координатах. Поділ смуг за типами симетрії проводився на підставі даних поляризаційних вимірів, а їх віднесення базувалося на співставленні положення смуг в спектрах EMDT-TTF і BEDT-TTF, а також інших похідних TTF. Для опису валентного силового поля використовувався набір коливальних координат, аналогічний раніше запропонованому для BEDT-TTF. Був одержаний варіант силового поля, який дає при розрахунку хороше узгодження обчислених та експериментальних частот.

Співставлення значень деяких діагональних силових сталих показує, що при переході від BEDT-TTF до EMDT-TTF спостерігається їх зростання для подвійних C=C зв'язків (центральної і кільцевих), а також C-S зв'язків у центральному C<sub>2</sub>S<sub>4</sub> фрагменті. Одночасно зменшується жорсткість C-S зв'язків, що прилягають до кільцевих C-C зв'язків. Найсильніше заміна термінального фрагменту впливає на частоти коливань атомів периферійних кілець. Силова стала C-S зв'язку у фрагменті S<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> значно зменшується порівняно з BEDT-TTF, хоча частота її коливань зростає. Зроблено висновок, що зменшення розмірів периферійного кільця веде до консервації більшої частини π-електронної густини на атомах TTF-фрагменту. Це і зумовлює зростання частот і відповідних силових сталих, що відносяться до даного фрагменту у EMDT-TTF. Цей висновок, зроблений на підставі аналізу силового поля, далі підтвердився при квантовохімічних розрахунках.

Таким чином, силове поле BEDT-TTF може бути легко адаптоване для опису коливань в EMDT-TTF, а зміни основних силових сталих корелюють із змінами в розподілі π-електронної густини.

В четвертому параграфі представлені КР та ІЧ спектри BEDO-TTF, результати віднесення смуг фундаментальних коливань і розрахунку їх частот і форм. BEDO-TTF також є аналогом BEDT-TTF, у якому атоми

сірки в 6-членних циклах замінені атомами кисню. Враховуючи, що структура цих донорів не зазнає сильних змін, таке заміщення можна, у певному сенсі, розглядати як ізотопне.

Через наявність у елементарній комірі BEDO-TTF двох пар молекул, довгі осі яких майже перпендикулярні, аналіз спектрів поглинання у поляризованому світлі не дає можливості розділити смуги за їх симетрією. Ось тому основою вибору критерію віднесення смуг стало припущення, що частоти коливань, які відносяться до спільних як для BEDO-TTF, так і для BEDT-TTF фрагментів, повинні бути близькими. По аналогії з BEDT-TTF віднесено смуги валентних коливань C=C і C-S зв'язків у фрагменті TTF, а також смуги валентних та деформаційних коливань C-H зв'язків етиленового фрагменту. Також досить легко знаходяться в КР спектрі характеристичні  $A_g$  коливання C-O-C зв'язків і низькочастотне деформаційне коливання костяку молекули. Ті смуги, що залишилися, віднесені до коливань 6-членних циклів. Вони помітно зміщені у високочастотну ділянку спектру порівняно з їх аналогами в BEDT-TTF, що і можна було передбачити при S → O заміщенні.

В області валентних CH коливань крім смуг наявних в спектрі BEDT-TTF, спостерігаються дві інтенсивні, досить широкі смуги (2862 і 2872  $\text{cm}^{-1}$ ), частоти яких значно (майже на 100  $\text{cm}^{-1}$ ) менші. На нашу думку, це може зумовлюватися наявністю у деяких атомів водню етиленових фрагментів скорочених, порівняно з сумою Ван-дер Ваальсових радіусів, контактів з електронегативними атомами кисню сусідніх молекул BEDT-TTF, тобто утворенням воднеподібних зв'язків. Наявність таких контактів, що спостерігались у провідних комплексах BEDT-TTF, повинна знижувати частоту відповідного CH коливання. Цією ж причиною, очевидно, можна пояснити розщеплення смуг деформаційних  $\text{CH}_2$  мод, а також інтенсивного антисиметричного коливання C-O-C зв'язків (1156 і 1159  $\text{cm}^{-1}$ ) в ІЧ спектрі. Останнє зникає у спектрі розчину BEDO-TTF у  $\text{CS}_2$ , де CH...O взаємодія набагато слабша.

Для описання валентного силового BEDO-TTF поля використовувався той же набір силових сталих, що і для BEDT-TTF. Одержаний варіант силового поля дає цілком задовільну відповідність експериментальних і розрахованих частот. Співставлення значень силових сталих BEDO-TTF і BEDT-TTF показує, що заміна сірки на кисень веде до значного зростання (до 25%) всіх силових сталих, які відносяться до 6-членного кільця, що свідчить про збільшення його жорсткості. Це, очевидно,

зумовлюється введенням в нього більш електронегативних атомів, які відтягують на себе значну  $\pi$ -електронну густину, що підтверджується квантовохімічними розрахунками.

Таким чином, на цьому етапі одержано досить стабільне силове поле для нового класу донорів. Воно дає хороше узгодження розрахунку і експерименту. Зміни в ньому при заміні термінальних груп, а також  $S \rightarrow O$  заміщенні, добре корелюють із змінов структурних параметрів і даними квантовохімічних розрахунків. Це підтверджує адекватність запропонованого силового поля для опису коливальних спектрів широкого класу органічних донорів на основі TTF.

У третьому розділі представлені результати віднесення коливальних смуг в ІЧ та КР спектрах катіон-радикалів BEDT-TTF<sup>+</sup> і BMDT-TTF<sup>+</sup>; розрахунки фундаментальних коливань цих молекул в нормальних координатах; результати розрахунку значень констант ЕКВ для всіх досліджених молекул та їх аналіз, а також дані, що стосуються проявлень ЕКВ в ІЧ та мікроконтактних спектрах.

При віднесенні смуг BEDT-TTF<sup>+</sup> і BMDT-TTF<sup>+</sup>, представленого у першому параграфі, враховувались величини і знаки зсувів деяких частот у їх спектрах порівняно із їх значеннями у спектрах нейтральних молекул. Природа цих зсувів пов'язана з принципово відмінним характером вкладів (зв'язуючим і розпушуючим) різних зв'язків у хвильову функцію ВЗМО цих молекул, що впливає із квантовохімічних розрахунків. При іонізації донора відбувається зниження  $\pi$ -електронної густини на ВЗМО, що спричиняє послаблення центрального і кільцевих С-С зв'язків (їх вклад у ВЗМО зв'язуючий) та підсилення зв'язків С-S у центральному TTF фрагменті, вклад яких у ВЗМО є розпушуючим. При цьому відповідно зменшуються частоти коливань С-С зв'язків і збільшуються частоти коливань зв'язків С-S. Очевидно, що частоти коливань зв'язків, вклад яких у ВЗМО незначний, а саме С-С та С-N зв'язків етиленового фрагменту, практично не зазнають іонізаційного зсуву.

Розрахунок частот і форм нормальних коливань BEDT-TTF<sup>+</sup> проводився для тих самих значень довжин зв'язків і кутів, що і у випадку нейтральної молекули, із використанням того ж самого набору силових сталих. Вдалося отримати задовільне узгодження експериментальних і розрахованих частот. Однак, для цього довелося варіювати усі члени матриці силових сталих, а не лише її діагональні члени (як це робилось при розрахунку TMTTF<sup>+</sup>). Опосередковано це

свідчить про значну делокалізацію  $\pi$ -електронної густини в BEDT-TTF<sup>+</sup>

Порівняння силового поля BEDT-TTF і BEDT-TTF<sup>+</sup> показує, що в катіон-радикалі значно зменшуються силові сталі C=C зв'язків, а сталі зв'язків C-S помітно збільшуються, окрім периферійних, що межують з етиленовим фрагментом. Силові сталі останніх, а також C-C і C-H зв'язків практично не змінюються. Це добре узгоджується з результатами наших квантовохімічних розрахунків, які вказують на делокалізацію  $\pi$ -електронної густини в BEDT-TTF<sup>+</sup> і зростання  $I_1$  на атомах сірки 6-членного циклу при переході від нейтральної молекули до катіона.

Представлені вище міркування щодо інтерпретації коливань у спектрі BEDT-TTF<sup>+</sup> повною мірою стосуються віднесення коливань EMDT-TTF<sup>+</sup>. Однак ця сполука характеризується деякими особливостями. Для EMDT-TTF<sup>+</sup> також одержано варіант силового поля, котрий дає хороше узгодження розрахованих і експериментальних частот. Співставляючи значення силових сталей EMDT-TTF і EMDT-TTF<sup>+</sup> можна помітити такі самі тенденції їх змін у центральному фрагменті, як і у випадку BEDT-TTF. Що стосується силових сталей 5-членного циклу при переході від нейтральної молекули до катіона, то вони змінюються несуттєво.

Квантовохімічний розрахунок розподілу  $\pi$ -електронної густини для EMDT-TTF і EMDT-TTF<sup>+</sup> показує, що на їх центральному C<sub>2</sub>S<sub>4</sub> фрагменті локалізована більша густина порівняно відповідно з BEDT-TTF і BEDT-TTF<sup>+</sup>. Це, очевидно, зумовлює значно більші значення силової сталої C-S зв'язків для EMDT-TTF у цьому фрагменті. Крім того, із розрахунку випливає, що вклади атомів 5-членного кільця у ВЗМО значно менші, ніж 6-членного. Це добре корелює із меншими значеннями силових сталей периферійного циклу в EMDT-TTF і їх змінами при іонізації.

Таким чином, запропонований нами варіант силового поля для опису коливань тілопохідних TTF відповідає ще одному критерію адекватності. З його допомогою можуть бути інтерпретовані коливання не тільки нейтральних молекул, але й їх катіонів.

На основі представлених вище даних можуть бути розраховані вектори зміщень атомів для A<sub>g</sub> коливань всіх досліджених у даній роботі сполук. Амплітуда зміщень після відповідного нормування використовувалась при розрахунку констант ЕКВ, які представлені у другому параграфі.

Різні квантовохімічні методи розрахунку електронної структури молекул можуть давати результати, що суттєво відрізняються один від одного. На момент початку представленої роботи були визначені константи ЕКВ для TTF і TCNQ (III), при розрахунку енергія ВЗМО яких використовувалась одна із версій CNDO. Як вже відзначалось, у нашому випадку використовувався більш сучасний метод MNDO, який добре описує властивості молекули в основному стані. Тому для коректності порівняння значення констант для TTF і TTF<sup>+</sup> були перераховані цим методом, при цьому силове поле, яке використовувалось для розрахунку змінь, дещо коректувалось.

В таблицях I і II приведені значення констант ЕКВ для всіх повносиметричних коливань TTF, BMDT-TTF, BEDT-TTF та їх катіон-радикалів, а також BEDO-TTF. В останній лінійці цих таблиць представлені значення "енергії зв'язку полярону" - сумарне значення зниження енергії ВЗМО, зумовленого взаємодією з A<sub>g</sub> коливаннями  $\Sigma = \Sigma \hbar \omega_i^2$  в міліелектронвольтах.

Для катіон-радикалів TTF і його тіпохідних найбільше значення констант мають моди  $\omega_3$  (синфазне розтягнення C=C зв'язків в TTF фрагменті) і моди  $\omega_6$ ,  $\omega_7$  та  $\omega_9$  у TTF<sup>+</sup>, BMDT-TTF<sup>+</sup> і BEDT-TTF<sup>+</sup> відповідно, які мають близькі форми і відносяться до розтягнення C-S зв'язків у центральному і периферійному циклах. При цих коливаннях атоми C і S, орбіталі яких дають великий вклад у ВЗМО зазнають значних змінь, що в свою чергу спричиняє сильні зміни її енергії.

Енергії зв'язку полярону  $\Sigma$  для BMDT-TTF<sup>+</sup> і BEDT-TTF<sup>+</sup> мають близькі значення, однак слід відзначити значно більший вклад низькочастотних мод  $\omega_7$ ,  $\omega_8$  та  $\omega_9$  в BMDT-TTF<sup>+</sup>.

Значно відрізняються величини констант ЕКВ для коливань молекули BEDO-TTF, особливо для мод 6-членного циклу. З метою інтерпретації цього ефекту проведено розрахунки розподілу  $\pi$ -електронної густини у цій сполуці та її катіон-радикалі. Порівняння з розподілом, одержаним для BEDT-TTF та BMDT-TTF, дає змогу стверджувати, що подібними він є тільки для центрального C<sub>2</sub>S<sub>4</sub> фрагменту, хоча характер орбіталей зберігається для усього TTF фрагменту. Тому високі значення констант мають ті ж самі моди  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ ,  $\omega_9$ .

Введення в 6-членне кільце атомів з більшою електронегативністю кардинально змінює розподіл  $\pi$ -електронної густини на його атомах. В BEDO-TTF велика за абсолютною величиною густина локалізована на атомах кисню і атомах вуглецю етиленового фрагменту. Очевидно, цим і

Таблиця I. Константи ЕКВ для  $A_g$  коливань в TTF, BMDT-TTF, BEDT-TTF і BEDO-TTF.

i	TTF		BMDT-TTF		BEDT-TTF		BEDO-TTF	
	$\omega_i, \text{cm}^{-1}$	$g_i$	$\omega_i, \text{cm}^{-1}$	$g_i$	$\omega_i, \text{cm}^{-1}$	$g_i$	$\omega_i, \text{cm}^{-1}$	$g_i$
1	3076	0.028	2932	0.011	2948	0.006	2954	0.027
2	1554	0.675	1556	0.297	1553	0.374	1654	0.425
3	1500	0.697	1509	0.566	1483	0.595	1527	0.549
4	1079	0.124	1394	0.029	1414	0.054	1454	0.045
5	737	0.172	843	0.012	1256	0.076	1279	0.092
6	463	0.560	685	0.163	982	0.014	1203	0.241
7	235	0.120	508	0.336	900	0.030	1014	0.153
8			470	0.027	656	0.156	860	0.300
9			381	0.226	488	0.506	423	0.555
10			146	0.316	440	0.341	590	0.153
11					302	0.035	474	0.463
12					146	0.179	173	0.115
$\Sigma^*$	201.6		90.8		118.0		152.7	

Таблиця II. Константи ЕКВ для  $A_g$  коливань в TTF<sup>+</sup>, BMDT-TTF<sup>+</sup> і BEDT-TTF<sup>+</sup>.

i	TTF <sup>+</sup>		BMDT-TTF <sup>+</sup>		BEDT-TTF <sup>+</sup>	
	$\omega_i, \text{cm}^{-1}$	$g_i$	$\omega_i, \text{cm}^{-1}$	$g_i$	$\omega_i, \text{cm}^{-1}$	$g_i$
1	3078	0.074	2896	0.032	2912	0.022
2	1496	0.054	1461	0.171	1465	0.165
3	1418	0.869	1419	0.765	1427	0.746
4	1074	0.104	1380	0.003	1421	0.102
5	755	0.077	854	0.024	1287	0.063
6	493	0.795	668	0.187	979	0.140
7	260	0.130	516	0.524	896	0.117
8			496	0.098	672	0.192
9			442	0.210	508	0.476
10			174	0.116	483	0.050
11					318	0.025
12					159	0.041
$\Sigma^*$	178.6		132.0		127.0	

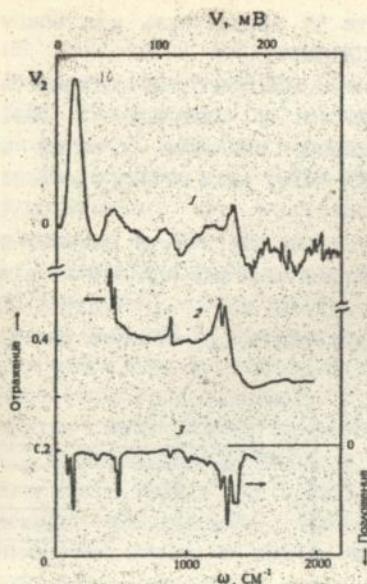
ДНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

зумовлюється значне збільшення констант ЕКВ для коливань  $\omega_6$ ,  $\omega_7$ , і  $\omega_8$ , у форми яких входять розтягнення зв'язків С-О і С-С. Цей факт добре узгоджується з експериментальними даними. Якщо в ІЧ спектрах солей ВЕДТ-ТТГ за інтенсивністю домінують вібронні смуги, пов'язані з  $A_g$  модами  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  і  $\omega_9$  (детальне описання яких буде представлено нижче), то у спектрі (ВЕДО-ТТГ)<sub>2</sub>Сl (Н<sub>2</sub>О) майже ту ж саму інтегральну інтенсивність мають вібронні смуги, що відносяться до  $A_g$  мод  $\omega_6$ ,  $\omega_7$ ,  $\omega_8$ .

У четвертому параграфі представлені результати досліджень проявлень ЕКВ в ІЧ та мікроконтактних спектрах. Із аналізу спектрів електронного поглинання випливає, що структура моновалентних солей диміризована. Згідно з моделлю димірів Райса це повинно спричинити появу вібронних смуг в ІЧ спектрах цих сполук, які пов'язані із взаємодією  $A_g$  мод катіон-радикала з електронними переходами з переносом заряду в димірі.

Віднесення фундаментальних коливань у спектрі ВЕДТ-ТТГ<sup>+</sup> і ВМДТ-ТТГ<sup>+</sup> дозволило ідентифікувати ці вібронні смуги, які внаслідок своєї змішаної електронно-коливальної природи повинні бути досить інтенсивними. Дійсно, в ІЧ спектрі (ВЕДТ-ТТГ)Вг спостерігаються дуже інтенсивні смуги 1398 і 478 см<sup>-1</sup>, а в ІЧ спектрах (ВМДТ-ТТГ)Вг - також дуже інтенсивна смуга 1316 см<sup>-1</sup> і три смуги 415, 360 та 345 см<sup>-1</sup>. Цілком очевидно, що ці смуги пов'язані з  $A_g$  модами  $\omega_3$  і  $\omega_9$  для ВЕДТ-ТТГ<sup>+</sup> та  $\omega_3$ ,  $\omega_7$ ,  $\omega_8$  і  $\omega_9$  - для ВМДТ-ТТГ<sup>+</sup> (табл. II), які, згідно з нашими розрахунками, мають найбільші константи ЕКВ. Слід відзначити, що досить велику константу ЕКВ мають і  $A_g$  моди  $\omega_2$  для ВЕДТ-ТТГ<sup>+</sup> і ВМДТ-ТТГ<sup>+</sup>. Внаслідок значного перемішування форм  $A_g$  мод  $\omega_2$  і  $\omega_3$  заміна аніона може спричинитися до перерозподілу вкладів від кільцевих і центрального С=С зв'язків в них та відповідної зміни констант. Цим, найімовірніше, можна пояснити наявність двох смуг 1401 і 1331 см<sup>-1</sup> у спектрі (ВЕДТ-ТТГ)I<sub>3</sub>, хоча, не виключено, що вони є наслідком взаємодії однієї  $A_g$  моди з переходами у димірах різних типів.

Таким чином, ЕКВ спричиняє появу в ІЧ спектрах додаткових смуг поглинання. Однак для теорії надпровідності важливо наскільки ефективно молекулярні коливання взаємодіють із вільними носіями. Прямим експериментальним методом, який дає відповідь на це питання, є метод мікроконтактної спектроскопії, котрий дозволяє безпосередньо одержувати спектральну функцію електрон-фононої взаємодії (ЕФВ).



На малюнку показано спектр гетероконтакту  $\text{Cu} \rightarrow \beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  при 4,2K (крива 1) і для порівняння представлені спектри відбиття  $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  (крива 2 (IV)) та поглинання  $(\text{BEDT-TTF})\text{I}_3$  (крива 3). Можна спостерігати, що особливість на другія похідні ВАХ мікроконтакту ( $V_2$ ) при 54 меВ корелює з положенням смуг 454 і 430  $\text{cm}^{-1}$ , а максимум при 170 меВ (1300  $\text{cm}^{-1}$ ) знаходиться поблизу розщепленої смуги 1300  $\text{cm}^{-1}$  у спектрі відбиття  $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ . Положення особливостей у мікроконтактному спектрі узгоджується із частотами смуг у спектрі поглинання  $(\text{BEDT-TTF})\text{I}_3$ , які пов'язані з ЕКВ  $A_g$  коливань C-S і C-S зв'язків та переходів з переносом заряду. Проявлення віб

ронних смуг у спектрі провідного комплексу  $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  також спричиняється взаємодією цих коливань, але вже з міжзонними електронними переходами, які виникають внаслідок розщиплення зони провідності, зумовленого диміризованістю структури. У області 14-17 меВ в спектрі мікроконтакту спостерігається інтенсивна особливість, яка являє собою суперпозицію розсіювання носіїв на фонах міді і  $A_g$  коливаннях аніона  $\text{I}_3$ .

Поряд із доказом значного вкладу ЕКВ в спектральну функцію ЕФВ, за допомогою мікроконтактної спектроскопії може бути отримане значення величини надпровідної щільності  $\Delta$  - надзвичайно важливої характеристики надпровідного стану. Відомо, що  $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  при тиску біля 1 кбар переходить в так звану  $\beta_H$ -фазу з  $T_c = 8\text{K}$ . Тому, якщо контактуючі електроди досить сильно стиснуті, у приконтактній області тиск може перевищити пороговий для утворення  $\beta_H$ -фази. Для таких контактів при 4,2K  $V_2(V)$  має при малих зміщеннях г-подібну особливість, положення точки перегинання у якій визначає  $\Delta$ . Для контакту  $\text{Cu} \rightarrow \beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  величина  $\Delta$  становить 1,5 меВ, а відношення  $2\Delta/k_B T_c \approx 4,1$ , що лише незначно перевищує значення,

передбачене теорією ЕКШ, і підтверджує її придатність для опису надпровідності у сполуках на основі BEDT-TTF.

У третьому параграфі із використанням констант ЕКВ оцінюються величини  $T_C$ , які можуть реалізовуватися у сполуках та базі досліджених донорів; і оскільки найкраще вивченим об'єктом є надпровідники на основі BEDT-TTF, у першу чергу такі оцінки зроблені для цього донора.

У роботі Ямаджі [VI] в рамках теорії ЕКШ розглянута модель, в якій враховуються вклади у потенціал притягання між носіями як від акустичного фонону (константа  $\lambda_0$ ), так і від  $n$  внутрішньомолекулярних фононних мод (константи  $\lambda_i$ ). Формула для  $T_C$  має вигляд:

$$k_B T_C = \frac{2\gamma\theta_D}{\pi} \exp \left[ \frac{1}{\lambda_0 + \frac{1}{x_1 + \frac{1}{\lambda_1 + \frac{1}{x_2 + \frac{1}{\dots + \frac{1}{x_{n+1} + \mu}}}}} \right]}$$

де  $\gamma = 1,78107$  - стала Ейлера;

$$x_i = \frac{\min(\omega_i D_1) \min(\omega_i D_2)}{\min(\omega_{i-1} D_1) \min(\omega_{i-1} D_2)}; \quad i \geq 1;$$

$D_1$  і  $D_2$  - верхня і нижня границі зони провідності;  $\theta_D$  - температура Дебая.

Кулонівська взаємодія враховується членом  $\mu = N(0) U$ , де  $U$  - енергія електронного відштовхування на одному вузлі;  $N(0)$  - густина станів на рівні Фермі.

В розрахунку Ямаджі для оцінки  $T_C$  у сполуках BEDT-TTF використовувались константи ЕКВ для TTF, що на наш погляд, не зовсім коректно. По-перше, константи ЕКВ для цих донорів дещо відрізняються; по-друге, у зв'язку з тим, що провідні шари складаються з заряджених молекул, більш точним уявляється використання констант ЕКВ для катіон-радикалу.

З метов конкретизації параметрів оцінка  $T_C$  проводилась для параметрів  $\beta$ -BEDT-TTF) $_2I_3$ . Якщо ми прийmemo  $N(0) = 4,4 \cdot eV^{-1}$ , що витікає із оптичних експериментів [IV], за формулою  $\lambda_1 = g_1 h \lambda_1 N(0)$  знаходимо значення  $\lambda_1$ . Оскільки  $\Sigma \lambda_i = 0,56 < 1$ , то цю сполуку можна розглядати як надпровідник із слабким зв'язком, а модель Ямаджі цілком адекватна для її опису.

Для оцінки  $\mu$  використовувалось значення енергії переходу з переносом заряду в (BEDT-TTF)Br. У провідних сполуках ефект екранування суттєво знижує  $U$ . Згідно з [VI]  $U_{\text{еф}} = U/(1+U/W)$ , де  $W$  - ширина зони провідності. Підставляючи у формулу  $U = 1,2 \text{ eV}$  і  $W = 0,1$

еВ (враховуючи димеризацію) одержуємо  $U_{\text{эф}} = 0,1$  еВ. Для  $\lambda_{\text{ак}} = \lambda_0$  обирались значення 0,15, а величина  $\theta_c$  для  $\beta$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  становить 200К. Підставляючи всі ці параметри, а також  $\lambda_1$  у формулу для  $T_c$  одержуємо  $T_c \approx 8\text{К}$ , що відповідає температурі, яка експериментально спостерігається в  $\beta$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ . Збільшуючи  $N(0)$  до  $5,5 \text{ eV}^{-1}$ , що узгоджується із експериментом для  $\alpha$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Br}$  одержуємо  $T_c = 12\text{К}$ , яка також близька до величини, що спостерігається.

Аналізуючи формулу для  $T_c$  можна зробити висновок, що невелике збільшення  $U_{\text{эф}}$ , у зв'язку з експоненціальною залежністю, може дуже сильно знизити  $T_c$  при тих самих значеннях констант ЕКВ. Очевидно, цим можна пояснити сильну залежність  $T_c$  від тиску у низькорозмірних органічних надпровідниках. Накладання тиску впливає на константи ЕКВ значно слабше, ніж на ширину зони  $W$  і тим самим на  $U_{\text{эф}}$ .

Що стосується  $\text{BMdT-TTF}$  і  $\text{BEDO-TTF}$ , то значення констант ЕКВ в них навіть вищі, ніж в  $\text{BEDT-TTF}$ . Очевидно, потенційні можливості пошуку надпровідних сполук на їх основі ще далеко не вичерпані. Однією з причин відсутності надпровідників на основі  $\text{BMdT-TTF}$  може бути дещо більше, ніж у  $\text{BEDT-TTF}$ , значення кулонівського фактора  $U_{\text{эф}}$ . Низькі значення  $T_c$  у сполук на основі  $\text{BEDO-TTF}$ , найімовірніше, обумовлені розупорядкуванням, котре виникає у ґратці через здатність атомів кисню  $\text{BEDO-TTF}$  утворювати водневі зв'язки з сусідніми молекулами.

У четвертому розділі, представлені нові дані, що стосуються нового ефекту - перетворення  $\alpha$ -фази  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ , що діелектризується при 135К, у нову  $\alpha_1$ -фазу того ж складу, яка є надпровідником при  $T_c = 8\text{К}$ . Детально характеризуються електрофізичні і оптичні властивості, у тому числі і особливості ЕКВ вихідної та нової фаз; запропонований механізм такого фазового перетворення. Представлені дані, щодо нового, синтезованого нами, квазидвовимірного провідника -  $(\text{BMdT-TTF})_2\text{I}_3$ . Обговорюються його транспортні і оптичні властивості, шляхи стабілізації в ньому металевому стану. У зв'язку з тим, що неможливо одержати його структуру традиційними методами, дослідження ЕКВ у цій системі дозволили зробити висновки щодо мотивів структури та її зміну у процесі фазового перетворення.

У першому параграфі представлені дані, які стосуються досліджень провідних властивостей шарів, що виникають на поверхні монокристалів  $\text{BEDT-TTF}$  при взаємодії з йодом. Їх провідність безпосередньо після обробки невелика і має активаційний характер. Однак, їх нагрівання

протягом 8-10 годин при  $80^{\circ}\text{C}$  спричиняє значну втрату йоду і зростання провідності на багато порядків.

Дослідження температурної залежності опору  $R(T)$  показує, що при охолодженні  $R$  проходить через максимум в області 130-160K, а потім починає спадати. Цей спад значно прискорюється при  $T < 8\text{K}$  і в межах 1,5-2K практично зменшується до нуля. Збільшення часу термообробки зменшує величину опору в максимумі і залишкового опору при низьких температурах, що свідчить про наявність в шарах як йодидів  $\text{BEDT-TTF}$ , які діелектризуються при охолодженні, так і фаз, котрі мають металеві і навіть надпровідні властивості. При цьому термообробка збільшує кількість останніх. Співпадання температури збільшення опору з температурою переходу метал-напівпровідник в  $\alpha$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  навело нас на думку, що саме ця фаза є метастабільною, і при термообробці вона може трансформуватися у нову фазу, якія властива надпровідність. Слід відзначити, що йодування і термообробка кристалів  $\text{EMDT-TTF}$  не спричиняє такої різкої зміни властивостей, а лише зменшує енергію активації.

У другому параграфі детально характеризуються фізичні властивості  $\alpha$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  і так званої  $\alpha_1$ -фази, у яку вона переходить при термообробці. Кристали  $\alpha$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  мають квазідвовірний характер провідності, причому їх температурна залежність у провідній площині нагадує залежність для напівметалу. При  $138 \pm 0,5\text{K}$  у цій системі відбувається фазовий перехід метал-напівпровідник, причому його температура співпадає для всіх кристалографічних напрямків. У безпосередній близькості від переходу ( $T = 135 \pm 2\text{K}$ )  $\alpha$ -фаза поводить себе як квазіоднорізна система, що проявляється у збільшенні анізотропії провідності в провідній площині і різкому звуженні лінії ЕПР.

Різкої зміни властивостей  $\alpha$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  відбуваються при нагріванні вище  $70^{\circ}\text{C}$ . При цій температурі в системі відбувається фазовий перехід першого роду, який супроводжується поглинанням тепла і зростанням об'єму кристалу. Швидкість переходу значно зростає при збільшенні температури. Крім того при фазовому переході спостерігається стрибкоподібне зростання провідності  $\sigma$ , звуження лінії ЕПР і зміна поляризації краю металевого відбиття. Дослідження  $\sigma(T)$  показали, що кристалам  $\alpha_1$ -фази властивий металічний характер провідності квазідвовірного типу, а при  $T_c = 7-8\text{K}$  - перехід у надпровідний стан. В зв'язку з тим, що кристали  $\alpha_1$ -фази мають

мозаїчний характер, не вдається виконати детальний рентгеноструктурний аналіз. Однак, аналіз наявних структурних даних, а також результатів досліджень транспортних, магніторезонансних і оптичних властивостей, викладених в третьому параграфі, показав подібність нової  $d_t$ -фази і  $\beta$ -фази  $(BEDT-TTF)_2I_3$ .

При дослідженні спектрів ЕПР  $d_t$ -фази виявлено розщеплення лінії при Т=50К на дві компоненти, яке відсутнє у спектрі  $\beta$ -фази. Враховуючи схожість мотивів структури цих фаз  $(BEDT-TTF)_2I_3$ , зроблено висновок, що розщеплення може спричинятися лише утворенням макродефектів типу двійників у процесі структурного фазового перетворення.

Цікаві ефекти, зумовлені надпровідністю  $d_t$ -кристалів проявляються у спектрах ЕПР. Нижче 4,2К в них можна побачити нерезонансні особливості поглинання НВЧ випромінювання, типові для "жорстких" надпровідників II-го роду. Спектрометр реєструє значне зниження НВЧ втрат у слабких магнітних полях, низькочастотні шуми значної інтенсивності і польовий гістерезис рівня сигналу, що реєструється. Подібні ефекти спостерігалися нами при дослідженні НВЧ-поглинання у ВТНП на основі металооксидів поблизу  $T_c$ . Як і у випадку ВТНП матеріалів, для  $d_t$ -фази це свідчить про суттєвий розкид значень критичних параметрів різних частин кристалу. Очевидно, локальні напруження, які виникають у цих кристалах в процесі фазового перетворення, відіграють ту ж роль, що і зовнішній тиск у  $\beta$ - $(BEDT-TTF)_2I_3$ . Обидва ці фактори стоять на перешкоді утворення надструктури і стабілізують високе значення  $T_c$ .

При порівняльному дослідженні оптичних властивостей  $d$ - та  $d_t$ -фаз  $(BEDT-TTF)_2I_3$  у поляризованому світлі виявлено, що поляризація краю металевого відбиття при фазовому переході змінюється на  $90^\circ$ , в той час коли поляризація електронного переходу в  $I_3$  залишається незмінною. Із цього витікає, що при  $d \rightarrow d_t$  перетворенні молекули  $BEDT-TTF$  повинні повертатися навколо своїх довгих осей. Однак, у цьому положенні ВЗМО сусідніх молекул будуть перекриватися таким чином, що між ними буде утворюватися вузлова площина. Це енергетично невигідно. Тому, щоб понизити енергію системи, молекули  $BEDT-TTF$  повинні трохи повернутися навколо своїх коротких осей. При цьому стає зрозумілою причина виникнення двійників, оскільки останній поворот з однаковою імовірністю може відбуватися в обидва боки.

У четвертому параграфі представлені результати комплексного

дослідження фізичних властивостей нового квазідвомірного провідника  $(\text{BMDT-TTF})_2\text{I}_3$ . Спільний аналіз температурних залежностей провідності, термоерс та коефіцієнта Хола вказує, що, перебуваючи у металевому стані при  $T > 100\text{K}$ , ця сполука в інтервалі  $40 < T < 100\text{K}$  зазнає фазового переходу метал-напівпровідник.

Широкий інтервал переходу, очевидно, зумовлюється розупорядкуванням в аніонній підсистемі. Це явище спостерігалось у інших сполуках  $\text{BMDT-TTF}$  з іншими лінійними аніонами і пов'язувалось з меншими (порівняно з  $\text{BEDT-TTF}$ ) розмірами кінцевих груп, що дає змогу цим аніонам легко змінювати своє положення у міжшаровому просторі. Тому, очевидно, і не вдається одержати детальну структуру цього комплексу, хоча на рентгенограмі фіксується кілька інтенсивних рефлексів, наймовірніше, від шарів  $\text{BMDT-TTF}$ .

Потужним впливом, здатним подавити перехід метал-діелектрик, є накладення високого гідростатичного тиску. При збільшенні тиску спостерігається зниження температури мінімуму опору ( $T_{\text{min}}$ ), а також енергії активації у напівпровідниковому стані. При  $11$  кбар перехід повністю подавлюється і збільшення опору при охолодженні не спостерігається. Очевидно, збільшення тиску впорядковує положення аніонів у ґратці, про що свідчить зростання співвідношення  $R(300\text{K})/R(T_{\text{min}})$ , але при тисках до  $12$  кбар повністю цей процес не завершується, оскільки опір при низьких температурах є практично температурно незалежним, що характерно для систем з розупорядкуванням.

Аналіз спектрів відбиття  $(\text{BMDT-TTF})_2\text{I}_3$  у поляризованому світлі при різних температурах дав змогу пояснити особливості фазових станів в цій сполуці. При  $T > 100\text{K}$   $(\text{BMDT-TTF})_2\text{I}_3$  є поганим металом (напівметалом), про що свідчать малий час релаксації (в формулі Друде) і низька рухливість, а також значно більша інтенсивність міжзонних електронних переходів в спектрі  $\epsilon(\omega)$  порівняно з поглинанням вільних носіїв. При  $T < 40\text{K}$   $(\text{BMDT-TTF})_2\text{I}_3$  є напівпровідником, величина щільності у його спектрі добре корелює з даними транспортних вимірів.

Проявлення ряду вібронних смуг при  $T < 40\text{K}$  і їх поляризація свідчать про те, що молекули  $\text{BMDT-TTF}$  при переході зміщуються перпендикулярно напрямку максимальної провідності. Співставлення властивостей  $(\text{BMDT-TTF})_2\text{I}_3$  і йодидів  $\text{BEDT-TTF}$  дозволяє зробити висновок, що його структура подібна структурі  $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ .

П'ятий розділ присвячений дослідженню коливальної структури термінальних груп BEDT-TTF та аніону у різних фазах (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. Хоча на етиленових фрагментах зосереджена мала π-електронна густина, їх атоми водню у випадку достатньої близькості до аніона можуть сильно з ним взаємодіяти, що, у свою чергу, може змінити структуру цих груп і властивості комплексу в цілому. (у тому числі і надпровідні). Такого роду взаємодія зумовлює формування надструктури в β-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (T<sub>c</sub>=1.3K) при T<180K, а подавлення її утворення невеликим зовнішнім тиском підвищує T<sub>c</sub> до 8K [VII].

Виявилось, що частоти деяких валентних СН коливань чутливі до локальних полів аніона. У першому параграфі проведена оцінка очікуваних зсувів частоти СН коливання для реальних значень зарядів і відстаней, яка показала, що частота цих коливань при взаємодії зменшується і її зсув не перевищує одиниць см<sup>-1</sup>.

Відомо, що у 6-членному циклі етиленовий фрагмент може знаходитись у двох близьких за енергією конформаціях: "eclipsed" (обидва атоми вуглецю знаходяться по один бік від площини, у якій лежить TTF-фрагмент) і "staggered" (атоми вуглецю лежать по обидва боки цієї площини). Дослідження температурної залежності спектрів поглинання різних фаз (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> у області СН коливань показали, що при 300K лінії цих коливань сильно розширені, а при охолодженні нижче 100K кожна з них розщеплюється на декілька компонент. Очевидно, при високих температурах конформаційні рухи усереднюють положення атомів Н у гратці, а при низьких температурах цей рух гальмується і кожному із компонент можна віднести до коливань водневого атому, СН<sub>2</sub> група якого належить до однієї з конформацій і який має визначене кристалічне оточення.

Детально розглянена температурна поведінка однієї із широких ліній в спектрі β і α<sub>t</sub>-фаз (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. Нижче 150K у обох спектрах вона починає розщеплюватися на три компоненти: 2913-2914 см<sup>-1</sup>, 2909-2910 см<sup>-1</sup> і 2902 см<sup>-1</sup>. Середньо і низькочастотна компоненти не змінюють свого положення при охолодженні і, можливо, їх проявлення у спектрі пов'язано із конформаційними відмінностями. Поведінка високочастотної (ВЧ) компоненти у спектрах α<sub>t</sub> і β-фаз неоднакова. В α<sub>t</sub>-фазі її частота збільшується до 2916 см<sup>-1</sup>, а в β-фазі зменшується до 2912 см<sup>-1</sup>. Це означає, що в α<sub>t</sub>-фазі є фактори, які перешкоджають утворенню коротких СН...І контактів і зменшенню частоти відповідного СН коливання, а в β фазі такі фактори відсутні

Оскільки структура цих фаз подібна, на наш погляд, це можуть бути напруження, які виникають поблизу границь двійникування. Підсилюючись при охолодженні, вони можуть викликати конформаційний перехід "eclipsed" → "staggered". Структурні дослідження  $\beta_{\text{H}}$ -фази [VII] показують, що при конформації "staggered" відсутні сильно прикорочені  $\text{C}\text{H}\dots\text{I}$  контакти.

Побудована залежність положення ВЧ компоненти у спектрах деяких надпровідників на основі BEDT-TTF від їх  $T_{\text{C}}$ . Вона показує, що  $T_{\text{C}}$  тим вища, чим вище значення частоти ВЧ компоненти. В рамках нашої моделі це означає, що  $T_{\text{C}}$  тим вища, чим слабше  $\text{C}\text{H}_2$  група взаємодіє з аніоном, тобто, чим слабкіше локальні поля аніонів спотворюють рівноважну форму молекули BEDT-TTF (за розрахунком, оптимальній структурі відповідає плоский центральний фрагмент і  $\text{C}_2\text{H}_4$  групи у конформації "staggered").

Дослідження ІЧ спектрів коливань аніона в  $\alpha$ ,  $\alpha_t$  і  $\beta$ -фазах  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ , результати яких представлені у другому параграфі, також вказують на відсутність відповідних спотворень аніона в  $\alpha_t$ -фазі. Порівнянно з іншими фазами, в її спектрах лінія валентного коливання  $\text{I}_3$  нерозщеплена і значно звужена. Крім того, інтенсивність обертальної фононої моди поблизу  $30\text{ см}^{-1}$  виявилась чутливою до фазового стану  $\alpha_t$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ . У надпровідному стані при 1,5К інтенсивність цієї моди зменшується практично до нуля. Запропоноване пояснення цього ефекту ґрунтується на припущенні, що існує сильна взаємодія цього коливання з електронним переходом через надпровідну щільну. У цьому випадку послаблення КР-лінії фонона повинно супроводжуватися виникненням у спектрі більш низькочастотної моди змішаної електронно-коливальної природи. Хоча ця мода в наших експериментах не спостерігалась, зростання інтенсивності електронної компоненти розсіювання при низьких частотах дозволяє припустити її наявність в спектрі.

У шостому розділі описуються прикладні аспекти використання інформації про ЕКВ. Вона виявилась корисною для аналізу процесів дефектоутворення при опроміюванні, які досліджити звичайними структурними методами досить важко. Зокрема, досліджувались дефекти, які виникають в середньопровідній солі  $\text{MTPP}(\text{TCNQ})_2$  (MTPP = метилтрифенілфосфонія) при опроміюванні швидкими електронами (2,5 MeV). Аналіз температурних залежностей провідності і термоерс, представлений у першому параграфі, підтверджує наявність в

МТРР(ТСNQ)<sub>2</sub> фазового переходу напівпровідник-напівпровідник при 315,5К. Цей фазовий перехід більш радіаційно стійкий, ніж надпровідний і пайерлсівський. Опромінювання дозами  $D < 15 \text{ мК/см}^2$  не зменшує власного характеру провідності, але значно знижує енергію активації. При опроміненні більш значними дозами провідність набуває стрибкового характеру.

При дослідженні оптичних спектрів, результати яких представлені у другому параграфі, показано, що іон  $\text{TCNQ}^-$  є більш радіаційно стійким, ніж нейтральна молекула. Крім того, в ІЧ спектрах виявлені вібронні смуги, пов'язані з ЕКВ в димерах  $(\text{TCNQ}^-)_2$  і  $(\text{TCNQ}_2)^-$ . Виявилось, що опромінювання значно швидше руйнує димери першого типу. Нами запропонована модель, яка описує вплив опромінювання на властивості МТРР(ТСNQ)<sub>2</sub>, і згідно з якою дефектна молекула локалізує на собі заряд та значно зменшує електрон-електронні кореляції.

#### ВИСНОВКИ

Основні результати, отримані у представленій роботі можуть бути сформульовані наступним чином.

1. Систематично досліджені електронні та коливальні спектри ряду донорних молекул, які є основою для синтезу квазідвоірних провідників та надпровідників BEDT-TTF, BMDT-TTF та їх катіон-радикалів, а також BEDO-TTF. Виконано віднесення електронних та коливальних смуг поглинання у спектрах нейтральних донорів та їх катіон-радикалів у складі моновалентних солей з галогенами.
2. Показано, що енергія електрон-електронного відштовхування  $U$  у  $\text{BEDT-TTF}^+$  значно (на 25-30%) менша, ніж у  $\text{TMTTF}$  та  $\text{TTF}$ . Це зумовлено більшими розмірами цієї молекули та спряженим характером зв'язків у ній. У  $\text{BMDT-TTF}$  значення  $U$  дещо вище, ніж у  $\text{BEDT-TTF}$ , але воно залишається значно меншим, ніж для  $\text{TMTTF}$  та  $\text{TTF}$ , що узгоджується з його проміжними розмірами.
3. Віднесення частот у коливальних спектрах нейтральних донорів та їх катіон-радикалів підтверджується розрахунком частот та форм фундаментальних коливань у нормальних координатах. Хороше узгодження результатів розрахунку з експериментальними даними, а також можливість досить легко адаптувати запропонований варіант силового поля  $\text{BEDT-TTF}$  до інших досліджуваних молекул підтверджує його адекватність для опису коливальних спектрів широкого класу органічних донорів на основі  $\text{TTF}$ .
4. Використовуючи експериментальні дані коливальної спектроскопії,

квантовохімічним методом розраховані константи електронно-коливальної взаємодії (ЕКВ) для всіх повносиметричних коливань досліджених донорів та їх катіон-радикалів. Результати розрахунків знайшли підтвердження при вивченні вібронних смуг у інфрачервоних спектрах моновалентних солей BEDT-TTF і BMDT-TTF з галогенами, а також мікроконтактних спектрів  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ . Інтенсивні особливості другої похідної ВАХ мікроконтакту знаходяться у області енергій коливань, для яких розрахунок передбачає найбільш високі значення констант. Це означає, що взаємодія електронів провідності із внутрішньомолекулярними коливаннями може бути однією з причин утворення електронних пар.

5. Показано, що розраховані значення констант ЕКВ для BEDT-TTF $^+$  достатні для реалізації надпровідного стану з  $T_C = 8$ -12K у комплексів на основі цього донора (в рамках моделі, запропонованої в (VI)). Значення констант ЕКВ для BMDT-TTF та BEDO-TTF ставлять їх у ряд перспективних донорів для синтезу надпровідних сполук на їх основі. Однією з причин відсутності надпровідників на основі BMDT-TTF може бути дещо більше, ніж у BEDT-TTF, значення кулонівського фактора  $U_{\text{еф}}$ . Низькі значення  $T_C$  у сполук на основі BEDO-TTF найімовірніше зумовлені розупорядкуванням, яке виникає у ґратці через здатність атомів кисню BEDO-TTF утворювати водневі зв'язки з сусідніми молекулами.

6. Розроблена технологія отримання тонких шарів, що проводять, шляхом легування йодом поверхні кристалів BEDT-TTF та BMDT-TTF із наступною термообробкою. Показано, що шари на поверхні BEDT-TTF проявляють надпровідні властивості з початком переходу при 8K, а шари на поверхні BMDT-TTF мають напівпровідниковий характер провідності із енергією активації 0,021 eV поблизу 40K.

7. Охарактеризовані провідні властивості  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  вздовж різних кристалографічних осей. Показано, що, незважаючи на двовірний характер провідності, в ній при  $T_{\text{п}} = 138 \pm 0,5\text{K}$  відбувається фазовий перехід метал-напівпровідник, причому температура цього переходу однакова для всіх кристалографічних напрямків. У безпосередній близькості біля  $T_{\text{п}}$   $\alpha$  фаза поводить себе як квазіоднорізна система, що проявляється у збільшенні анізотропії провідності в площині  $ab$  і різкому звуженні лінії ЕПР.

8. Виявлено, що при нагріванні вище 70°C в  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  відбувається фазовий перехід першого роду, який супроводжується

поглинанням тепла і збільшенням об'єму кристала. Він також супроводжується стрибкоподібним зростанням провідності, звуженням у декілька разів лінії ЕПР, зміною поляризації краю металічного відбиття.

9. На відміну від  $d$ -фази вихідних кристалів, що діелектризуються, нова  $d_t$ -фаза, яка утворюється в результаті термообробки, має надпровідні властивості з  $T_C = 7-8\text{K}$ . Аналіз рентгеноструктурних даних, спектрів відбиття і особливостей ЕПР показав подібність  $d_t$ -фази і  $\beta$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ . На основі цих даних запропонована модель молекулярної динаміки при  $d \rightarrow d_t$  перетворенні.

10. При дослідженні спектрів ЕПР  $d_t$ -фази  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  виявлено розщеплення лінії при  $T < 40\text{K}$  на дві компоненти, що не має місця у спектрі  $\beta$ -фази. Цей ефект пояснюється наявністю макроскопічних неоднорідностей (двіяників) у кристалах  $d_t$ -фази, які виникають при фазовому перетворенні. Їх наявність, а також пов'язані з ними локальні напруження, очевидно, сприяють стабілізації стану з  $T_C = 7-8\text{K}$  при нормальному тиску.

11. Вперше синтезовано нову сполуку -  $(\text{BMDT-TTF})_2\text{I}_3$  із провідністю квазідвомерного типу. Вона зазнає фазового переходу метал-напівпровідник у температурному інтервалі  $40 < T < 100\text{K}$ . Широкий температурний діапазон переходу зумовлений розупорядкуванням підґратки йоду, що, найімовірніше, не дозволило охарактеризувати структуру цього комплексу. Аналіз спектрів відбиття цього комплексу в широкому інтервалі частот і температур, а також особливостей проявлення електронно-коливальної взаємодії в них, показав, що  $(\text{BMDT-TTF})_2\text{I}_3$  має, очевидно, структуру  $d$ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ ; при фазовому переході відбувається зміщення молекул  $\text{BMDT-TTF}$  перпендикулярно до напрямку максимальної провідності.

12. На основі аналізу температурних залежностей спектрів ІЧ поглинання надпровідних йодидів  $\text{BEDT-TTF}$  у частотному діапазоні валентних C-H коливань зроблено висновок, що  $T_C$  тим вища, чим менше локальні поля аніона спотворюють рівноважну (у вільному стані) конфігурацію кінцевих етиленових фрагментів молекули  $\text{BEDT-TTF}$ .

13. Виявлено різке зниження інтенсивностей фононних мод при  $30\text{cm}^{-1}$  в КР спектрах надпровідних йодидів  $\text{BEDT-TTF}$  при  $T < T_C$ , яке супроводжується немонотонною поведінкою електронної компоненти розсіювання. Можливо, даний ефект зумовлюється взаємодією цих фононів з електронними переходами через надпровідну щільну і повинен

супроводжуватися появою більш низькочастотної амплітудної моди змішаної електронно-коливальної природи.

14. При опроміненні кристалів середньопровідної солі МТРР(ТСNQ)<sub>2</sub> швидкими електронами виникають дефекти, які локалізують на собі заряд. При досить малих концентраціях дефектів (доза < 20К/см<sup>2</sup>) їх наявність суттєво знижує енергію електрон-електронних кореляцій U, що проявляється у зменшенні енергії активації і відповідних змінах провідності та термоерс.

### СПИСОК РОБІТ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Баран Н.П., Походня К.И. ЭПР в диэлектрической α-фазе (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>//УФЖ.-1985.-30, N.8.-С.1164-1166.
2. Козлов М.Э., Походня К.И. Многофункциональный измерительный комплекс на базе ЭВМ "Электроника ДЭ-28" и крѳейта КАМАК//Заводская лаборат.-1988.-54, N.5.-С.99-101.
3. Козлов М.Э., Юрченко А.А., Походня К.И., Артамонов В.В. Колебательные спектры BEDT-TTF и соединений с фрагментами BEDT-TTF//Препр. ИФ АН УССР N.86/2 Киев.-1986.-22с.
4. Kozlov M.E., Pokhodnia R.I., Yurchenko A.A. The assignment of fundamental vibrations of BEDT-TTF and BEDT-TTF-d<sub>8</sub>//Spectrochim. Acta.-1987.-43a, N.3.-P.323-329.
5. Походня К.И., Козлов М.Э., Онищенко В.Г. Колебательные спектры бис(метилендитио)тетратиафульвалена и их отнесение//ЖПС.-1990.-52, N.4.-С. 622-627.
6. Pokhodnia K.I., Kozlov M.E., Onishchenko V.G. et al. The assignment of fundamental vibrations and estimation of the electron-molecular vibration coupling constants for BEDO-TTF//Synth. Metals.-55-57.-P.2364-2371.
7. Kozlov M.E., Pokhodnia K.I., Yurchenko A.A. Electron-molecular vibration coupling in vibrational spectra of BEDT-TTF based radical cation salts//Spectrochim. Acta.-1989.-45a, N.4.-P.437-444.
8. Козлов М.Э., Походня К.И., Юрченко А.А. Электронно-колебательное взаимодействие в органических комплексах на основе BEDT-TTF//Международ. конф. ЭЛОРМА-87. Тез. докл. Ташкент.-М.: Издат. ОИХФ АН СССР, 1987.-С.43-44.
9. Козлов М.Э., Онищенко В.Г., Походня К.И., Юрченко А.А. Электронно-колебательное взаимодействие в органических ион-ради-

- кальных солях//XX Всесоюзн. съезд по спектроскопии. Тез.докл. Киев-1988.-Наукова думка, 1988.-Ч.І.-С.325.
10. Pokhodnia K.I., Kozlov M.E. Electron molecular vibration coupling in thioderivatives of TTF//Proc. European Conf.on Molecular Electronics, Padua, Italy, 1992, p.766.
11. Pokhodnia K.I., Komarchuk G.V., Hotkevich A.V., Yanson I.K. Intramolecular vibrations in point contact spectra of  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ . Synthetic Metals, 1991, v.42, N.1-2, P.2146-2150.
12. Камарчук Г.В., Походня К.И., Хоткевич А.В. Point-contact spectroscopy study of oscillatory spectrum of organic conductor  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ //ФНТ.-1992.-19, No.1, С. 523-525.
13. Камарчук Г.В., Хоткевич А.В., Козлов М.Э., Походня К.И. Микроконтактные спектры органического сверхпроводника  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ // ФНТ.-1992.-19, N.9.-С. 967-972.
14. Камарчук Г.В., Хоткевич А.В., Козлов М.Э., Походня К.И. Point contact spectra of organic superconductor  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ // Synth.Metals.-1992.- 56, N.1.-P.
15. Moldenhauer J., Pokhodnia K.I., Kahlich S. et al. FT-IR-investigation of BEDO-TTF and radical salts of BEDO-TTF//Synth.Metals.-1992.-56, N.1.-P.
16. Камарчук Г.В., Походня К.И., Хоткевич А.В., Ясон И.К. Проявление внутримолекулярных колебаний в микроконтактных спектрах органического сверхпроводника  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ //ФНТ.-1990.-16, N.7.-P.711-714.
17. Походня К.И., Сушко Ю.В., Таватар М.А., Барам Г.О., Юрченко А.А. Аномальный рост проводимости в системе  $d$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  в области фазового перехода металл-диэлектрик//Письма в ЖЭФ.-1986. -43, N.5.-С.252-254.
18. Походня К.И., Сушко Ю.В., Таватар М.А. Особенности фазовых состояний и фазового перехода металл-диэлектрик в системе  $d$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ //ЖЭФ.-1987.-22, вып.4.-С.1414-1422.
19. Козлов М.Э., Онищенко В.Г., Походня К.И., Юрченко А.А. Использование поверхностного легирования для оценки проводящих свойств органических комплексов//УФЖ.-1989.-33, N.8.-С.1244-1246.
20. Козлов М.Э., Онищенко В.Г., Походня К.И., Таватар М.А. Проводящие свойства слоев иодидов на поверхности монокристаллов BEDT-TTF и BMdT-TTF//Тез. 10 Межвуз. семинаре по орг.подупр., Горький 1986.-Пермь.-Изд-во Пермского ун-та.-1986.-С.26-27.

21. Барам Г.О., Буравов Л.И., Дегтярев Л.С. и др. Превращение  $\alpha$ -фазы  $(BEDT-TTF)_2I_3$  в сверхпроводящую фазу с  $T_c=6-7K$ /Письма в ЖЭТФ.-1986.-44, N.6.-С.292-294.
22. Баран Н.П., Козлов М.Э., Походня К.И. Исследование высокотемпературного структурного перехода в  $\alpha$ - $(BEDT-TTF)_2I_3$  методами ЭПР и оптической спектроскопии//Металлофизика.-1989.-11, N.3.-С.7-10.
23. Козлов М.Э., Баран Н.П., Походня К.И. Исследование сверхпроводящей фазы  $\alpha_t$ - $(BEDT-TTF)_2I_3$  и процесса ее образования//ФНТ.-1989.-15, N.6.-С.574-577.
24. Бугая А.А., Булах Б.М., Зарицкий И.М. и др. СВЧ-диагностика металлокерамики на основе  $YBaCuO$ /Матер. совец. по ВСП. Заречный-1987.-УРО АН СССР, Свердловск, 1987.-Ч.2, С.119-120.
25. Козлов М.Э., Походня К.И., Танатар М.А., Ягубский Э.Б. Оптические свойства монокристаллов  $\alpha$ -фазы  $(BEDT-TTF)_2I_3$ /УФЖ.-1985.-30, N.9.-с.1310-1313.
26. Козлов М.Э., Походня К.И., Танатар М.А., Ягубский Э.Б. Оптические свойства монокристаллов нового органического металла  $(BEDT-TTF)_2I_3$ /XIII Всесоюзн. совещ. по орган. полупроводникам. Тез. докл. Агверан.-1984.-С.76-77.
27. Бондаренко В.А., Походня К.И., Сушко Ю.В. Комплексное исследование кинетических свойств проводящего органического соединения  $(EMDT-TTF)_2I_3$ /ФТТ.-1990.-32, N 5, с.760-762.
28. Козлов М.Э., Онищенко В.Г., Походня К.И., Юрченко А.А. Новый органический проводящий комплекс  $(EMDT-TTF)_2I_3$ . Электрические и оптические свойства/УФЖ.-1986.-34, N.4.-С.595-598.
29. Козлов М.Э., Онищенко В.Г., Походня К.И., Юрченко А.А. Электропроводность и поляризованные спектры отражения органического комплекса  $(EMDT-TTF)_2I_3$ /ФТТ.-1989.-31, N.6.-С.162-166.
30. Барам Г.О., Бондаренко В.А., Козлов М.Э. и др. Электрохимический синтез органического металла иодида бис(метилендитиоло)тетрагидрофульвалена/Тез. 10 Межауз. семинара по орг. полупр., Горький 1986.-Пермь.-Изд-во Пермского ун-та.-1986.-С.17-18.
31. Bondarenko V.A., Pokhodnya K.I., Sushko Yu.V. Pressure effect on conductivity of organic conductor  $(EMDT-TTF)-I$ /High Pressure Science and Technology: Proc. XI-th AIRAPT Int. Conf.-Kiev-87.-Kiev: Naukova Dumka, 1989.-3.-p.175-177.
32. Bondarenko V.A. Pokhodnya K.I., Sushko Yu.V. The electronic

- instabilities in low dimensional conducting salts (BEDT-TTF) $Ag_xI_y$  and (EMDT-TTF) $_2I_3$ . Pressure effects//High Pressure Research.-1990.-  
3.-P.69-71.
33. Pokhodnia K.I., Kozlov M.E. Bozio R. Phase states of 2-D organic conductor triiodine bis(methylenedithio)tetrathiafulvalene  $MT_2I_3$ : optical investigation // Synth. Metals.-1990.-42, N.1-2.-  
P.2181-2184.
34. Походня К.И., Козлов М.Э., Бозьо Р. Оптическое исследование фазовых состояний нового квазидвумерного органического проводника трииодида бис(метилендиго)тетратиафульвалена ( $MT_2I_3$ )//Тез. Всесоюзн. конф. ЭЛОФМА-90, Домбай, 1990.-С.89.
35. Moldenhauer J., Pokhodnia K.I., Kahlich S. et al. FT-IR-investigation of (BEDT-TTF) $_2I_3$  radical salts.// Synth.Metals.-1993.- in press.
36. Graja A., Pokhodnia K.I., Schweitzer D. Superconducting gap excitations in crystals of (BEDT-TTF) $_2I_3$  type studied by resonant Raman scattering// Synth.Metals.-1992.- in press.
37. Graja A., Pokhodnia K.I., Weger M.,Schweitzer D. Resonant Raman scattering from superconducting gap in single crystals of (BEDT-TTF) $_2I_3$ //Z.Phys.B-Condensed Matter.-1993.- in press.
38. Moldenhauer J., Horn Ch., Pokhodnia K.I. FT-IR absorption spectroscopy of BEDT-TTF radical cation salts - charge transfer and donor-anion interaction//Z.Phys.B-Condensed Matter.-1993.- in press.
39. Бондаренко В.А., Лазар Э., Походня К.И., Танатар М.А.. Получение и свойства комплексов с переносом заряда на основе четвертичных солей аминов и тетрацианохинодиметана//Теор. и эксперим. химия. 1986.-22, N 1.-с.102-105.
40. Бондаренко В.А., Походня К.И., Сушко Ю.В. Нелинейная проводимость иодида тетратиотетрацена при низких температурах. УФН.-1985.-30, N 10.-с.1508-1511.
41. Быков В.Н., Походня К.И., Сушко Ю.В., Танатар М.А., Шейнкман М.К. Особенности проводящих свойств сильно дефектных кристаллов  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2I_3$ //ФТТ.- 1987.-22, вып.3.-С.884-887.
42. Быков В.Н., Походня К.И., Сушко Ю.В., Танатар М.А., Шейнкман М.К. Выявление низкотемпературных особенностей проводимости  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2I_3$  при облучении монохроматическими электронами//УФН.- 1987.-32, N.3.-С.420-422.
43. Bondarenko V.A., Pokhodnya K.I., Sushko Yu.V. Effect of disorder

on transport properties in MTPP(TCNQ)<sub>2</sub> ion radical salt// Material science.-1991.-XVII, N.1.-P.105-109.

44. Graja A., Swietlik R., Sekretarczyk G. et al. Influence of the Radiation Induced Disorder on Physical Properties of the MTPP(TCNQ)<sub>2</sub> Salt//Synthetic Metals.-1991.-P.1795-1800.

45. Kaplunov M.G., Pokhodnia K.I., Borod'ko Yu.G. Temperature dependence of refraction spectra of conductive TCNQ salts//Phys. Stat. Sol(a).-1982.-71.-P.649-658.

ЦИТОВАНА ЛИТЕРАТУРА

I. Rice M.J. Organic linear conductors as systems for the study of electron-phonon interactions in the organic solid state//Phys.Rev. Lett.-1976.-37, N 1.-p.36-39.

II. Lipari N.O., Duke G.B., Pietronero L. Electron-vibration interaction in benzene and deuterobenzene//J.Chem.Phys.-1976.-65, N.3.-P.1165-1181.

III. Lipari N.O., Rice M.J., Duke C.B. et al Electron-intramolecular vibration coupling in TTF-TCNQ systems//Int.J.Quantum Chem.-1977.-11.-p.533-594.

IV. Jacobsen C.S., Williams M.J., Wang H.H. Infrared properties of the ambient pressure organic superconductor (BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>//Solid State Commun.-1985.-54, N 11.-p.937-941.

V. Yamaji K. On the mechanism of superconductivity in the organic conductors composed of TTF-analogs // Solid State Commun.-1987.-61, N7.-p.413-417.

VI. Kanamori J. Electron correlation and ferromagnetism of transition metals//Progr. in Theor. Phys.-1963.-30, N.3.-P.275-289.

VII. Schultz A.J., Wang H.H., Williams M.J., Filhol A. Effect of structural disorder on organic superconductors: a neutron diffraction study of "high-T<sub>C</sub>" β<sup>\*</sup>-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> at 4,5K and 1,5 kbar//J.Am.Chem. Soc.-1986.-108, N 24.-p.7853-7855.

Підписано до друку 19.05.93. Формат 60x84 I/16. Офсетний друк.  
Офсетний папір. Ум.друк.арк. 2,09. Ум.фарб.відб. 2,2І.  
Тираж 80 прим. Зам. І097в.

ВПН корпорації УкрНТІ, 252І7І, Київ, вул. Горького, І80.

465920

AB 27.716