

ТЕРМОЭДС КВАЗИДВУМЕРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКОВ СЕМЕЙСТВА $(BEDT-TTF)_mX_n$

С. В. Демисhev, М. В. Кондрин, В. В. Глушков, Н. Е. Случанко, Н. А. Самарин

*Институт общей физики Российской академии наук
117942, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 июля 1997 г.

В интервале температур 4.2–300 К выполнено исследование термоэдс органических проводников семейства $(BEDT-TTF)_mX_n$ с использованием специально разработанной методики измерений. Установлено, что ряд особенностей термоэдс в квазидвумерных органических металлах, а именно, наличие максимума у α - $(BEDT-TTF)_2MnHg(SCN)_4$ или плато у κ - $(BEDT-TTF)_2Cu(NCS)_2$ в диапазоне температур 10–50 К, по-видимому, обусловлены эффектами фононного увлечения. Наблюдаемые температурные зависимости коэффициента Зеебека могут быть удовлетворительно интерпретированы в рамках простой модели, учитывающей реальную экспериментальную зависимость фононной теплоемкости от температуры $C \propto T^2$, отличную от закона Дебая. Показано, что органические сверхпроводники отличаются от магнитоупорядоченных металлов более сильной температурной зависимостью характерного времени электрон-фононного взаимодействия $\tau_{e-p}(T)$. Эффекты фононного увлечения определяют также поведение термоэдс и в органическом проводнике $(BEDT-TTF)_3Cl_2 \cdot 2H_2O$, для которого характерен переход металл-диэлектрик при $T \sim 150$ К. Совместный анализ данных по температурным зависимостям проводимости и термоэдс показывает, что переход в этом соединении носит сложный характер: вначале ($T \sim 150$ К) происходит переход металл-диэлектрик, сопровождающийся открытием энергетической щели в зонном спектре, а затем при низких температурах ($T \sim 20$ К) осуществляется переход в состояние волны зарядовой плотности.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы физические свойства органических проводников семейства $(BEDT-TTF)_mX_n$ (где BEDT-TTF — бис(этилендитио)-тетратиафульвален, а X — некоторый анион) являются предметом интенсивного исследования с привлечением разнообразных экспериментальных методик. Для материалов данной группы характерно наличие сложноорганизованных слоев из молекул BEDT-TTF, разделенных слоями аниона, причем электроны, локализованные в слое BEDT-TTF, образуют практически идеально двумерный электронный газ (при низких температурах проводимость вдоль слоев может превышать проводимость поперек слоев на несколько порядков величины [1]).

В зависимости от вида аниона у $(BEDT-TTF)_mX_n$ реализуются различные типы низкотемпературного основного состояния. Наряду с нормальными металлами и сверхпроводниками, обладающими одно- и двумерными ферми-поверхностями [2], среди соединений $(BEDT-TTF)_mX_n$ встречаются объекты, для которых характерны низкоразмерные неустойчивости типа волны зарядовой плотности, приводящей к диэлектрическому основному состоянию [3–5], или спиновой плотности, обуславливающей модификацию основного металлического состояния вследствие возникающего магнитного упорядочения [6, 7].

До настоящего времени усилия в области исследования электронных свойств были сосредоточены, главным образом, на характеристике ферми-поверхностей и изучении взаимодействий в электронной подсистеме с помощью квантовых осцилляционных методов [8–10] или методом циклотронного резонанса [11, 12], а для анализа сверхпроводящих свойств и перехода металл–диэлектрик, обусловленного образованием волны зарядовой плотности, использовались, в основном, традиционные гальваномагнитные методы измерений [3–5].

Изучение термоэлектрических эффектов у $(\text{BEDT-TTF})_m\text{X}_n$ не носило до сих пор систематического характера, в литературе встречаются лишь эпизодические публикации по данному вопросу (см., например, [13, 14]), причем обсуждение результатов, как правило, ведется лишь на уровне определения знака эффекта. Отметим, что прогресс в этой области сдерживается, в основном, методическими трудностями, связанными с малым размером и высокой хрупкостью монокристаллов органических проводников.

Вместе с тем хорошо известно, что исследование температурной зависимости коэффициента Зеебека $S(T)$ позволяет получить важную информацию не только о характеристиках носителей заряда, но и о характере электрон-фононного взаимодействия в системе [15–17], что представляет особый интерес для случая органических проводников, где по данным [6–12] предполагается наличие сильных ферми-жидкостных эффектов.

Поэтому цель настоящей работы заключалась, во-первых, в разработке методики прецизионных измерений термоэдс с учетом специфики органических проводников и, во-вторых, в исследовании температурных зависимостей коэффициента Зеебека для различных представителей семейства $(\text{BEDT-TTF})_m\text{X}_n$, включая случаи сверхпроводников, магнитоупорядоченных металлов и систем, в которых реализуется переход металл–диэлектрик.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Исследованные образцы

Для исследования были выбраны монокристаллы $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ ($M = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{NH}_4$), $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ и $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Все органические проводники были синтезированы М. Курмоо (Royal Institution, UK). Для каждого состава нами были измерены 5 монокристаллов характерного размера в плоскости 1.5–2 мм. Измерения термоэдс и удельного сопротивления проводились вдоль направлений наибольшего роста (вдоль кристаллографической оси b для $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ и вдоль оси c для $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$). Для семейства $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ случаю $M = \text{Tl}, \text{Rb}$ отвечают органические металлы, поверхность Ферми которых содержит как одно-, так и двумерные участки [2], причем наличие одномерных участков приводит к неустойчивости типа волны спиновой плотности [6–10], и для $T < 10$ К данные металлы оказываются магнитоупорядоченными. Образцы $(\text{BEDT-TTF})_2\text{NH}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4$ и $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ являются сверхпроводниками соответственно с $T_c \approx 1$ К [18] и $T_c \approx 11$ К [14, 19], причем последнее значение остается рекордным для случая квазидвумерных органических проводников. Отметим, что соединения $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ принадлежат одному структурному классу (так называемые α -фазы) с одинаковым типом упаковки молекул в слоях BEDT-TTF, в то время как сверхпроводник $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ относится к κ -фазам. Отметим также,

что практически для всех органических проводников характерны структурные изменения в окрестности $T \sim 100$ К, связанные с изменением упаковки молекул BEDT-TTF в соответствующих слоях. Поэтому металлическое состояние часто устанавливается при $T < 100$ К [1, 2], и в металлических системах мы уделим основное внимание именно этой области температур.

Органический проводник $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характеризуется тем, что металлический тип проводимости, наблюдающийся при $T > 150$ К, сменяется на полупроводниковый при более низких температурах, причем понижение температуры до $T \approx 10$ К приводит к росту удельного сопротивления приблизительно в 10^5 раз [3]. В ранних работах предполагалось, что причиной перехода металл-диэлектрик в этом соединении является изменение характера перекрытия зон в исходном полуметаллическом состоянии, в результате чего в зонном спектре при $T \sim 150$ К открывалась энергетическая щель [20]. Однако подробный анализ температурных зависимостей проводимости и магнитосопротивления, выполненный в [3], позволил предположить, что переход металл-диэлектрик связан с образованием волны зарядовой плотности, что было позднее подтверждено результатами структурных исследований [4, 5].

2.2. Методика измерений термоэдс

С методической точки зрения основную проблему при измерении термоэдс в органических проводниках представляет обеспечение надежного теплового контакта с двумя противоположными гранями образца, без чего невозможно корректное измерение температурного градиента. Поскольку образцы органических проводников чрезвычайно хрупки, потребовалась разработка специальной схемы монтажа образцов, которая при обеспечении хорошего теплового контакта позволила бы избежать разрушения образца при охлаждении в результате воздействия температурных напряжений, возникающих в измерительной ячейке. Отметим, что монокристаллы органических проводников отличаются весьма малыми размерами и для измерений термоэдс нами выбирались монокристаллы максимально возможной длины ~ 1.5 – 2.5 мм.

Другой существенной проблемой является проведение измерений строго в области линейного отклика, что может быть затруднено в случае образцов металлического типа, для которых характерно убывание коэффициента термоэдс с температурой. При использовании стандартной методики в этом случае часто приходится увеличивать разность температур ΔT между концами образца для обеспечения требуемой чувствительности по напряжению.

Для измерений термоэдс нами использовался низкотемпературный гелиевый криостат с холодной пластиной, расположенной в вакуумируемом объеме. Прокачка жидкого гелия позволяла изменять температуру образца в пределах 1.5–300 К, а электронная система, управляющая блоком нагревателей, обеспечивала стабилизацию заданной температуры на уровне не хуже 0.05 К. Устройство ячейки для измерений термоэдс схематически показано на рис. 1.

Общая температура ячейки регистрировалась с помощью термометра сопротивления 1. Образец органического металла 2 подклеивался к электрически изолированным Z-образным полоскам из тонкой индиевой фольги 3, которые позволяли снимать механическую нагрузку с образца при изменении линейных размеров ячейки, возникающих при варьировании температуры. Температурный градиент на образце создавался с помощью микронагревателя 4. Для лучшей тепловой развязки в теле медного столика

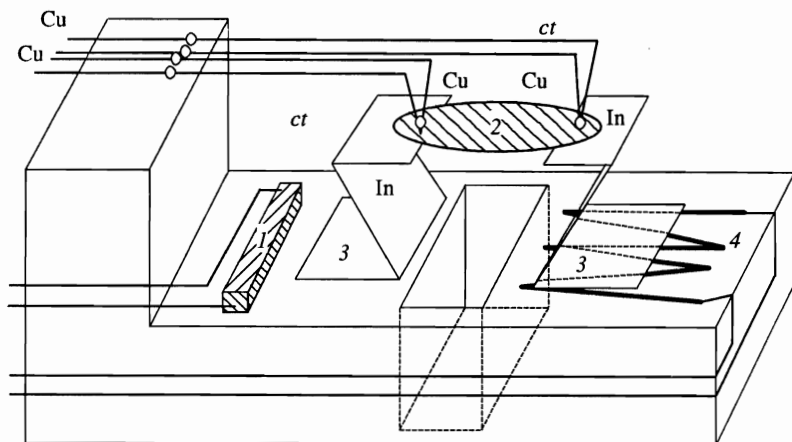


Рис. 1. Схема низкотемпературной части установки для измерений термоэдс

было прорезано отверстие (см. рис. 1). Сигнал термоэдс с образца снимался с двух медных и двух константановых контактов. Места спаев контактов с подводщими медными проводами через тонкую конденсаторную бумагу приклеивались к столику теплопроводящим клеем, что позволяло обеспечить равенство температур спаев константан–медь и тем самым устранить паразитные термоэдс. Для обеспечения равенства температурных градиентов между медными и константановыми контактами на образце свободные концы контактов спаивались попарно (медный контакт с константановым), каждая пара прижималась к «холодному» и «горячему» концам образца и приклеивалась токопроводящим клеем. Рассмотренная сборка позволила обеспечить надежный тепловой и электрический контакт к образцу, причем тестовые измерения показали, что образец органического проводника выдерживает не менее десяти циклов нагрева–охлаждения без заметной деградации его свойств и параметров электрических контактов. Измерения на различных монокристаллах одного состава показали, что значения термоэдс могут варьироваться в пределах 5–10%, что также свидетельствует о воспроизводимости и надежности предложенной методики изготовления тепловых и электрических контактов.

Регистрация электрических сигналов и управление экспериментом осуществлялись электронным блоком автоматизации оригинальной конструкции. Все электрические сигналы регистрировались цифровыми вольтметрами ШЗ1 с входным сопротивлением не менее 100 МОм, обеспечивающими чувствительность с учетом статистической обработки сигнала порядка 10 нВ. Измерения термоэдс проводилось следующим образом. В начальный момент температура столика стабилизировалась при заданном значении. Затем на микронагреватель подавался ток фиксированной амплитуды, величину которого можно было программно регулировать. По достижении равновесной разности температур одновременно регистрировались сигналы термоэдс с медных U_{Cu} и константановых U_{ct} контактов, после чего устанавливалось новое значение тока через нагреватель и цикл измерений повторялся. Равновесные значения термоэдс, представленные в виде точек в координатах $U_{Cu} - U_{ct}$, при соблюдении условия линейности термоэлектрического отклика располагаются на прямой, тангенс угла наклона которой рассчитывался

по методу наименьших квадратов. При этом число циклов измерений и максимальная амплитуда тока нагревателя выбирались из расчета, чтобы, во-первых, обеспечить линейность отклика по отношению к температурному градиенту $U \propto \Delta T$ и, во-вторых, обеспечить накопление сигнала, необходимое для того, чтобы максимальная абсолютная погрешность метода наименьших квадратов не превышала 3–5%. В результате максимальная величина разности температур на образце находилась в диапазоне 1.5–2 К и существенно уменьшалась при приближении к температуре жидкого гелия. Отметим, что для обеспечения указанной точности при измерении металлических образцов в области гелиевых температур регистрация кривых $U = f(\Delta T)$ и накопление данных занимали несколько десятков минут. Суммарное время цикла нагрева–охлаждения при снятии зависимости $S(T)$ в наших экспериментах составляло ~ 15 ч.

Поскольку для тангенса угла наклона имеет место формула

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{S_{\text{Cu}} - S_{\text{sample}}}{S_{\text{ct}} - S_{\text{sample}}},$$

то при известной калибровке разности термоэдс материалов контактов (фактически термопары медь–константан) вычисляется значение коэффициента Зеебека образца S_{sample} относительно одного из контактов (в нашем случае относительно меди). В качестве медного контакта использовалась проволока высокой чистоты, значение термоэдс которой для $T < 6$ К дополнительно контролировалось нами путем измерений относительно свинцового образца (были применены материалы производства фирмы Goodfellows (Великобритания)).

Следует отметить, что данная методика измерений обладает преимуществом по сравнению со стандартным дифференциальным методом измерений, поскольку при этом устраняется неизвестная разность температур между температурным датчиком и контактом образец–сигнальный провод и гарантируется проведение измерений в области линейного отклика системы. Сходный метод измерений был описан в работе [21], однако в [21] не проводилось варьирование температурного градиента при фиксированной температуре, как это было выполнено в настоящей работе.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Органические проводники с металлической проводимостью

Результаты измерений термоэдс для образцов органических металлов с металлической проводимостью показаны на рис. 2. Обращает на себя внимание, что образцы α -фаз демонстрируют низкотемпературный максимум $S(T)$ при $T \sim 20$ К, причем амплитуда этой особенности минимальна в случае сверхпроводника $(\text{BEDT-TTF})_2\text{NH}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4$ (кривая 1) и наиболее отчетливо выражена для соединений $(\text{BEDT-TTF})_2\text{RbHg}(\text{SCN})_4$ и $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TiHg}(\text{SCN})_4$ (соответственно кривые 2 и 3).

Температурная зависимость проводимости образцов измерялась нами стандартным четырехзондовым методом для того же кристаллографического направления, что и термоэдс. Зависимость $\rho(T)$ для α -фаз имеет характерный вид, показанный на вставке на рис. 2 (кривая 2). Вначале понижение температуры приводит к росту $\rho(T)$, и лишь при $T < 150$ К проводимость приобретает металлический характер: удельное сопротивление убывает при понижении температуры. Полученные данные согласуются с опубликованными ранее результатами [2, 6–10].

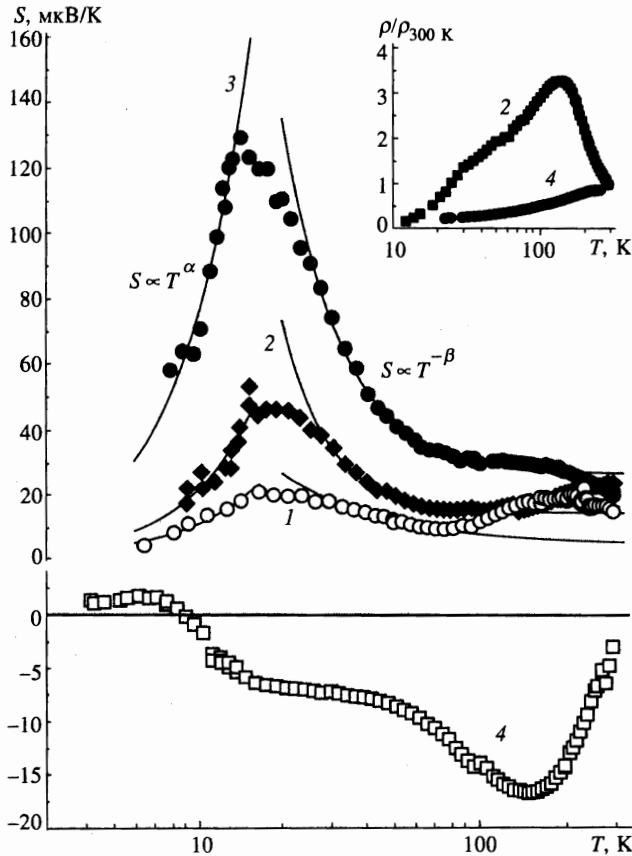


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс для квазидвумерных органических металлов: 1 — $(\text{BEDT-TTF})_2\text{NH}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4$, 2 — $(\text{BEDT-TTF})_2\text{RbHg}(\text{SCN})_4$, 3 — $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TiHg}(\text{SCN})_4$, 4 — $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$. На вставке приведены характерные температурные зависимости удельного сопротивления, обозначения образцов те же, что и на основном рисунке

В отличие от α -фаз, металлические свойства у $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ проявляются гораздо сильнее: высокотемпературный максимум сопротивления имеет существенно меньшую амплитуду, низкотемпературный максимум на кривой $S(T)$ отсутствует, и в области температур $T \sim 20$ К $S(T) \approx \text{const}$ (см. рис. 2, кривые 4 на вставке и основном рисунке). В согласии с литературными данными [17–19, 22] для исследованных образцов κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ при $T = 11$ К наблюдался переход в сверхпроводящее состояние с $\rho = 0$. Отметим, что во всем исследованном интервале температур у образцов α -фаз $S(T) > 0$, в то время как у κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ в диапазоне $T > 11$ К $S(T) < 0$.

В окрестности сверхпроводящего перехода $T \sim 10$ К у $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ термоэдс резко убывает, проходит через нуль при $T = 10$ К и при более низких температурах выходит на насыщение на уровне +1.5 мкВ/К (рис. 2, кривая 4). Принято считать, что в сверхпроводящем состоянии $S \equiv 0$ [15], однако это утверждение верно только в слу-

Таблица 1

Параметры степенной аппроксимации максимума термоэдс в органических проводниках по формулам (1), (2)

Образец	α	β
$(\text{BEDT-TTF})_2\text{NH}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4$	1.55	1.2
$(\text{BEDT-TTF})_2\text{RbHg}(\text{SCN})_4$	1.75	2.7
$(\text{BEDT-TTF})_2\text{TlHg}(\text{SCN})_4$	1.76	2.1
$(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.9	2.7

чае изотропного сверхпроводника. В анизотропном случае, который соответствует органическим сверхпроводникам, из теории следует, что возможна реализация значений $S \neq 0$ [22], что и наблюдается экспериментально (рис. 2). Заметим, что абсолютная термоэдс меди при $T < 10$ К оказывается меньше или порядка 0.5 мкВ/К (в соответствии с литературными данными для чистой меди [23]), что не позволяет объяснить наблюдаемое положительное значение $S(T)$ сверхпроводящим закорачиванием по органическому проводнику. Таким образом, поведение термоэдс у κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ представляется естественным для анизотропного металла со сверхпроводящим переходом в окрестности $T \sim 10$ К.

Представляет интерес провести сравнение данных для термоэдс кристаллов κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, исследованных в настоящей работе, и кристаллов того же состава, синтезированных в Институте химической физики РАН, термоэлектрические свойства которых были изучены в [14]. Качественно форма кривой $S(T)$ в области температур выше температуры сверхпроводящего перехода (рис. 2) соответствует данным [14], однако минимальное значение S в [14] составляет -27 мкВ/К, в то время как в нашем случае -17 мкВ/К. Такое расхождение можно связать или с особенностями реальных кристаллов органических проводников, синтезированных различными группами, или с возможными методическими погрешностями: использованная в [14] стандартная методика измерений термоэдс может приводить к значительной погрешности в измерении величины температурного градиента на образце малого размера и, следовательно, к систематической ошибке вычисляемого коэффициента Зеебека. В области температур ниже сверхпроводящего перехода, $T < 11$ К, по данным настоящей работы имеет место инверсия знака и выход на значение $S = +1.5$ мкВ/К, а в работе [14] сообщалось о наблюдении значения $S = 0$. Причины такого расхождения остаются неясными, и изучение этого вопроса требует проведения дополнительных исследований.

Мы видим, что в отличие от κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ для α -фаз наблюдается аномальный максимум $S(T)$ (рис. 2). Для количественного анализа этого эффекта рассмотрим асимптотику

$$\dot{S}(T) \propto T^\alpha, \quad (1)$$

которая справедлива в интервале температур ниже температуры максимума, и

$$S(T) \propto T^{-\beta}, \quad (2)$$

которая реализуется в области более высоких температур ($T > 30$ К). Сплошные линии на рис. 2 получены путем аппроксимации экспериментальных данных с помощью асимптотик (1), (2), значения индексов α и β для различных образцов органических металлов суммированы в табл. 1. Погрешность нелинейного анализа составила 6–10%.

Видно, что индексы α для всех исследованных металлов близки и составляют ~ 1.5 – 1.8 , в то время как для параметра β наблюдается значительный разброс значений от 1.2 для $M = NH_4$ до 2.7 в случае $M = Rb$.

3.2. Органический проводник с переходом металл–диэлектрик

Температурные зависимости термоэдс и удельного сопротивления для образца $(BEDT-TTF)_3Cl_2 \cdot 2H_2O$ приведены на рис. 3. Для $T > 150$ К температурная зависимость проводимости имеет металлический характер и $S(T) > 0$.

В области температур $T \sim 150$ К у $(BEDT-TTF)_3Cl_2 \cdot 2H_2O$ происходит переход металл–диэлектрик, который сопровождается инверсией знака термоэдс. Дальнейшее уменьшение температуры приводит к росту абсолютной величины $S(T)$, причем эта тенденция сохраняется вплоть до 40 К (рис. 3). В диапазоне температур 20–30 К происходит резкое уменьшение абсолютной величины термоэдс и для $T < 20$ К с экспериментальной точностью $S(T) \approx 0$ (рис. 3). Отметим, что в данной области температур образцы $(BEDT-TTF)_3Cl_2 \cdot 2H_2O$ имеют весьма высокое сопротивление (по сравнению с $\rho(T \sim 150$ К) величина удельного сопротивления увеличивается на четыре порядка)

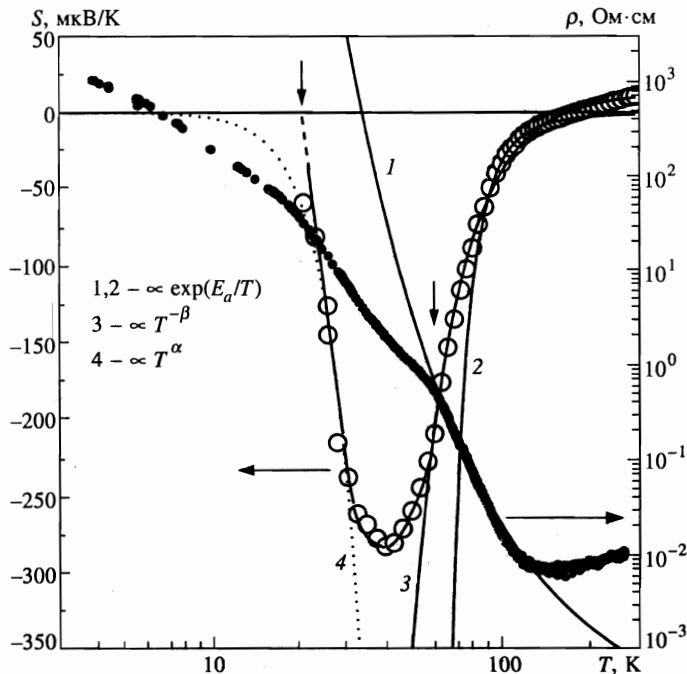


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс у $(BEDT-TTF)_3Cl_2 \cdot 2H_2O$. Кривые 1–4 соответствуют различным теоретическим зависимостям

и погрешность в определении $S(T)$ возрастает до 3–5 мкВ/К.

Обращает на себя внимание корреляция особенностей на кривых $\rho(T)$ и $S(T)$: излому на кривой $\rho(T)$ при $T \sim 60$ К соответствует точка перегиба $S(T)$, а низкотемпературному излому $\rho(T)$ в окрестности $T \sim 20$ К — выполнение условия $S(T) \approx 0$ (рис. 3, характерные температуры обозначены стрелками).

Для сравнения с данными, полученными на образцах с металлической проводимостью, мы провели обработку данных $S(T)$ при температурах как ниже, так и выше температуры максимума по формулам (1), (2) (рис. 3, кривые 3, 4). Найденные значения индексов α и β приведены в табл. 1. В то время как показатель степени β составляет ~ 2.7 и близок к соответствующим значениям для $(\text{BEDT-TTF})_2\text{RbHg}(\text{SCN})_4$ и $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TlHg}(\text{SCN})_4$, величина α оказывается больше, $\alpha \sim 3.9$, т.е. убывание $S(T)$ у $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ оказывается существенно более резким (рис. 2, 3). Более подробно особенности температурной зависимости $S(T)$ будут рассмотрены в следующем разделе.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Знак термоэдс в квазидвумерных органических проводниках

Для α -фаз $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ и $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ знак термоэдс оказывается противоположным (рис. 2), в то время как и в том, и в другом случаях, согласно известным литературным данным [2, 6–10, 19, 24], в транспортных свойствах (например, в квантовых осцилляционных эффектах) доминируют дырочные участки поверхности Ферми. Напомним, что абсолютная термоэдс меди положительна и ее величина для $T < 300$ К не превышает 1.5 мкВ/К [23], и особенности термоэдс, представленные на рис. 2, 3, следует связывать именно с органическими проводниками. Данные рис. 2 позволяют предположить, что в случае $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ электронные участки поверхности Ферми играют большую роль, чем это обычно принято считать, однако для окончательного выяснения природы различного знака термоэдс требуется проведение дополнительных исследований и уточнение параметров зонной структуры рассматриваемых органических металлов.

4.2. Особенности поведения термоэдс в области перехода металл–диэлектрик у $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Данные по температурной зависимости термоэдс у $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ позволяют получить дополнительную информацию о природе перехода металл–диэлектрик в этом соединении. Как известно (см. п. 2.1), имеются два альтернативных объяснения этого явления, первое из которых основано на диэлектризации спектра исходного полуметаллического состояния. Другая модель связывает переход металл–диэлектрик с образованием волны зарядовой плотности, причем в согласии с работой [25] особенности температурной зависимости удельного сопротивления (рис. 3) связаны с тем, что в сильно анизотропном двумерном случае вначале (при $T \sim 150$ К) происходит частичное упорядочение вдоль некоторого легкого направления, а завершение формирования волны зарядовой плотности для всей проводящей плоскости происходит при $T < 20$ К [3–5].

Мы видим (рис. 3), что действительно при $T < 20$ К $S(T) \approx 0$, как это и должно быть для коллективной моды типа волны зарядовой или спиновой плотности или сверхпроводника [15]. Однако инверсия знака термоэдс в окрестности точки перехода металл-диэлектрик лучше согласуется с открытием щели в зонном спектре. Например, в простейшей модели, предполагающей изотропный спектр и равенство концентраций электронов и дырок, $n = p$, исходя из стандартного выражения для термоэдс в случае двух групп носителей заряда [15], легко показать, что случаю $S > 0$ в вырожденном полуметалле отвечает условие $\tau_h > \tau_e$, где τ_e и τ_h — времена релаксации соответственно для электронов и дырок. В диэлектрическом случае, когда перенос является активационным, знак термоэдс изменится на противоположный, $S < 0$, если времена релаксации и эффективные массы для электронов и дырок будут связаны соотношением $\tau_h < \tau_e m_h / m_e$. Объединяя эти неравенства, получаем условие для инверсии знака в виде $\tau_e < \tau_h < \tau_e m_h / m_e$, которое легко может быть выполнено в случае $m_e \ll m_h$.

Из проведенного рассмотрения следует, что картина перехода металл-диэлектрик у $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ может оказаться более сложной по сравнению с предложенной в работах [3, 5] и основанной исключительно на образовании волны зарядовой плотности. По-видимому, при $T \sim 150$ К у $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зонная структура изменяется и в спектре открывается щель, что приводит к росту удельного сопротивления и сопровождается увеличением абсолютной величины термоэдс, а затем при $T \sim 20$ К происходит переход в состояние волны зарядовой плотности, в результате которого коэффициент Зеебека обращается в нуль, а на кривой $\rho(T)$ появляется низкотемпературный излом (рис. 3). Отметим, что предложенное качественное описание полностью согласуется и с известными структурными данными [4].

Вместе с тем наблюдаемая температурная зависимость термоэдс при температурах ниже точки перехода $T \sim 150$ К оказывается более сильной (асимптотика $S \propto 1/T^{2.7}$) по сравнению с асимптотикой $S \propto 1/T$, соответствующей случаю термической активации через щель [14]. Поэтому следует предположить, что некоторые особенности термоэдс у $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ связаны с эффектами фононного увлечения [15, 16].

Корректный расчет эффектов фононного увлечения представляет собой довольно сложную задачу и требует детальной информации о дисперсии времен релаксации [16]. Как правило, теоретический расчет для вырожденного случая предсказывает поведение вида $S \propto 1/T^4$ или $S \propto 1/T^3$. Последняя асимптотика соответствует механизму релаксации Херринга [16] и близка к наблюдаемой экспериментально для некоторых органических проводников (табл. 1). В случае активации носителей простая оценка температурных зависимостей фононного увлечения может быть получена на основании выражения [15]

$$S(T) = \frac{C(T)}{n(T)e} \left(\frac{1}{1 + \tau_{e-p}(T)/\tau(T)} \right), \quad (3)$$

где $C(T)$ — фононная теплоемкость, $n(T)$ и e — концентрация и заряд носителей, $\tau_{e-p}(T)$ — время электрон-фононной релаксации, а $\tau(T)$ — время релаксации в фононном газе.

Из формулы (3) следует, что в случае термической активации носителей в первом приближении температурная зависимость термоэдс будет определяться экспоненциальной зависимостью концентрации от температуры, в то время как для остальных параметров, входящих в (3), характерны степенные зависимости, т.е. следует ожидать, что при $T < 150$ К у $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ будет выполняться соотношение

$\rho \propto S \propto \exp(E_a/T)$. Анализ экспериментальных данных показал, что для удельного сопротивления энергия активации составляет $E_a \approx 500$ К (рис. 3, кривая 1), а аппроксимация начального участка кривой $S(T)$ (рис. 3, кривая 2) дает совпадающее в пределах экспериментальной погрешности ~ 15 К значение $E_a \approx 490$ К. Однако из рис. 3 видно, что экспоненциальная асимптотика термоэдс справедлива лишь до $T \sim 80$ К, т.е. до середины активационного участка $\rho(T)$, и при более низких температурах амплитуда роста абсолютной величины термоэдс оказывается меньше ожидаемой. Такое расхождение можно связать, например, с температурной зависимостью фоновой теплоемкости, поскольку величина $C(T)$ уменьшается при понижении температуры.

Отметим, что подгонка начального участка кривой $S(T > 80$ К) с помощью формулы (2) дает зависимость вида $S(T) \propto 1/T^{4.1}$, что подтверждает наличие более сильной температурной зависимости в рассматриваемой области температур. Кроме того, этот результат, так же как и аппроксимация вида $S(T) \propto 1/T^{2.7}$, являющаяся лучшим приближением для более широкого температурного интервала (рис. 3, кривая 3), не согласуются с теоретической зависимостью $S \propto 1/T$, характерной для активационного транспорта в отсутствие фононного увлечения. Таким образом, исходя из данных рис. 3 можно предположить, что рост абсолютной величины термоэдс у $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при понижении температуры возникает вследствие эффекта фононного увлечения. Дальнейшее понижение температуры индуцирует переход в состояние волны зарядовой плотности, для которого $S \approx 0$; в результате такой смены режима на кривой $S(T)$ возникает максимум (рис. 3).

4.3. Низкотемпературный максимум термоэдс в квазидвумерных органических металлах

Рассмотрим теперь возможные механизмы, приводящие к появлению максимума $S(T)$ у образцов $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Mg}(\text{SCN})_4$. Поскольку по крайней мере при $T < 100$ К данные образцы находятся в металлическом состоянии [2, 6–12, 24], то наиболее вероятной причиной роста термоэдс при понижении температуры, так же как и в случае $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, может служить эффект фононного увлечения, хотя наблюдаемые значения индекса β (табл. 1) оказываются меньше теоретических значений $\beta = 3-4$ для вырожденных систем [15]. Обращает на себя внимание, что индекс α для всех исследованных образцов оказывается довольно близким $\alpha \sim 1.5-1.75$ и существенно меньше, чем в случае $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\alpha \sim 3.9$ (табл. 1). Таким образом, уменьшение $S(T)$ при $T < 15$ К (рис. 2) затруднительно объяснить переходом в состояние волны спиновой плотности, поскольку, как мы показали на примере $(\text{BEDT-TTF})_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в этом случае убывание термоэдс должно происходить более быстро (рис. 3). Мы предполагаем, что это уменьшение также может быть интерпретировано в рамках модели фононного увлечения [15].

В вырожденном случае $n = \text{const}$ и температурная зависимость термоэдс увлечения определяется температурными зависимостями теплоемкости и времен релаксации. В трехмерном случае независимо от особенностей закона дисперсии $\tau \propto T^{-5}$ [26], а время электрон-фононной релаксации зависит от температуры более слабо, например, как $\tau_{e-p} \propto T^{-3/2}$ [16]. Поэтому отношение τ_{e-p}/τ убывает при понижении температуры, и в формуле (3) можно выделить асимптотики «высоких» температур, $\tau_{e-p}/\tau \gg 1$:

$$S(T) \propto C(T) \frac{\tau(T)}{\tau_{e-p}(T)} \quad (4)$$

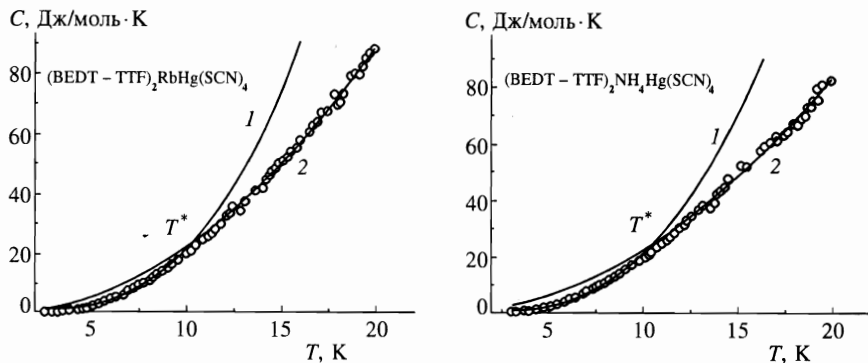


Рис. 4. Смена температурной асимптотики теплоемкости у квазидвумерных органических металлов: 1 — закон Дебая $C \propto T^3$, 2 — $C \propto T^\delta$ с $\delta \approx 2$. Экспериментальные данные взяты из работы [27]

и «низких» температур, $\tau_{e-p}/\tau \ll 1$:

$$S(T) \propto C(T). \quad (5)$$

Традиционное объяснение максимума $S(T)$ [15] состоит в том, что в области высоких температур принимается $C(T) = \text{const}$ и при вышеприведенном выборе времен релаксации $S(T) \propto 1/T^{7/2}$, а в области низких температур $S(T) \propto C(T) \propto T^3$. Таким образом, интерпретация температурных зависимостей термоэдс в рамках модели фоновонного увлечения требует информации о температурной зависимости теплоемкости в реальных образцах.

Известные из литературы данные $C(T)$ для квазидвумерных органических проводников [27–30] свидетельствуют о том, что для всех исследованных органических проводников температурная зависимость теплоемкости оказывалась существенно нелинейной в стандартных координатах $C/T = f(T^2)$ при $T > 10$ К [27–30]. Этот факт означает, что температурная зависимость фоновонной части теплоемкости в органических проводниках может существенно отличаться от закона Дебая $C \propto T^3$, причем смена температурной зависимости должна происходить в окрестности $T^* \sim 10$ К.

Мы выполнили расчет показателя степени δ в температурной зависимости теплоемкости

$$C(T) \propto T^\delta \quad (6)$$

отдельно для каждого из температурных диапазонов, $T < T^*$ и $T > T^*$, используя данные из работ [27–29]. Типичные результаты анализа приведены на рис. 4, из которого хорошо видно, что при $T^* \sim 10$ К у образцов органических проводников действительно происходит смена степенной асимптотики $C(T)$. Полученные в результате обработки значения δ приведены в табл. 2, погрешность в определении этого параметра составила ~ 0.05 .

Из табл. 2 следует, что температурная зависимость теплоемкости в квазидвумерных органических проводниках имеет универсальный характер. При $T < T^*$ теплоемкость в пределах экспериментальной ошибки следует закону Дебая и $\delta \approx 3$, а при $T > T^*$ величина δ уменьшается до значений $\delta \approx 1.7$ –2. Таким образом, в области температур $T > 2$ К, которая была исследована в [27–29], решеточный вклад в теплоемкость

Таблица 2

Результаты обработки данных работ [27–29] по температурным зависимостям теплоемкости в квазидвумерных органических проводниках и расчетные значения параметров в модели фононного увлечения

Образец	δ		γ	τ_{e-p}/τ ($T < 20$ К)
	$T < T^*$	$T > T^*$		
$(\text{BEDT-TTF})_2\text{NH}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4$	3.00	1.91	3.11	0.13
$(\text{BEDT-TTF})_2\text{RbHg}(\text{SCN})_4$	3.05	2.03	4.73	0.06
$(\text{BEDT-TTF})_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$	3.09	1.84	—	—
$(\text{BEDT-TTF})_2\text{TiHg}(\text{SCN})_4$	—	—	3.94	0.02
$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$	2.94	1.70	—	—

доминирует над электронным, и для корректного выделения последнего следует проводить эксперименты при более низких температурах. В результате данные $C(T)$ [27–29] могут быть использованы для анализа термоэдс фононного увлечения с помощью формул (3)–(5).

К сожалению, относительно высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние у κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ и обусловленный этим дополнительный вклад в $C(T)$ затрудняют надежное определение параметра δ для данного случая. Проведенная нами оценка величины δ для кривой $C(T)$ в магнитном поле 5 Тл (по данным работы [30]) дает значения в пределах 2.45 ± 0.05 . Поскольку зависимость $C(T)$ в [30] приведена в температурном диапазоне 6–12 К, то это значение δ , скорее всего, соответствует промежуточной области температур ($T \sim T^*$), и для надежного определения высоко- и низкотемпературных асимптотик требуются дополнительные данные.

Интересно, что именно такая смена режима была рассчитана Косевичем [26] для теплоемкости слоистых кристаллов, у которых имеется жесткая связь внутри слоя и более мягкая связь между слоями. Согласно [26] при низких температурах анизотропия упругих постоянных незначительна и имеет место стандартная асимптотика $C \propto T^3$. При увеличении температуры на форме кривой $C(T)$ начинают сказываться более высокочастотные изгибные возбуждения, закон дисперсии которых хотя и остается трехмерным, но содержит доминирующий квадратичный член по квазиимпульсу, и в результате вместо закона Дебая должна наблюдаться зависимость $C \propto T^2$ [26]. Согласно существующим представлениям о структуре квазидвумерных органических проводников, они представляют собой набор слоев из органических молекул (в нашем случае BEDT-TTF), разделенных полимерными слоями аниона [1, 2]. Очевидно, что в такой системе следует ожидать сильной анизотропии упругих модулей и аномального поведения теплоемкости, однако, насколько нам известно, возможность применения теоретических результатов [26] к температурным зависимостям теплоемкости квазидвумерных органических проводников ранее не рассматривалась [27–30].

Сравнение данных рис. 2 и рис. 4 показывает, что максимум термоэдс у α -фаз наблюдается в области температур, где $\delta \approx 2$. Исходя из формул (3), (6) легко показать,

что в пределе «низких» температур, $\tau_{e-p}/\tau \ll 1$,

$$\alpha \approx \delta - \gamma \frac{\tau_{e-p}}{\tau}, \quad (7)$$

а в области «высоких» температур, $\tau_{e-p}/\tau \gg 1$,

$$\beta \approx \gamma \left(1 - \frac{\tau}{\tau_{e-p}}\right) - \delta, \quad (8)$$

где индекс γ задает степенную зависимость

$$\frac{\tau_{e-p}}{\tau} \propto T^\gamma. \quad (9)$$

При выводе (7), (8) мы учли первые поправки по малым параметрам τ_{e-p}/τ и τ/τ_{e-p} соответственно для каждой области температур. Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что условие $\alpha \approx \delta$, которое обычно предполагается в стандартном подходе (формула (5)), выполняется не слишком хорошо, поэтому поправка в выражении для индекса α существенна.

Проведем теперь численную оценку параметров модели фононного увлечения (7), (8) для образцов $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MnHg}(\text{SCN})_4$. Поскольку для $M = \text{Ti}$ данные по теплоемкости в интересующем нас диапазоне температур отсутствуют, мы использовали результаты для его ближайшего изоструктурного аналога $M = \text{K}$, электронные свойства и характер магнитного упорядочения которых практически совпадают [6, 7, 12]. Дополнительно предположим, что поправка в формуле (8) несущественна, тогда $\gamma \approx \delta + \beta$, и в области температур ниже температуры максимума термоэдс ($T < 20$ К, рис. 2) $\tau_{e-p}/\tau \approx (\delta - \alpha)/(\alpha + \beta)$. Рассчитанные таким образом параметры γ и τ_{e-p}/τ представлены в табл. 2. Используя полученные значения для экстраполяции τ_{e-p}/τ на область температур выше температуры максимума, можно показать, что поправка к величине γ не превышает 1–8%, что оправдывает предложенную процедуру оценки.

Таким образом, из проведенного анализа следует, что у сверхпроводящего образца $(\text{BEDT-TTF})_2\text{NH}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4$ относительная амплитуда характерного времени электрон-фононного взаимодействия больше, а параметр γ меньше по сравнению с магнитоупорядоченными образцами $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MnHg}(\text{SCN})_4$ с $M = \text{Rb}, \text{Ti}$. Известно, что максимально возможное значение индекса γ равно 5, что соответствует случаю $\tau_{e-p} = \text{const}$ [24]. В стандартной теории рассеяния считается, что $\tau_{e-p} \propto T^{-3/2}$ или $\tau_{e-p} \propto T^{-1/2}$ [31], а при наличии сильного случайного потенциала должно быть $\tau_{e-p} \propto T^{-1}$ и, следовательно, можно ожидать, что для реальных систем будут характерны значения γ из интервала $3.5 < \gamma < 5$, что удовлетворительно согласуется с данными табл. 2. При этом чем резче оказывается температурная зависимость τ_{e-p} при низких температурах, тем меньше будет показатель степени γ , и, как следует из экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, по-видимому, сверхпроводящие органические проводники отличаются от магнитоупорядоченных именно более сильной зависимостью $\tau_{e-p}(T)$.

Если «экстраполировать» указанную тенденцию и предположить, что чем выше критическая температура сверхпроводящего перехода, тем сильнее выражена температурная зависимость τ_{e-p} , то можно качественно объяснить данные $S(T)$ для $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ (см. рис. 2). Усиление температурной зависимости τ_{e-p} до

кубической даст $\tau_{e-p}/\tau \propto T^{-2}$, и согласно формуле (8) будет иметь место эффект своеобразной компенсации фононного вклада, при котором $\beta \approx 0$ и следует ожидать плато на температурной зависимости термоэдс. Именно такое поведение наблюдается при $15 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$ (т.е. в возможной области максимума) у κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ (рис. 2, кривая 4).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе мы показали, что ряд особенностей термоэдс в исследованных образцах квазидвумерных органических металлов, а именно, наличие максимума у α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ или плато у κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ в диапазоне температур 10–50 К, по-видимому, обусловлены эффектами фононного увлечения, причем наблюдаемые температурные зависимости коэффициента Зеебека могут быть удовлетворительно интерпретированы в рамках простой модели, учитывающей реальную зависимость фононной теплоемкости от температуры, отличную от закона Дебая.

Эффекты фононного увлечения, по-видимому, определяют поведение термоэдс и в органическом проводнике (BEDT-TTF)₃Cl₂ · 2H₂O, для которого характерен переход металл–диэлектрик в области температур $T \sim 150 \text{ K}$. Совместный анализ данных по температурным зависимостям проводимости и термоэдс позволил уточнить результаты предшествовавших исследований [3–5] и установить, что переход в этом соединении носит сложный характер: вначале происходит «диэлектризация» спектра с возникновением энергетической щели при $T \sim 150 \text{ K}$, а затем при низких температурах ($T \sim 20 \text{ K}$) осуществляется переход в состояние волны зарядовой плотности.

Авторы признательны Дж. Синглетону, С. Дж. Бланделлу и М. Курмоо за предоставленные образцы органических проводников. Работа выполнена как часть международных проектов INTAS 93-2400 и INTAS 94-4435, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-16176).

Литература

1. T. Ishiguro and K. Yamaji, *Organic superconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1990).
2. J. Wosnitza, in *Springer tracts in modern physics* (1996), Vol. 134.
3. S. V. Demishev, N. E. Sluchanko, N. A. Samarin, M. V. Kondrin, J. Singleton, M. S. L. Du Croo de Jongh, W. Hayes, M. Kurmoo, and P. Day, *Ferroelectrics* **176**, 329 (1996).
4. C. J. Kepert, *PhD Thesis*, University of London (1996).
5. W. Lubczynski, S. V. Demishev, J. Singleton, J. M. Caulfield, L. Du Croo de Jongh, C. J. Kepert, S. J. Blundell, W. Hayes, M. Kurmoo, and P. Day, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 6005 (1996).
6. T. Sasaki and N. Toyota, *Phys. Rev. B* **49**, 10120 (1994).
7. M. V. Kartsovnik, A. E. Kovalev, and N. D. Kushch, *J. de Phys. I* **3**, 1187 (1993).
8. F. L. Pratt, J. Singleton, M. Dopporto, A. J. Fisher, T. J. B. M. Janssen, J. A. A. J. Perenboom, M. Kurmoo, W. Hayes, and P. Day, *Phys. Rev. B* **45**, 13904 (1992).
9. N. Harrison, A. House, I. Deckers, J. Caulfield, J. Singleton, F. Herlach, W. Hayes, M. Kurmoo, and P. Day, *Phys. Rev. B* **52**, 5584 (1995).

10. J. Caulfield, S. J. Blundell, M. S. L. du Croo de Jongh, P. T. J. Hendriks, J. Singleton, M. Doporto, F. L. Pratt, A. House, J. A. A. J. Perenboom, W. Hayes, M. Kurmoo, and P. Day, *Phys. Rev. B* **52**, 8325 (1995).
11. С. В. Демишев, Н. Е. Случанко, А. В. Семено, Н. А. Самарин, Письма в ЖЭТФ **61**, 299 (1995).
12. S. V. Demishev, A. V. Semeno, N. E. Sluchanko, N. A. Samarin, I. V. Voskoboynikov, V. V. Glushkov, J. Singleton, S. J. Blundell, S. O. Hill, W. Hayes, M. V. Kartsovnik, A. E. Kovalev, M. Kurmoo, P. Day, and N. D. Kushch, *Phys. Rev. B* **53**, 12794 (1996).
13. T. Komatsu, H. Sato, N. Matsukawa, T. Nakamura, H. Yamochi, G. Saito, M. Kusunoki, K. Sakaguchi, and S. Kagoshima, *Synth. Met.* **70**, 779 (1995).
14. Л. И. Буравов, А. В. Заварыкина, Н. Д. Куш, В. Н. Лаухин, В. А. Мержанов, А. Г. Хоменко, Э. Б. Ягубский, ЖЭТФ **95**, 322 (1989).
15. P. M. Chaikin, in *Organic superconductivity*, ed. by V. Z. Kresin and W. A. Little, Plenum Press, New York (1990), p. 101.
16. Б. М. Аскеров, *Электронные явления переноса в полупроводниках*, Наука, Москва (1985), с. 197.
17. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, т. 1, Мир, Москва (1982), с. 66.
18. H. Mori, I. Hirabayashi, S. Tanaka, T. Mori, H. Inokuchi, K. Oshima, and G. Saito, *Synth. Met.* **55-57**, 2443 (1993).
19. N. Toyota and T. Sasaki, *Sol. St. Commun.* **74**, 361 (1990).
20. M.-H. Whangbo, J. Ren, D. B. Kang, and J. M. Williams, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **181**, 17 (1990).
21. Ch. Laurent, S. K. Patapis, M. Laguesse, H. W. Vanderschueren, A. Rulmont, P. Tarte, and M. Ausloos, *Sol. St. Commun.* **66**, 445 (1988).
22. Б. Т. Гейликман, *Исследования по физике низких температур*, Атомиздат, Москва (1979), с. 36.
23. *Физические величины*, под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991), с. 560.
24. J. Singleton, J. Caulfield, S. Hill, S. Blundell, W. Lubczynski, A. House, W. Hayes, J. Perenboom, M. Kurmoo, and P. Day, *Physica B* **211**, 275 (1995).
25. G. Gruner, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 1129 (1988).
26. А. М. Косевич, *Основы механики кристаллической решетки*, Наука, Москва (1972), с. 122.
27. Y. Nakazawa, H. Sato, A. Kawamoto, and K. Kanoda, *Synth. Met.* **70**, 943 (1995).
28. J. Odin, J. C. Lasjaunias, K. Biljakovic, P. Monceau, and K. Bechgaard, *Sol. St. Commun.* **91**, 523 (1994).
29. R. G. Goodrich and J. Xu, *Physica B*, **165&166**, 889 (1990).
30. J. E. Graebner, R. C. Haddon, S. V. Chichester, and S. H. Glarum, *Phys. Rev. B* **41**, 4808 (1990).
31. В. Ф. Гантмахер, И. Б. Левинсон, *Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках*, Наука, Москва (1984), с. 91.