

P1

**Bolesław BARSZCZ^a, Iwona OLEJNICZAK^a, Andrzej GRAJA^a
i John A. SCHLUETER^b**

^a*Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, Poznań, ul. Smoluchowskiego 17*

^b*Materials Science Divisions, Argonne National Laboratory, Argonne, USA*

Przejścia fazowe w nowych solach BEDT-TTF z dużymi anionami organicznymi

Wstęp

Odkrycie nadprzewodnictwa w materiałach całkowicie organicznych [1] spowodowało rozwój badań układów zbliżonych strukturą do nadprzewodników. Sole typu β'' -(ET)₂SF₅CH₂SO₃ oraz δ' -(ET)₂SO₃CF₂CF₃ (gdzie ET oznacza bis(etylenoditiolo)tetratiafulwalen, czyli BEDT-TTF) stanowią modyfikacje chemiczne nadprzewodnika organicznego β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃. Zainteresowanie tą grupą materiałów jest spowodowane możliwością zmiany parametrów fizycznych soli poprzez stosunkowo niewielkie modyfikacje struktury anionu.

Układy β'' -(ET)₂SF₅CH₂SO₃ oraz δ' -(ET)₂SO₃CF₂CF₃ są półprzewodnikami organicznymi. Strukturę obydwu badanych soli charakteryzują naprzemiennie ułożone warstwy molekuł ET oraz anionów. Istotną cechą tych układów jest występowanie krótkich kontaktów siarka-siarka (S...S) pomiędzy sąsiednimi kolumnami molekuł ET. Kierunek kolumn ET i kontaktów S...S określa warstwę przewodzącą, a warstwa anionowa stanowi element utrudniający przepływ ładunku. Najsilniejsze oddziaływania występują wzdłuż kontaktów S...S. Powoduje to powstanie struktury kwazidwuwymiarowej. Sól β'' -(ET)₂SF₅CH₂SO₃ krystalizuje w układzie trójskośnym [2]. Zawiera ona jony ET o różnym średnim ładunku (około 0,6 e i 0,4 e w temperaturze pokojowej). Grupy etylenowe molekuł ET powiązane są z atomami fluoru i tlenu grup SO₃ i SF₅ anionu poprzez wiązania wodorowe [2]. Warstwa anionowa soli β'' -(ET)₂SF₅CH₂SO₃ zbudowana jest z anionów połączonych w dimery za pomocą wiązań wodorowych C—H...O (H...O=2,284 Å). Sól δ' -(ET)₂SO₃CF₂CF₃ wykazuje strukturalne przejście fazowe w temperaturze około 200 K z fazy jednoskośnej do rombowej. Przejście to nie powoduje znaczącej zmiany rozmiaru komórki elementarnej, której objętość wynosi 3509,44(30) Å³ w temperaturze 298 K oraz 3369,8(14) Å³ w temperaturze 150 K. Analizując długości wiązań, można za-

uważyć występowanie w strukturze wielu krótkich kontaktów pomiędzy molekułami ET a atomami fluoru i tlenu zawartymi w anionach, przy czym układ tych wiązań jest bardziej złożony w niższych temperaturach.

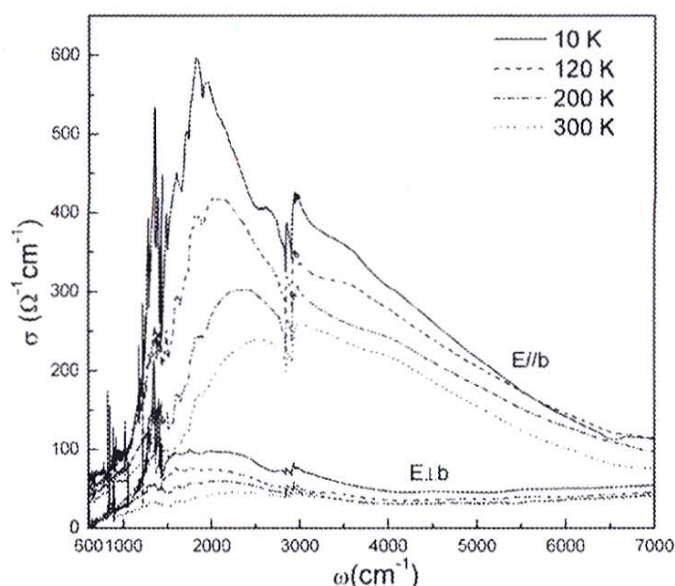
Eksperyment

Sole β'' -(ET)₂SF₅CH₂SO₃ oraz δ' -(ET)₂SO₃CF₂CF₃ zsyntetyzowano metodą elektrochemiczną na elektrodach platynowych w Argonne National Laboratory. Do badań wybrano płaskie kryształy soli β'' -(ET)₂SF₅CH₂SO₃ oraz kryształ soli δ' -(ET)₂SO₃CF₂CF₃ o kształcie zbliżonym do graniastoslupa o podstawie sześciokątnej. Widma odbiciowe w świetle spolaryzowanym w zakresie 600 cm⁻¹ do 7000 cm⁻¹ rejestrowano przy użyciu spektrometru fourierowskiego FT-IR Perkin – Elmer 1725X wyposażonego w mikroskop na podczerwień Olympus umożliwiający pomiar widm próbek o minimalnej średnicy 100 μm. W kryształach soli β'' -(ET)₂SF₅CH₂SO₃ ścianę odbijającą wiązkę stanowiła płaszczyzna *ab*, czyli równoległa do warstwy molekuł ET (płaszczyzna przewodząca). W przypadku soli δ' -(ET)₂SO₃CF₂CF₃ była to płaszczyzna *bc*, prostopadła do warstwy molekuł ET – jest to rzadko spotykana geometria pomiaru ze względu na kształt i rozmiary kryształów (zazwyczaj płytki lub pręty o grubości rzędu 0,05 mm). Pomiarów dla obu próbek przeprowadzono w zakresie temperatur od 300 K do 10 K, w kriostacie helowym produkcji Oxford Instruments. Podczas eksperymentu próbki umieszczone zostały na podłożu z BaF₂, a kontakt termiczny zapewniono za pomocą smaru próżniowego Apiezon.

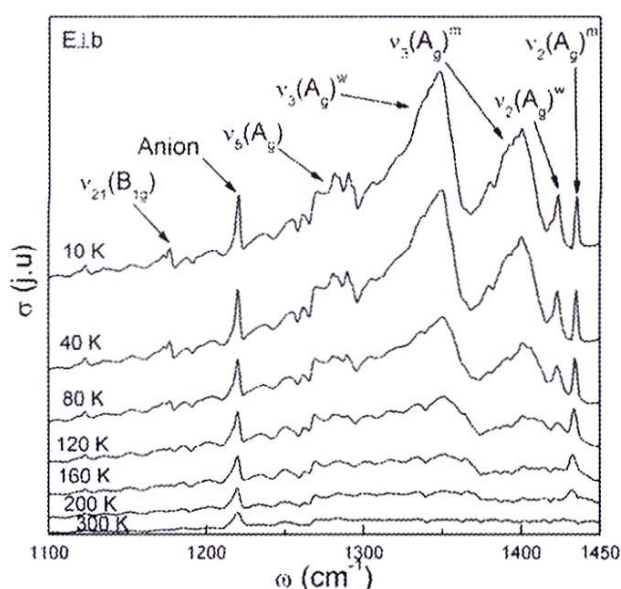
Dyskusja wyników

Na rysunku 1 pokazano widma przewodnictwa optycznego soli β'' -(ET)₂SF₅CH₂SO₃ w wybranych temperaturach. Silne, szerokie pasmo elektronowe widoczne przy częstotliwości około 2500 cm⁻¹ dla polaryzacji E//*b* (2300 cm⁻¹ dla polaryzacji E⊥*b*) zachowuje kształt charakterystyczny dla półprzewodnika organicznego w całym zakresie temperatur. Obserwowana anizotropia przewodnictwa optycznego jest zbliżona do tejże dla innych układów kwazidwuwymiarowych z dużymi anionami organicznymi [3, 4]. Biorąc pod uwagę obecność kationów ET z różnym średnim ładunkiem na molekułę, pasmo elektronowe przy około 2500 cm⁻¹ można interpretować jako pasmo związane z przeniesieniem ładunku (CT).

Wyraźne pasma oscylacyjne widoczne przy częstotliwości około 3000 cm⁻¹ związane są z drganiami rozciągającymi wiązań C-H. Drgania te mogą pochodzić od grup etylenowych molekuł ET oraz od grup CH₂ anionu; przemawia za tym fakt, że są one także obecne w widmie soli LiSO₃CH₂SF₅ (widmo tej soli



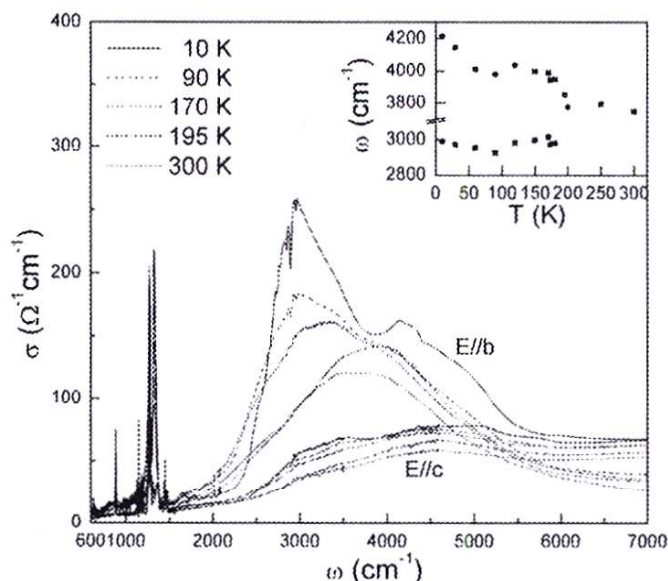
Rys. 1. Widmo przewodnictwa optycznego soli β'' -(ET) $_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{SO}_3$ dla temperatur 10, 120, 200 oraz 300 K



Rys. 2. Zależność temperaturowa pasm oscylacyjnych soli β'' -(ET) $_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{SO}_3$. Indeksy w i m oznaczają odpowiednio drganie molekuly z większym i mniejszym średnim ładunkiem

zmierzono w matrycy KBr w celu identyfikacji pasm pochodzących od anionu). Niewątpliwie wpływ mają tu także kontakty tworzące się pomiędzy anionami i kationami ET. Szczególnie interesujące jest zachowanie się pasm oscylacyjnych soli β'' -(ET) $_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{SO}_3$ przedstawione na rysunku 2. Obecność pasm pochodzących od drgań pełnosymetrycznych molekuly ET (A_g) wynika ze sprzężenia elektron-drganie wewnątrz molekularne (EMV) i jest typowa dla niskowymiarowych przewodników organicznych. Nietypowa jest natomiast aktywacja tych pasm dopiero w niższych temperaturach i fakt, że w temperaturze 300 K są one praktycznie niezauważalne. Zmiana ta występuje dla obu polaryzacji. Zachowanie to jest analogiczne jak w soli β'' -(ET) $_2\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SO}_3$. W przypadku soli β'' -(ET) $_2\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SO}_3$ grupa CF_3 anionu w temperaturze pokojowej może przyjmować dwa położenia, natomiast w niskich temperaturach większa ilość wiązań wodorowych pomiędzy anionem a molekulą ET stabilizuje strukturę i powoduje, że grupa CF_3 ustala się w jednym położeniu [3]. Duże podobieństwo widm oscylacyjnych w badanej soli β'' -(ET) $_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{SO}_3$ do wspomnianej wyżej sugeruje, że mamy do czynienia z podobnym mechanizmem. Możliwy jest także wpływ konformacji grup etylenowych molekuly ET — w temperaturze pokojowej około 30% molekuly przyjmuje konformację „staggered”, a 70% — konformację „eclipsed” [2]. Stosunek ten najprawdopodobniej ulega zmianie w niskich temperaturach, brak jednak badań strukturalnych, które by to potwierdzały. Należy także uwzględnić fakt, że w układach zdimeryzowanych asymetryczne drgania składników dimeru mogą się sprzęgać z elektronami [5]. Struktura β'' nie posiada co prawda wiązań wodorowych w obrębie kolumn molekuly ET, jednak sieć anionów jest zdimeryzowana, a pomiędzy

anionami i molekułami ET występują wiązania wodorowe. Wydaje się więc prawdopodobne, że w niskiej temperaturze sieć molekuł donora ulega dimeryzacji (przypuszczalnie przy udziale podsieci anionowej), co powoduje aktywację pasm o symetrii A_g .

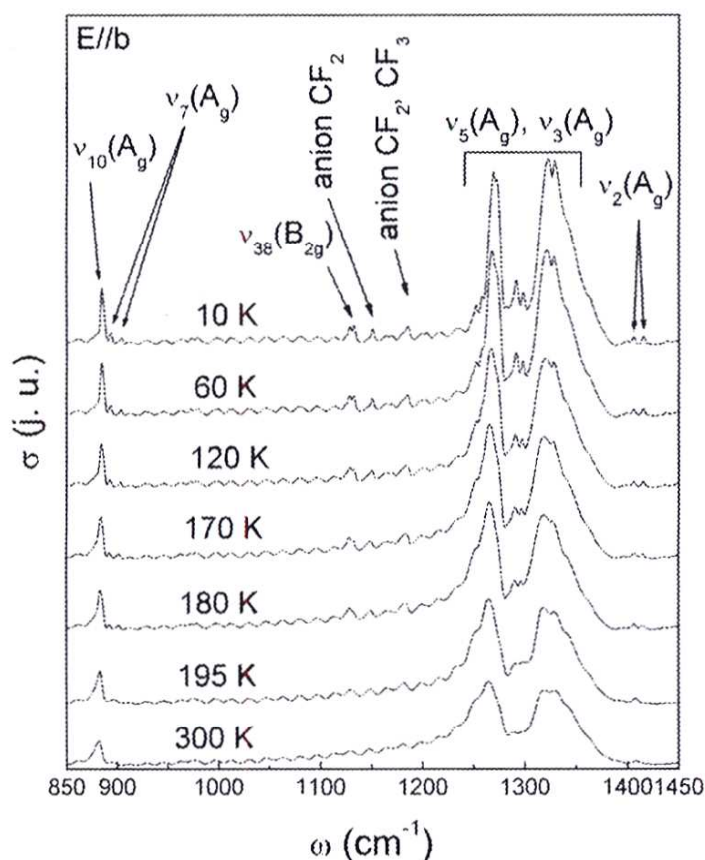


Rys. 3. Widmo przewodnictwa optycznego soli $\delta'-(ET)_2SO_3CF_2CF_3$ dla temperatur 10, 90, 170, 195 oraz 300 K. Wstawka pokazuje zależność częstości składowych pasma elektronowego od temperatury

4000 cm^{-1} dla polaryzacji E//c, czyli dla kierunku o teoretycznie najmniejszym przewodnictwie. Mogłoby to sugerować, że pomiar nie był przeprowadzony dokładnie w kierunku E//c, jednak częstości pasma elektronowego są różne dla obu polaryzacji, więc najprawdopodobniej jest to cecha charakterystyczna tego typu układów.

Widmo oscylacyjne pokazane na rysunku 4 jest zdominowane przez silne i szerokie pasma o symetrii A_g uaktywnione w wyniku sprzężenia EMV, występujące w całym zakresie temperatur. Obecne są także pasma pochodzące od drgań anionu (np. 1151 cm^{-1} , 1186 cm^{-1}) oraz pasma normalnie aktywne w podczerwieni. Pasma anionu zidentyfikowano badając widmo soli $LiSO_3CF_2CF_3$ w matrycy KBr oraz korzystając z wyników obliczeń teoretycznych drgań normalnych [6]. W temperaturze przejścia fazowego widoczne są rozszczepienia wielu pasm oscylacyjnych wywołane przejściem fazowym, przy czym dotyczą one zarówno pasm o symetrii A_g jak i normalnie aktywnych w podczerwieni (np. $\nu_{38}(B_{2g})$ przy częstości około 1130 cm^{-1}). Szczególnie czułe na przejścia fazowe pasma $\nu_2(A_g)$ oraz $\nu_3(A_g)$, leżące w pobliżu 1300 cm^{-1} , wykazują silną zależność od temperatury. W przypadku masywu pasm $\nu_3(A_g)$ oraz $\nu_5(A_g)$ rozszczepienia pojawiają się poniżej temperatury przejścia fazowego. Pasma przy częstości około 1465 cm^{-1} interpretowane jako $\nu_2(A_g)$ rozszczepia się wyraźnie na co najmniej trzy składowe dla polaryzacji E//c

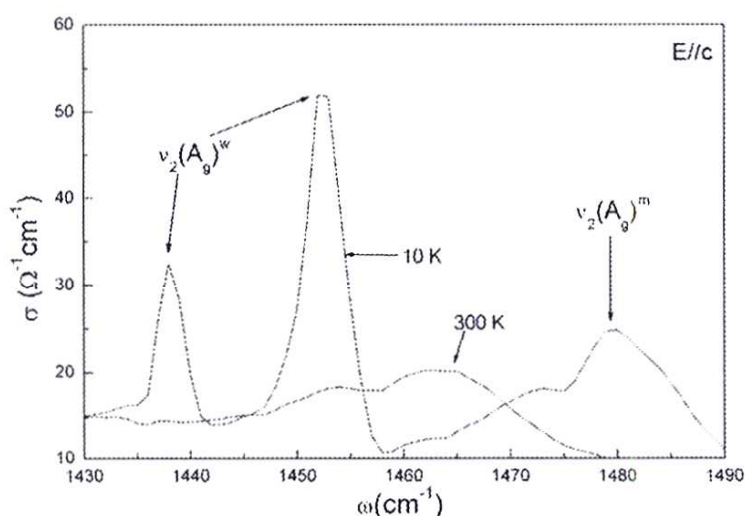
Rysunek 3 przedstawia widmo przewodnictwa optycznego soli $\delta'-(ET)_2SO_3CF_2CF_3$ w wybranych temperaturach. Silne pasmo elektronowe interpretowane jako pasmo przeniesienia ładunku, obserwujemy w przypadku tej soli przy częstości znacznie wyższej niż w przypadku soli $\beta''-(ET)_2SF_5CH_2SO_3$ (około 3500 cm^{-1}). Wyraźnie widoczne jest rozszczepienie pasma elektronowego na dwie składowe w temperaturze około 200 K, co potwierdza istnienie przejścia fazowego i jego wpływ na mechanizm przeniesienia ładunku. Nieoczekiwana jest obecność słabego pasma elektronowego przy częstości około



Rys. 4. Zakres oscylacyjny widm przewodnictwa optycznego soli $\delta'-(\text{ET})_2\text{SO}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ dla polaryzacji E//b w wybranych temperaturach

tego, iż drganie $\nu_{10}(\text{A}_g)$ nie zaburza tak silnie jak $\nu_2(\text{A}_g)$ czy $\nu_3(\text{A}_g)$ wiązań podwójnych C=C w środkowej części molekuly ET. Jako że ładunek zgromadzony jest głównie w okolicach wiązań podwójnych, zmiana średniego ładunku na molekule ET nie powoduje rozszczepienia drgania $\nu_{10}(\text{A}_g)$.

i dwie składowe dla polaryzacji E//b. Dużo mniejsza intensywność tego pasma niż pasma $\nu_3(\text{A}_g)$ wynika z mniejszej stałej sprzężenia elektron – drganie wewnątrzmoлекуlarne [7] – podobny stosunek intensywności obserwowano także w widmach nadprzewodnika $\beta''-(\text{ET})_2\text{SF}_5\text{CH}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ [8]. Drgania $\nu_2(\text{A}_g)$ i $\nu_3(\text{A}_g)$ zaburzają głównie wiązania podwójne C=C w środkowej części molekuly ET, więc ich rozszczepienia sugerują przejście do fazy z uporządkowaniem ładunkowym, co potwierdzają także widma Ramana [9]. Interesujące jest, że drganie przy częstotliwości około 880 cm^{-1} dla polaryzacji E//b, interpretowane jako pasmo $\nu_{10}(\text{A}_g)$ [10], nie wykazuje rozszczepienia, a jedynie przesunięcie częstotliwości. Najprawdopodobniej jest to efekt



Rys. 5. Pasma $\nu_2(\text{A}_g)$ w polaryzacji E//c w temperaturze 10 K i 300 K. Indeksy w i m oznaczają odpowiednio drganie molekuly z większym i mniejszym średnim ładunkiem

Praca naukowa finansowana ze środków KBN w latach 2004 – 2007 jako projekt badawczy.

Literatura

1. Geiser U., Schlueter J.A., Wang H.H., Kini A. M., Williams J.M., Sche P.P., Zakowicz J.I., VanZile M.L., Dudek J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 9996 (1996).
2. Ward B.H., Schlueter J.A., Geiser U., Hau Wang H., Morales E., Parakka J.P., Thomas S.Y., Williams J.M., Nixon P.G., Winter R.W., Gard G.L., Koo H.-J., Whangbo M.-H., *Chem. Mater.*, 12, 343-351 (2000).
3. Szutarska A., Praca magisterska, Poznań 2001.
4. Jones B.R., Olejniczak I., Dong J., Pigos J.M., Zhu Z.T., Garlach A.D., Musfeldt J.L., Koo H.-J., Whangbo M.-H., Schlueter J.A., Ward B.H., Morales E., Kini A.M., Winter R. W., Mohtasham J., Gard G.L., *Chem. Mater.*, 12, 2490-2495 (2000).
5. Rice M.J., Yartsev V.M., Jacobsen C.S., *Phys. Rev. B*, 21, 3437 (1980).
6. Barszcz B., nieopublikowane wyniki.
7. Kozlov M.E., Pochodnia K.I., Yurchenko A.A., *Spectrochimica Acta*, 45A, 437 (1989).
8. Dong J., Musfeldt J.L., Schlueter J.A., Williams J.M., Nixon P.G., Winter R.W., Gard G. L., *Phys. Rev. B.*, 60, 4342 (1999).
9. Wojciechowski R., Politechnika Łódzka, nieopublikowane wyniki.
10. Girlando A., Masino M., Brillante A., Della Valle R.G., Venuti E., *Horizons in Superconductivity Research*, Nova Science Publisheres, New York, 2004.