

## О МЕХАНИЗМЕ ПРОВОДИМОСТИ В ХОРОШО ПРОВОДЯЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ НА ОСНОВЕ TCNQ

*И.Ф.Щеголев, Л.И.Бурагов, А.В.Зварыкина, Р.Б.Любовский*

Органические комплексы на основе тетрацианхинодиметана (TCNQ) представляют интерес как возможные объекты, позволяющие реализовать идею Литтла [1] о сверхпроводимости нефононного типа. Некоторые комплексы этого класса обладают при комнатной температуре высокой ( $\sim 10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) проводимостью вдоль направления стопок молекул TCNQ [2], и можно надеяться, что при введении в состав комплекса второго легко поляризуемого компонента они будут становиться при удаче органическими сверхпроводниками [3]. В настоящее время мало что известно о механизме проводимости этого класса соединений. Тот факт, что магнитная восприимчивость некоторых хорошо проводящих комплексов мало меняется в довольно широком интервале температур [4], дал основание утверждать [2, 4], что такие комплексы обладают вырожденной — металлического типа — системой носителей тока с концентрацией, соответствующей одному спину на молекулу. Из настоящей работы будет видно, однако, что это утверждение, по видимому, ошибочно.

Мы изучали электрические, магнитные и оптические свойства комплекса TCNQ с феназином [5], комнатная проводимость монокристаллов которого  $\sigma_{\text{ком}} = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Формально каждая молекула комплекса содержит неспаренный спин, однако, парамагнитная восприимчивость  $\chi_{\text{пара}}$  при комнатной температуре (диамагнетизм остова мы вычисляли здесь и ниже по правилам Паскаля) в несколько раз меньше вычисленной по закону Кюри в предположении одного спина на молекулу. Это означает, что основная система спинов образца связана между собой сильным взаимодействием. Поэтому возрастание  $\chi$ , которое имеет место при низких температурах, как это видно из нижней части рис. 1, естественней всего объяснить наличием в образце небольшого количества локализованных спинов, подчиняющихся закону Кюри или Кюри — Вейсса. Однако, ход восприимчивости во всей области температур (1,6 — 300°K) невозможно описать формулой типа Кюри — Вейсса, так как уменьшение  $\chi$  при  $T > 4 - 5^\circ\text{K}$  происходит медленнее, чем требуется этой формулой. Это наводит на мысль, что при повышении температуры возникают дополнительные вклады в восприимчивость, отсутствующие при гелиевых температурах.

Для того, чтобы выделить эти высокотемпературные вклады, мы определили параметры закона Кюри - Вейсса  $\chi_{\text{лок}} = C/(T+\theta)$ , описывающего температурный ход  $\chi_{\text{пара}}$  в интервале 1,68 - 4,22°K ( $\theta = 1,7^\circ\text{K}$ ,  $C$  соответствует  $\sim 3\%$  спинов на моль). После этого высокотемпературная часть восприимчивости вычислялась как  $\chi_{\text{в}} = \chi_{\text{пара}} - \chi_{\text{лок}}$ . Результаты такого разбиения представлены на нижней части

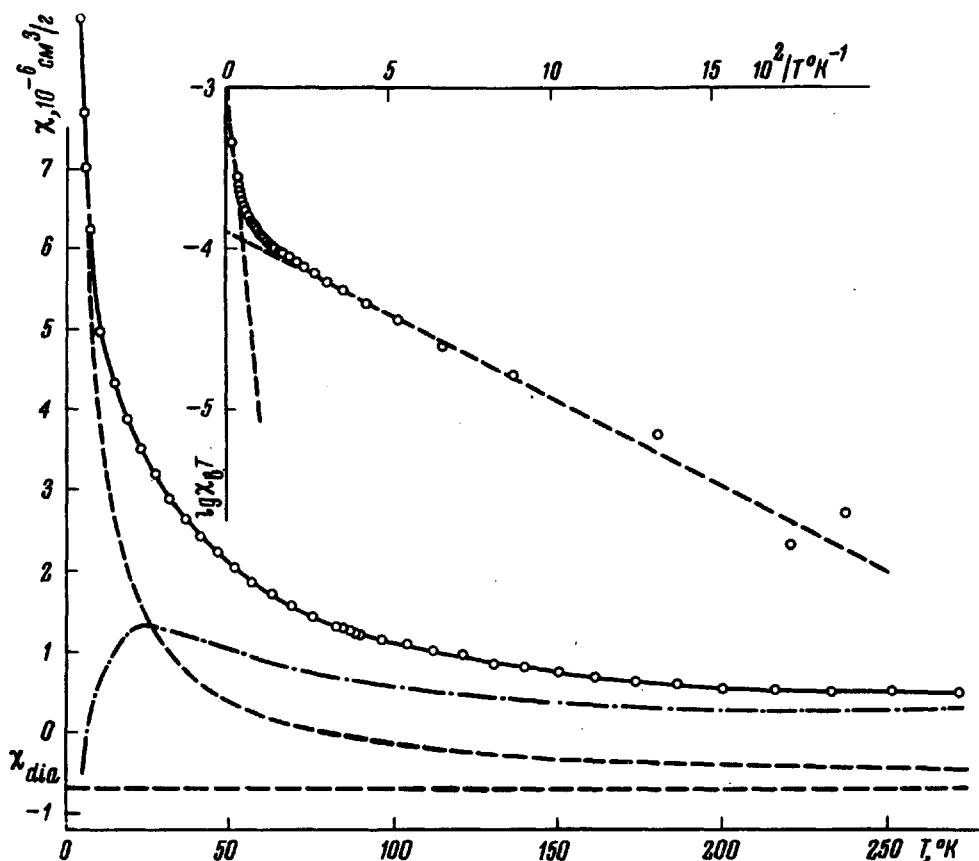


Рис.1. Температурная зависимость восприимчивости

рис. 1 пунктиром. Из графика, представленного в верхней части рис.1, видно, что зависимость величины  $\chi_{\text{в}} T$  от  $1/T$  можно аппроксимировать двумя экспонентами. Энергия активации низкотемпературной экспоненты, равная  $25 \pm 5^\circ\text{K}$  хорошо согласуется со щелью  $\Delta = 50^\circ\text{K}$ , обнаруженной в спектре оптического поглощения хорошо проводящих комплексов этого типа [6]. Возрастание  $\chi_{\text{в}} T$  в этой области температур естественно связать поэтому с переходами электронов в зону проводимости, приводящими к увеличению концентрации носителей по закону

$n_c \sim \exp(-\Delta/2T)$ , так как пока отсутствует вырождение  $\chi_B T = 2n_c \mu_B^2 / K$ , где  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $K$  – постоянная Больцмана.

Увеличение  $\chi_B T$  в области высоких температур, происходящее с энергией активации  $400 \pm 100^\circ\text{K}$  нельзя связать с переходом носителей из валентной зоны в зону проводимости, так как спектр оптического поглощения в соответствующей области энергий не обнаруживает никаких особенностей. Интенсивные междозонные переходы начинаются при

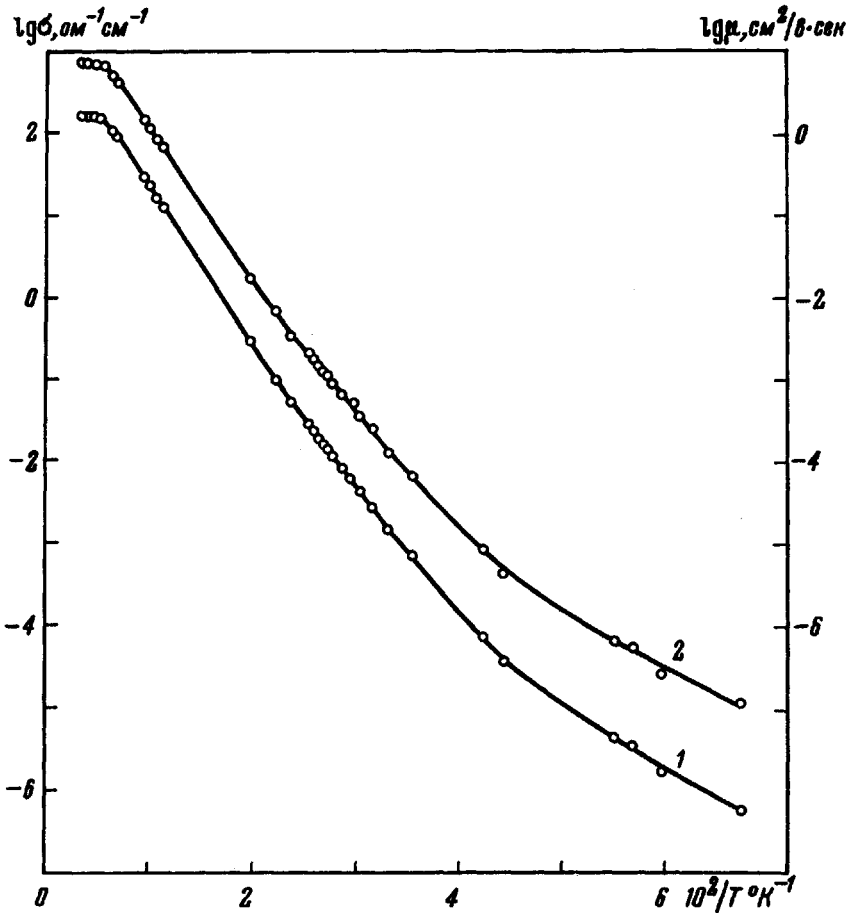


Рис.2. Температурная зависимость проводимости и подвижности: 1 – проводимость, 2 – подвижность

энергиях  $> 2000^\circ\text{K}$ . Возрастание  $\chi_B T$  в этой области температур нужно связывать поэтому либо с начинающимся вырождением, либо с размораживанием основной системы спинов вещества, либо с тем и другим вместе. Но так или иначе мы получим, вероятно, близкие к истинным значения концентрации носителей во всей области температур, если будем вычислять их по формуле  $n_c = \chi_B T \cdot K / 2\mu_B^2$ , беря для  $\chi_B T$  ве-

личины, получающиеся экстраполяцией низкотемпературной экспоненты в область высоких температур.

На рис. 2 представлены температурные зависимости измеренной на монокристаллах проводимости  $\sigma$  (кривая 1) и подвижности  $\mu$  (кривая 2), вычисленной с использованием тех данных о концентрации, которые были получены описанным выше способом (при  $T = 300^\circ\text{K}$   $n_c = 1,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Близкая к экспоненциальной зависимость  $\mu$  от  $1/T$  может не свидетельствовать в данном случае о перескоковом механизме проводимости. Она может быть связана, например, с наличием потенциальных барьеров, создаваемых дефектами в линейной проводящей цепочке. Имеющихся в нашем распоряжении данных не достаточно для окончательного решения этого вопроса.

Выражаем благодарность М.Л.Хидекелю и Э.Б.Ягубскому за приготовление комплекса и А.С.Боровику-Романову, Л.И.Булаевскому, Л.П.Горькову, Ю.С.Каримову и Э.И.Рашбе за полезные дискуссии.

Филиал института  
химической физики  
Академия наук СССР

Поступило в редакцию  
20 июля 1968 г.

### Литература

- [1] W. A. Little. Phys. Rev., 134A, 1416, 1964.
- [2] W. J. Siemons. P. F. Bierstedt, R. G. Kepler. J. Chem. Phys., 39, 3523, 1963.
- [3] Э.Б.Ягубский, М.Л.Хидекель, И.Ф.Шеголев, Л.И.Буравов, Р.Б.Любовский. ЖОХ, 992, 1968.
- [4] R. G. Kepler. J. Chem. Phys., 39, 3528, 1963.
- [5] L. R. Melby. Can. J. Chem., 43, 1448, 1965.
- [6] T. Kondow. K. Siratori, H. Inokuchi. J. Phys. Soc. Japan, 23, 98, 1967.