

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЩЕЛЬ И ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ – ДИЭЛЕКТРИК В КОМПЛЕКСЕ (NMePh)(TCNQ) ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ф.Ф.Игошин, О.Н.Еременко, А.П.Кирьянов

И.Ф.Щеголев

Исследованы оптические спектры пропускания хорошопроводящего комплекса (NMePh) (TCNQ) в далекой инфракрасной области. В электронном спектре комплекса обнаружена щель, величина которой составляет 65°K при 4,2°K и уменьшается в 2,5 раза при повышении температуры до 15°K

Комплекс (NMePh) (TCNQ)¹⁾ принадлежит к классу хорошопроводящих комплексов TCNQ (обзор их свойств см. в [1]) с исходной зоной проводимости, заполненной наполовину, и с характерной внутренней неупорядоченностью решетки, связанной с асимметрией катиона NMePh. Анализ его электрических и магнитных свойств, проведенный в [2, 3], свидетельствует в пользу того, что при низких температурах он нахо-

¹⁾ NMePh – N-метилфеназиний, TCNQ – тетрацианохинодиметан.

дится в состоянии неупорядоченного мотт-хэббардовского диэлектрика, которое переходит в состояние одномерного неупорядоченного металла в интервале температур между 10 и 30°К. В настоящей работе мы сообщаем о прямом экспериментальном обнаружении энергетической щели в спектре электронных возбуждений этого комплекса при низких температурах.

Для приготовления комплекса использовался тетрацианохинодиметан, очищенный перекристаллизацией и двойной вакуумной возгонкой, и феназин метасульфат, очищенный двойной перекристаллизацией. Измерялся коэффициент прохождения излучения в интервале длин волн 0,15 – 2 мкм при температурах 4,2 и 15°К. Измерения проводились с помощью однолучевого эшелетного спектрометра, собранного по схеме Черни–Тернера. Источником излучения служила ртутная лампа ПРК-4. Излучение из монохроматора, модулированное частотой 700 Гц, поступало в световод из нержавеющей стали и принималось детектором из *n*-InSb, работающим при 4,2°К. Чувствительность приемника в рабочем диапазоне частот при полосе пропускания 1 Гц составляет $\sim 5 \cdot 10^{-12}$ Вт. В отсутствие образца это обеспечивает отношение сигнала к шуму не менее 500 при разрешении 0,5 см⁻¹. Градуировка монохроматора и проверка частоты спектра проводились с помощью спектрометра Майкельсона [4] по методике, описанной в [5].

Компактные образцы комплекса, даже небольшой толщины, практически не пропускают излучение в используемом диапазоне частот и температур. Поэтому в измерениях использовались образцы, представлявшие собой взвесь исследуемого комплекса в парафине с весовыми концентрациями 2 – 3%. Они приготавливались тщательным совместным растиранием обеих компонент в ступке, в которую наливалось немного жидкого азота, и последующим прессованием получающегося порошка в таблетки диаметром 10 мм и толщиной от 1 до 2 мм. Размеры частиц комплекса в образце не превышали десятки микрон. Таблетки в тонкой латунной обойме помещались в световоде перед детектором. Температура образцов регулировалась их перемещением в световоде и измерялась термпарой Cu – Cu + 0,12% Fe, припаянной к обойме.

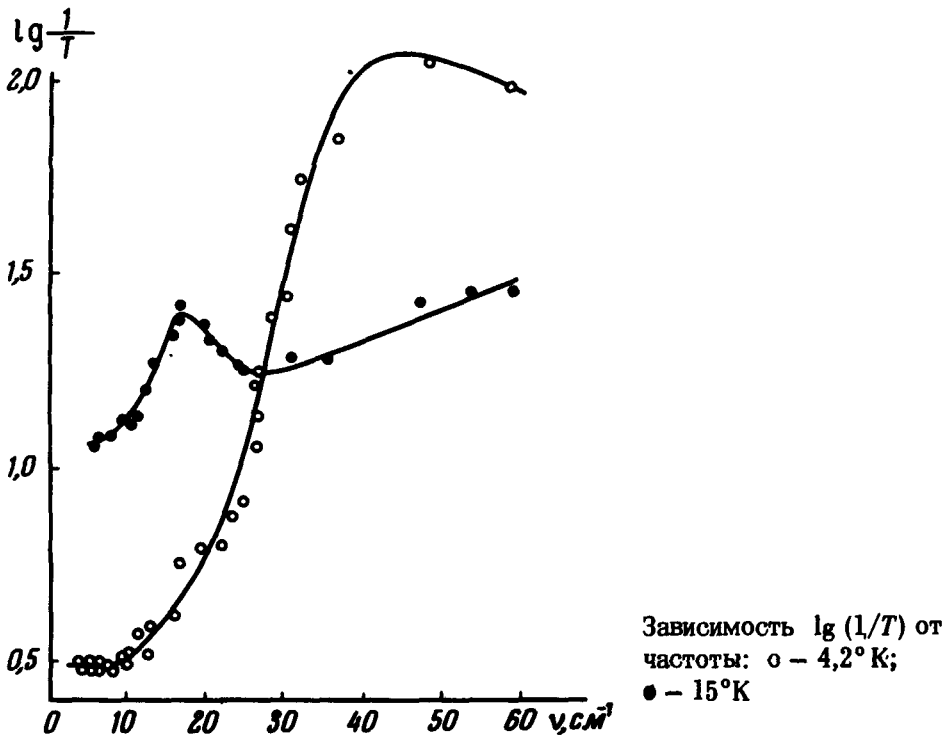
Комплексная диэлектрическая постоянная таких композиционных образцов сложным образом зависит от свойств обеих компонент. Однако для качественного анализа результатов можно заметить следующее. И размеры частиц комплекса, и расстояния между ними малы по сравнению с длиной волны, поэтому диффузное рассеяние излучения в образце будет мало по сравнению с зеркальным отражением от его границ. Так как, кроме того, собственное поглощение в парафине практически отсутствует, то коэффициент прохождения *T* можно с достаточной точностью представить как

$$T = (1 - R)^2 \exp(-n \sigma d),$$

где *R* – коэффициент отражения от поверхности, σ – эффективное сечение поглощения излучения частицами комплекса, *n* – их концентрация, *d* – толщина образца.

Далее, ввиду малости концентрации комплекса коэффициент отражения *R* будет определяться, в основном, свойствами парафина и не дол-

жен сильно меняться при изменении частоты. Поэтому частотная зависимость величины $\lg(1/T)$, по крайней мере, в своих главных чертах, будет воспроизводить частотную зависимость эффективного сечения поглощения¹⁾.



На рисунке представлены частотные зависимости величины $\lg(1/T)$, измеренные на одном из образцов при температурах 4,2 и 15°K. Резкое возрастание поглощения на частотах выше 20 см^{-1} при 4,2°K свидетельствует, на наш взгляд, о наличии небольшой щели в спектре электронных возбуждений комплекса. При этом максимум в поглощении на частоте 45 см^{-1} связан, по всей видимости, с особенностью в плотности состояний вблизи границ щели, и его положение можно использовать для численной оценки ее величины. При 15°K положение максимума смещается в сторону более низких частот, свидетельствуя об уменьшении щели приблизительно в 2,5 раза. На высоких частотах обе кривые показывают тенденцию к слиянию, что естественно, так как заметная перестройка энергетического спектра должна происходить только вблизи уровня Ферми.

¹⁾ Оценки, использующие значения проводимости комплекса на частоте $1,25 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 8 \text{ мкм}$), показывают, что в рабочем диапазоне частот и температур размеры частиц, по-видимому, много меньше глубины скин-слоя. В этих условиях сечение поглощения будет, в свою очередь, пропорционально проводимости комплекса.

Для сверхпроводящего и пайерлсовского переходов температура перехода T_c в 3,5 раза меньше величины щели при 0°К. Если воспользоваться этим же соотношением для оценки температуры перехода в нашем случае, то получим $T_c \approx 20^\circ\text{К}$. Заметим, что такая величина T_c плохо согласуется с выводами работы [6].

Выражаем глубокую благодарность Л.Н.Булаевскому и А.И.Ларкину за полезные обсуждения.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
15 апреля 1974 г.

Московский
физико-технический институт

Литература

- [1] И.Ф.Щеголев. *Phys. stat. solidi (a)*, **12**, 9, 1972.
 - [2] Л.Н.Булаевский, А.В.Зварыкина, Ю.С.Каримов, Р.Б.Любовский, И.Ф.Щеголев. *ЖЭТФ*, **62**, 725, 1972.
 - [3] Л.Н.Булаевский, Р.Б.Любовский, И.Ф.Щеголев. *Письма в ЖЭТФ*, **16**, 42, 1972.
 - [4] Ф.Ф.Игошин, А.П.Кирьянов, В.В.Можаев, М.А.Тулайкова, А.А.Шеронов. *ПТЭ*, №1, 159, 1973.
 - [5] А.Н.Гергобиани, Ф.Ф.Игошин, А.П.Кирьянов, В.В.Можаев, М.А.Тулайкова, А.А.Шеронов. *Краткие сообщения по физике (ФИАН СССР)* №3, 51, 1972.
 - [6] A. J. Epstein, S. Etemad, A. F. Garito, A. J. Heeger. *Phys. Rev.*, **B5**, 952, 1972.
-