

09,12

Оптические исследования анизотропии π -электронной проводящей системы в кристаллах органического сверхпроводника $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$

© Р.М. Власова,¹ Б.В. Петров¹, В.Н. Семкин¹, Е.И. Жилыева², С.А. Торунова², Р.Н. Любовская²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: rema.vlasova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2013 г.)

Представлены поляризованные спектры отражения микрокристаллов нового органического сверхпроводника $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ ($T_c = 8.1$ К для $x = 0.027$; $T_c = 7$ К при 0.3 kbar для $x = 0.019$) в спектральной области $700-6000 \text{ cm}^{-1}$ ($0.087-0.74 \text{ eV}$) при температурах $300-10$ К. Проведен их количественный анализ в рамках феноменологических дисперсионных моделей Друде и Друде-Лоренца, а также в рамках теоретической модели „фазовых фононов“, учитывающей взаимодействие свободных электронов с внутримолекулярными колебаниями. Определены эффективная масса носителей заряда m^* , ширина исходной π -электронной металлической зоны W , интеграл переноса электронов t между молекулярными π -орбиталями соседних молекул. В низкочастотной области ($700-1600 \text{ cm}^{-1}$) отмечена вибрационная структура, связанная с внутримолекулярными колебаниями EDT-TTF, и показано, что наиболее интенсивная ее особенность ($\omega = 1330 \text{ cm}^{-1}$) обусловлена взаимодействием „квазисвободных“ электронов с внутримолекулярными колебаниями.

Работа поддержана программой ОФН РАН II „Физика конденсированных сред“ (подпрограмма П.3).

1. Введение

Большинство органических проводников и сверхпроводников — катион-радикальные соли органической донорной молекулы bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF)¹ (рис. 1, а) и ее производных с различными анионами. Кристаллическая структура этих соединений состоит из чередующихся проводящих слоев катион-радикалов BEDT-TTF с различной упаковкой их в слое (α -, β -, γ -, θ -, κ -фазы [1]) и диэлектрических слоев анионов [1,2]. Наиболее высокие температуры сверхпроводящего перехода наблюдаются для κ -(BEDT-TTF- d_8)₄Cu(CN)[N(CN)₂] ($T_c = 12.3$ К), и κ -(BEDT-TTF- d_8)₄Cu[N(CN)₂]Cl ($T_c = 13.1$ К/0.3 kbar²). Органические сверхпроводники с галогеномеркуратными анионами κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ ($T_c = 4.3$ К) [3,4], κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.78}Cl₈ ($T_c = 1.8$ К/12 kbar) [5] и κ -(BETS)₄Hg_{2.84}Br₈ ($T_c = 2$ К) [6] (где BETS — bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene) имеют нестехиометрический состав и обнаруживают необычные для сверхпроводников свойства: κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ состоит из двух взаимно проникающих несоизмеримых подрешеток [3,4,7], значительно превышает парамагнитный предел [8], T_c увеличивается под влиянием давления, $dT_c/dP > 0$ [7].

¹ Симметрия молекулы в свободном состоянии D_{2h} .

² $T_c = 13.1$ К при давлении 0.3 kbar. Далее подобные обозначения используются для других температур и давлений.

Синтез и изучение органических проводников на основе несимметричной донорной молекулы ethylenedithiotetrathiafulvalene (EDT-TTF)³ [9–11] (рис. 1, а) привели к получению катион-радикальных солей с иодомеркуратными анионами $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$, которые в зависимости от состава аниона ($x \sim 0-0.03$) испытывают переходы металл/сверхпроводник (М/СП) или металл/диэлектрик (М/Д): $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ — сверхпроводник с $T_c = 8.1$ К, $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.981}$ — сверхпроводник с $T_c = 7$ К/0.3kbar, $(\text{EDT-TTF})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ — испытывает переход М/Д при температуре $T < 35$ К [9,12].

Известно, что важную информацию о свойствах основного состояния электронной системы в твердом теле дают оптические исследования [13]. Для органических проводников спектральные оптические исследования электронной структуры представлены в целом ряде работ (см., например, [14–25]), в которых обнаружены и изучены основные особенности проводящей π -электронной системы этих соединений: высокая анизотропия одномерного или двумерного характера, взаимодействие ее с внутримолекулярными колебаниями, сильные кулоновские корреляции.

В настоящей работе проведены оптические исследования органического сверхпроводника $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ ($x = 0.027-0.019$) в спектральной области $700-6000 \text{ cm}^{-1}$ ($0.087-0.74 \text{ eV}$) при темпе-

³ Симметрия молекулы в свободном состоянии P_1 .

ратурах 300–10 К. Измерены поляризованные спектры отражения микрокристаллов и проведен их количественный анализ в рамках простых дисперсионных моделей Друде и Друде–Лоренца, а также в рамках теоретической модели „фазовых фононов“ [25], учитывающей взаимодействие свободных электронов с внутримолекулярными колебаниями. В работе [26] представлены спектральные исследования близкого по молекулярной и кристаллической структуре органического проводника β -(EDT-DTDSF) $_4$ Hg $_3$ I $_8$,⁴ который сохраняет металлическое состояние до 4 К, не испытывая переходов ни в сверхпроводящее, ни в диэлектрическое состояние.

2. Эксперимент

Кристаллы (EDT-TTF) $_4$ [Hg $_3$ I $_8$] $_{1-x}$ были получены по методике, описанной в работе [12]. Кристаллы имели гексагональную форму и представляли собой вытянутые шестиугольные пластинки размером ~ 0.4 мм. Кристаллы с переходами М/СП и М/Д получались в одном синтезе. Для их предварительного разделения в ряде кристаллов были измерены температурная зависимость электрического сопротивления и величина отражения в ИК-области (2000–3000 cm^{-1}) при комнатной температуре и было показано, что кристаллы с переходами М/СП имеют большее отражение ($R \geq 0.5$), чем кристаллы с переходом М/Д ($R \leq 0.4$). Позднее их состав был установлен с помощью рентгеноструктурного анализа [12]. Основные параметры кристаллической структуры сверхпроводящих кристаллов (EDT-TTF) $_4$ [Hg $_3$ I $_8$] $_{0.973}$, определенные при 90 К, были следующими: триклинная сингония, пр. гр. $P1$, $a = 12.75$ Å, $b = 14.07$ Å, $c = 18.12$ Å, $\alpha = 105.83^\circ$, $\beta = 92.57^\circ$, $\gamma = 97.32^\circ$, $V = 3092$ Å 3 , число структурных единиц (EDT-TTF) $_4$ [Hg $_3$ I $_8$] $_{0.973}$ в элементарной ячейке $Z = 2$. Различия указанных параметров для всех кристаллов не превышает 0.1%. В настоящей работе исследован кристалл, имеющий максимальное отражение ($R \geq 0.5$) в ИК-области. Кристаллическая структура (EDT-TTF) $_4$ [Hg $_3$ I $_8$] $_{1-x}$, представленная в [12] (показана на рис. 1, *b*), состоит из параллельных плоскости (*ab*) проводящих слоев положительно заряженных катион-радикалов [EDT-TTF] $^{0.5+}$, вдоль оси *c* чередующихся с диэлектрическими слоями, состоящими из анионов [Hg $_3$ J $_6$] $^{2-}$ и нейтральных молекул HgJ $_2$. Катион-радикалы в плоскости (*ab*) образуют непрерывные стопки вдоль направления ($2b + a$). В стопках катион-радикалы упакованы парами „голова к хвосту“ с укороченными⁵ S...S расстояниями внутри пары (3.63–3.69 Å). Между парами никаких укороченных S...S расстояний нет (3.70 Å). Между стопками имеется большое число боковых укороченных S...S расстояний

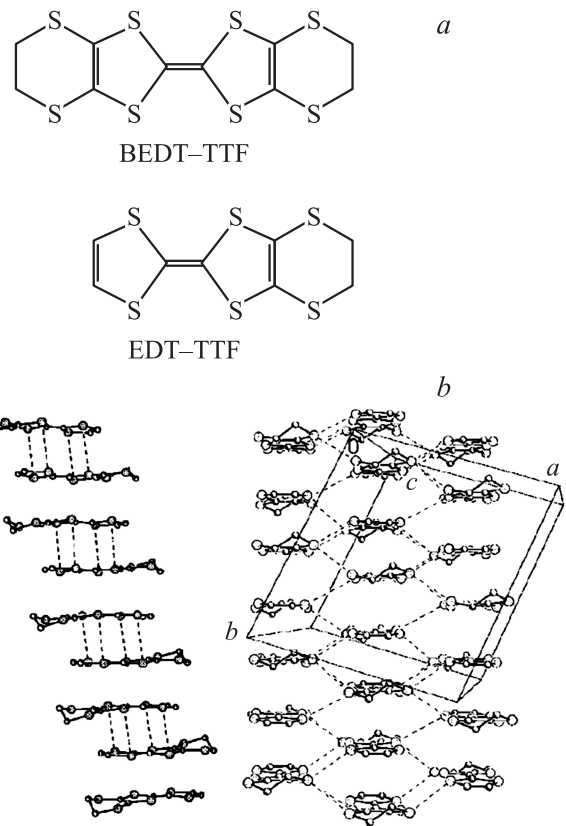


Рис. 1. *a* — структурные формулы молекул bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) и ethylenedithiotetrathiafulvalene (EDT-TTF). *b* — кристаллическая структура (EDT-TTF) $_4$ [Hg $_3$ I $_8$] $_{1-x}$: слева — упаковка катион-радикалов в стопках, справа — упаковка катион-радикалов в слое и элементарная ячейка, проекция на плоскость (001). Штриховые линии — короткие S...S-контакты.

(3.37–3.43 Å), которые меньше, чем S...S расстояния внутри стопок, и образуют ступенчатые цепочки (step chains), параллельные оси *a*.

Методика измерения спектров отражения $R(\omega)$ микрокристаллов в спектральной области 700–6000 cm^{-1} (разрешение 4 cm^{-1}) описана нами ранее в работах [23,24]. Измерялись спектры от наиболее развитой естественно выросшей грани микрокристалла (001). Ориентация кристалла в поле световой волны показала, что максимальная анизотропия спектров $R(\omega)$ в области 700–6000 cm^{-1} наблюдалась в следующих поляризациях: когда электрический вектор **E** направлен вдоль (E_{max}) или поперек (E_{min}) продольного направления в кристалле. Как показано в работе [26] для родственного соединения β -(EDT-DTDSF) $_4$ Hg $_3$ I $_8$ с подобной структурой, продольное направление в кристалле совпадает с направлением боковых укороченных S...S-связей, которые образуют ступенчатые цепочки, параллельные оси *a*. Продольная (σ_{\parallel}) и поперечная (σ_{\perp}) электропро-

⁴ EDT-DTDSF (ethylenedithiodithiadiselenafulvalene) отличается от структурно подобной молекулы EDT-TTF тем, что два атома серы в основе TTF замещены атомами селена.

⁵ По сравнению с ван-дер-ваальсовыми.

водность кристалла $(\text{EDT-TTF})_4(\text{Hg}_3\text{I}_8)_{0.973}$ на постоянном токе при комнатной температуре была измерена в [9]: $(\sigma_{\parallel})_{\text{dc}} = 15 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, анизотропия электропроводности $(\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}) = 750$. На основании данных [9] мы полагаем, что ориентация $\mathbf{E}_{\text{max}} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{E}_{\text{min}} \perp \mathbf{a}$ имеет место и для наших кристаллов.

Кристаллы с меньшим отражением ($R \leq 0.4$) будут описаны нами в следующей работе.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены спектры отражения $R(\omega)$ кристалла $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ в диапазоне $700\text{--}6000 \text{ cm}^{-1}$ ($0.087\text{--}0.74 \text{ eV}$) в поляризациях: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ (\mathbf{E}_{max}) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$ (\mathbf{E}_{min}) при температурах 280, 180, 80 и 10 К.

Для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ (\mathbf{E}_{max}) основная особенность спектров $R(\omega)$ заключается в том, что в измеренном частотном интервале они подобны спектру „металлической“ друдевской системы электронов, у которой высокочастотный край отражения лежит в области $3000\text{--}6000 \text{ cm}^{-1}$ с минимумом ($R = 0.02$) при 6000 cm^{-1} , т.е. в области экранированной плазменной частоты системы свободных π -электронов: $\omega_p = (4\pi n e^2 / m \epsilon_{\infty})^{1/2} = 6350 \text{ cm}^{-1}$ для $n = 1.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (рассчитано по структурным данным [12]) и $\epsilon_{\infty} = 3$. При уменьшении частоты ниже 3000 cm^{-1} отражение постепенно растет и при 700 cm^{-1} достигает значений $R = 0.71$, плазменный край при уменьшении T становится более резким, и при 700 cm^{-1} $R = 0.93$. На фоне „металлического“ отражения в спектре $R(\omega)$ наблюдается вибрационная структура (полосы на частотах 1580, 1330, 1270, 885, 740 cm^{-1} , отмеченные цифрами 1–5 на рис. 2), связанная с внутримолекулярными колебаниями EDT-TTF. Наиболее интенсивная из них находится на частоте 1330 cm^{-1} . При уменьшении T вибрационные особенности структуры становятся более острыми и первые три незначительно сдвигаются к более высоким частотам (на $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$).

Для $\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$ (\mathbf{E}_{min}) спектры имеют качественно другой вид. При $T = 280 \text{ K}$ R имеет низкие значения (~ 0.1) и в интервале $6000\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ слабо зависит от частоты. При более низких частотах отражение медленно увеличивается и при 700 cm^{-1} составляет $R = 0.3$. При уменьшении температуры отражение в этом интервале остается приблизительно постоянным ($0.06\text{--}0.11$), но при низких частотах рост R становится более резким (при 700 cm^{-1} $R = 0.55$), что характерно для края плазменного отражения в электронной системе с большим затуханием. Обращает на себя внимание тот факт, что вибрационная структура, даже ее основная наиболее интенсивная особенность при 1330 cm^{-1} , не наблюдается в этой поляризации, на фоне шума едва заметны очень слабые полосы при 1015 и 815 cm^{-1} (цифры 6, 7 на рис. 2).

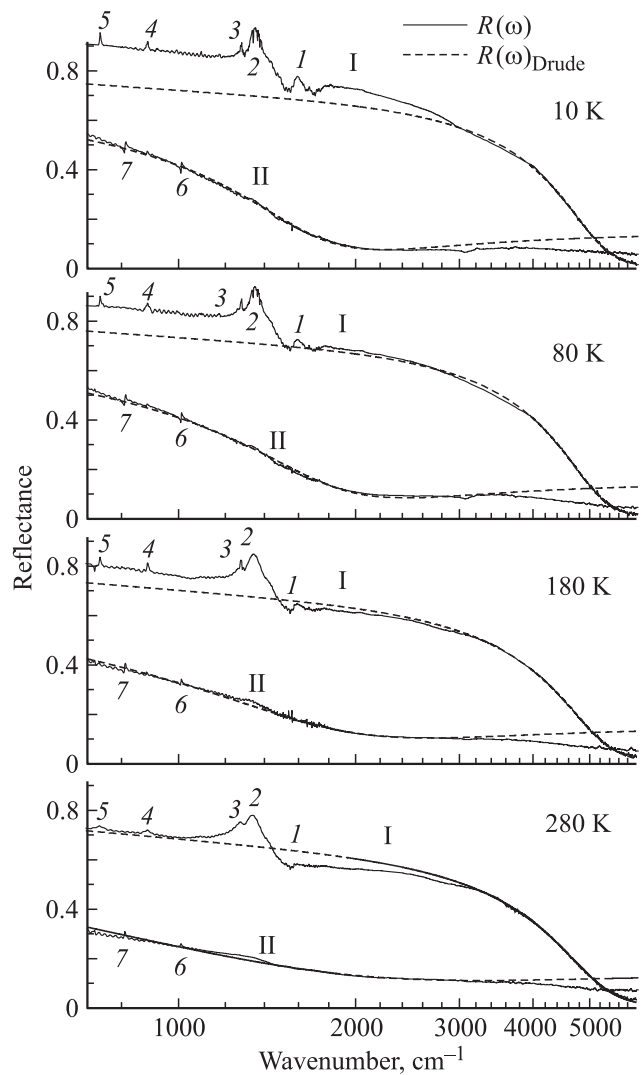


Рис. 2. Экспериментальные $R(\omega)$ и рассчитанные по формуле Друде $R(\omega)_{\text{Drude}}$ спектры отражения кристалла $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ в диапазоне $700\text{--}6000 \text{ cm}^{-1}$ в поляризациях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ (I) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$ (II) при температурах 280, 180, 80 и 10 К. 1–7 — особенности вибрационной структуры.

На основании изложенного выше мы провели для обеих поляризаций анализ „металлического“ отражения в экспериментальных спектрах в рамках простой феноменологической модели Друде (рис. 2)

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_e)},$$

где ϵ_{∞} — диэлектрическая проницаемость остова решетки, ω_p — неэкранированная плазменная частота, Γ_e — феноменологический коэффициент затухания. Подгонка теоретических спектров $R(\omega)_{\text{Drude}}$ к экспериментальным спектрам $R(\omega)$ проводилась методом наименьших квадратов. Из рисунка видно, что в общих чертах $R(\omega)_{\text{Drude}}$ удовлетворительно описывает экспериментальный спектр. В табл. 1 приведены полученные при подгонке значения ϵ_{∞} , ω_p и Γ_e .

Таблица 1. Друдевские параметры спектров $R(\omega)_{\text{Drude}}$ кристалла $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$

T, K	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$			$\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$		
	ε_∞	ω_p, eV	Γ_e, eV	ε_∞	ω_p, eV	Γ_e, eV
10	3.2	1.15	0.20	5.0	0.48	0.14
80	3.2	1.14	0.20	5.0	0.51	0.17
180	2.8	1.08	0.23	5.0	0.52	0.25
280	2.8	1.08	0.25	4.7	0.55	0.42

Таблица 2. Параметры исходной π -электронной металлической зоны в кристалле $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$

T, K	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$		$\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$	
	$m^* = m/m_0$	W, eV	$m^* = m/m_0$	W, eV
10	1.36	0.96	7.69	0.15
80	1.38	0.96	6.78	0.17
180	1.53	0.88	6.52	0.17
280	1.54	0.84	6.53	0.17

Близкие результаты были получены для родственного соединения β -(EDT-DTDSF) $_4$ Hg $_3$ I $_8$ в работе [26], где показано также, что в поляризации, когда вектор \mathbf{E} перпендикулярен проводящим слоям, отражение имеет низкие значения, подобные характерным для диэлектриков, что указывает на отсутствие переноса заряда между соседними проводящими слоями, т.е. на квазидвумерный характер электронной системы в кристалле. Впервые отсутствие переноса заряда между соседними проводящими слоями в органических проводниках было установлено в спектрах отражения органического сверхпроводника κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl $_{0.5}$ Br $_{0.5}$ в работе [16].

По приведенным в табл. 1 значениям ε_∞ , ω_p и Γ_e мы оценили параметры исходной π -электронной металлической зоны: эффективную массу носителей заряда m^* (согласно формуле $\omega_p = 4\pi ne^2/m^*$) и ширину зоны $W = 4t = 2\hbar/a^2m^*$ (в простом приближении сильной связи [27]), где t — интеграл переноса электронов между молекулярными π -орбиталями соседних молекул, и их анизотропию (табл. 2).

Полученные результаты с учетом данных [16,26] показывают, что проводящая π -электронная система в кристаллах органического сверхпроводника $(\text{EDT-TTF})_4(\text{Hg}_3\text{I}_8)_{1-x}$ является квазидвумерной, но сильно анизотропной в проводящей плоскости (001): при 280 К $W(\parallel a)/W(\perp a) = 4.9$, $m^*(\perp a)/m^*(\parallel a) = 4.2$, $\Gamma_e(\parallel a)/\Gamma_e(\perp a) = 0.59$; при 10 К $W(\parallel a)/W(\perp a) = 6.4$, $m^*(\perp a)/m^*(\parallel a) = 5.7$, $\Gamma_e(\parallel a)/\Gamma_e(\perp a) = 1.4$.

Видно, что при уменьшении температуры электронная структура (m^* , W) и ее анизотропия изменяются несильно (~ 14 и 20% соответственно). Наибольшие изменения при этом испытывает коэффициент затухания (Γ_e)

в поляризации ($\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$), который уменьшается в 3 раза. Необходимо отметить также, что при уменьшении T ширина исходной металлической зоны W для двух поляризаций изменяется по-разному: для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ увеличивается, а для $\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$ уменьшается, что связано с особенностями упаковки катион-радикалов в плоскости (001) (рис. 1, *b*, справа).

Мы сравнили наблюдаемую вибрационную структуру в спектрах отражения $R(\omega)$ (с рамановскими спектрами β -(EDT-DTDSF) $_4$ Hg $_3$ I $_8$, приведенными в работе [26], и сделали приблизительное отнесение ее особенностей (табл. 3).

Как видно из рис. 2 и было отмечено выше, вибрационная структура, даже основная наиболее интенсивная ее особенность при 1330 cm^{-1} (особенность 2 на рис. 2), не наблюдается в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$ (\mathbf{E}_{min}). Мы полагаем, что этот факт связан с тем, что вибрационная структура обусловлена плоскостными валентными колебаниями связей C=C и C-S, а в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$ вектор \mathbf{E} , как видно из рис. 1, *b*, почти перпендикулярен плоскости молекулы, поэтому дипольный момент во внешнем электрическом поле в этом направлении не появляется, и, следовательно, структура не проявляется в спектре (исключением является особенность 3 при 1270 cm^{-1}).

Природа наблюдаемой в спектрах вибрационной структуры может быть обусловлена двумя явлениями: 1) оптически активными внутримолекулярными колебаниями молекулы EDT-TTF, так как из-за ее низкой симметрии эти колебания могут быть активными как в рамановских, так и в оптических спектрах [26,28]; 2) характерным для низкоразмерных органических проводников взаимодействием электронов с внутримолекулярными колебаниями, приводящим к образованию смешанных электронно-колебательных состояний.

Чтобы выяснить происхождение вибрационной структуры, мы провели анализ экспериментальных спектров $R(\omega)$ (при $T = 280 \text{ K}$) для двух случаев:

1) на основе модели Друде-Лоренца:

$$\hat{\varepsilon}_{\text{DL}}(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_e)} + \sum_{n=1}^N \frac{\omega_{Ln}^2}{\omega_n^2 - \omega^2 - i\gamma_n\omega},$$

$$R_{\text{DL}}(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\hat{\varepsilon}_{\text{DL}}(\omega) - 1}}{\sqrt{\hat{\varepsilon}_{\text{DL}}(\omega) + 1}} \right|^2$$

(ω_L и ω_t — продольная и поперечная частоты внутримолекулярных колебаний для особенностей 1–5);

2) на основе теории, учитывающей электронно-колебательное взаимодействие. Поскольку электронная система в кристалле в исследованном частотном интервале достаточно хорошо может быть описана моделью свободных электронов (рис. 2), мы применили для этого теорию „фазовых фононов“ [25], основанную на одноэлектронном приближении.

Таблица 3. Частота и (возможное) отнесение вибрационных особенностей в спектре $R(\omega)$

Номер особенности в спектре $R(\omega)$	Частота*, cm^{-1} (поляризация)	Характер атомного смещения [26]
1	1580 $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$	Плоскостные валентные колебания C=C-связей нейтральной молекулы EDT-TTF
2	1330 $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$	Плоскостные валентные колебания C=C-связей катион-радикала EDT-TTF ^{0.5+}
3	1270 $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$	Внеплоскостные изгибные колебания C-H-связей
4	885 $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$	Плоскостные валентные колебания C-S-связей
5	740 $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$	То же
6	1015 $\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$	Плоскостные валентные колебания C-C-связей
7	815 $\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$	Внеплоскостные изгибные колебания C-H-связей

* При электронно-колебательном взаимодействии полоса особенностей в спектре $R(\omega)$ сдвигается в сторону низких частот от соответствующей полосы в рамановских спектрах.

В этой модели выражение для комплексной оптической проводимости имеет вид

$$\hat{\sigma}_{EMV}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi i \omega} \left[f(x') - f(0) - \lambda x'^2 f^2(x') D_\phi(x') \right],$$

$$D_\phi^{-1}(\omega) = D_0^{-1}(\omega) + 1 - V/\Delta + \lambda x'^2 f(x'),$$

$$f(x') = \frac{\pi i + \ln\left(\frac{1-S}{1+S}\right)}{2S(x')^2},$$

$$S = \sqrt{1 - (x')^{-2}}, \quad x' = (\omega + i\Gamma_e)/2\Delta, \quad f(0) = 1,$$

$$D_0(\omega) = - \sum_{n=1}^N \left[\frac{\lambda_n}{\lambda} \frac{\omega_n^2}{\omega_n^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_n} \right],$$

$$\lambda_n = \frac{N(0)g_n^2}{\omega_n}, \quad \lambda = \sum_{n=1}^N \lambda_n,$$

где V — структурный энергетический зазор в электронном спектре, $\Delta = V + \sum_n \Delta_n$ — энергетический зазор с учетом электронно-колебательного взаимодействия, ω_n и γ_n — собственные частоты и полуширины колебательной моды, λ_n — безразмерные константы электронно-колебательного взаимодействия.

Выражения для комплексной диэлектрической проницаемости и коэффициента отражения имеют вид

$$\hat{\varepsilon}_{EMV}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi i \hat{\sigma}_{EMV}(\omega)}{\omega},$$

$$R_{EMV}(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\hat{\varepsilon}_{EMV}(\omega)} - 1}{\sqrt{\hat{\varepsilon}_{EMV}(\omega)} + 1} \right|^2.$$

Для сравнения экспериментальный и соответствующие расчетные подгоночные спектры $R(\omega)_{DL}$ и $R(\omega)_{EMV}$ представлены на рис. 3, *a, b*, а их параметры приведены в табл. 4 и 5. Из рис. 3 видно, что расчетные спектры по-разному описывают форму главной вибрационной особенности (особенность 2 при 1330 cm^{-1}): $R(\omega)_{DL}$

имеет сильный провал на ее низкочастотном крае при 1200 cm^{-1} , которого нет в экспериментальном спектре, и более слабый, чем в эксперименте, высокочастотный спад отражения после максимума при 1330 cm^{-1} . В случае $R(\omega)_{EMV}$ указанные расхождения отсутствуют,

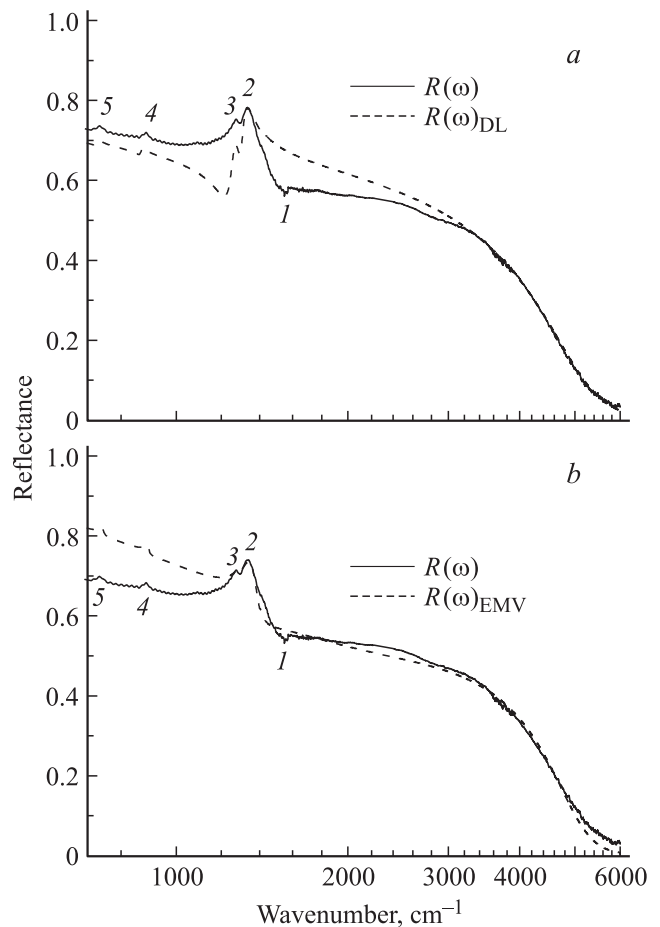


Рис. 3. Анализ экспериментальных спектров отражения на основе модели Друде–Лоренца $R(\omega)_{DL}$ (*a*) и модели „фазовых фононов“ $R(\omega)_{EMV}$ [25] (*b*). Подгоночные параметры расчетных спектров $R(\omega)_{DL}$ и $R(\omega)_{EMV}$ приведены в табл. 4 и 5 соответственно.

Таблица 4. Подгоночные параметры спектра $R(\omega)_{DL}$ ($\varepsilon_\infty = 2.8$, $\omega_p = 8580 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_e = 2075 \text{ cm}^{-1}$)

ω_n, cm^{-1}	$\omega_{Ln}, \text{cm}^{-1}$	γ_n, cm^{-1}
1410	100	10
1310	1100	35
1260	1100	40
870	220	15
725	200	15

Таблица 5. Подгоночные параметры спектра $R(\omega)_{EMV}$ ($V = 800 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 1020 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_p = 8000 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_e = 1630 \text{ cm}^{-1}$, $N(0) = 0.0003 \text{ cm}$)

ω_n, cm^{-1}	γ_n, cm^{-1}	λ_n
1500	100	0.02
1402	10	0.00005
1280	20	0.0001
745	20	0.001
895	20	0.0008

расчетный спектр дает более точное описание формы этой особенности. На этом основании мы полагаем, что происхождение главной вибрационной особенности при 1330 cm^{-1} связано с электронно-колебательным взаимодействием. Следует отметить, что ширина линии исходной собственной моды для этой особенности $\gamma_n = 100 \text{ cm}^{-1}$ (табл. 5, $\omega_n = 1500 \text{ cm}^{-1}$) оказывается больше, чем было получено ранее для сверхпроводника κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl_{0.5}Br_{0.5} [16] и проводника (BEDT-TTF)₄Hg₃Cl₈ [29] ($\gamma_n = 20\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$). Мы полагаем, что более широкая линия собственной исходной моды у кристаллов (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x} связана с тем, что у этих кристаллов в стопках несимметричные катион-радикалы упакованы парами „голова к хвосту“ за счет укороченных S...S-расстояний (рис. 1, б, слева). Такое дополнительное взаимодействие может приводить к уширению линии собственной моды для плоскостных валентных колебаний связей C=C катион-радикала EDT-TTF^{0.5+}.

4. Заключение

В настоящей работе изучены поляризованные спектры отражения монокристалла квазидвумерного органического сверхпроводника на основе несимметричной молекулы ethylenedithiotetrathiafulvalene — (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x} ($x = 0.027\text{--}0.019$) — в спектральной области $700\text{--}6000 \text{ cm}^{-1}$ ($0.087\text{--}0.74 \text{ eV}$) при температурах $300\text{--}10 \text{ K}$. В проводящей плоскости кристалла ab установлены вклады квазисвободных электронов в спектры, вибрационные особенности в низкочастотной области ($700\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$) и их высокая анизотропия. Сделано отнесение вибрационных особенностей

к плоскостным валентным колебаниям связей C=C и C-S молекулы. Проведен их сравнительный анализ на основе феноменологической модели Друде-Лоренца и теоретической модели „фазовых фононов“. Сделан вывод о том, что происхождение главной, наиболее интенсивной вибрационной особенности при 1330 cm^{-1} обусловлено взаимодействием электронов с внутримолекулярными колебаниями.

Авторы (Р.М.В. и Б.В.П.) выражают глубокую благодарность В.М. Ярцеву за полезные обсуждения результатов работы.

Список литературы

- [1] H. Mori, S. Tanaka, T. Mori. Phys. Rev. B **57**, 12 023 (1998); Bull. Chem. Soc. Jpn. **72**, 179 (1999).
- [2] T. Ishiguro, K. Yamaji, G.Saito. Organic superconductors. 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin (1998). 548 p.
- [3] Р.Н. Любовская, Е.И. Жилиева, С.И. Песоцкий, Р.Б. Любовский, Л.О. Атовмян, О.А. Дьяченко, Т.Г. Тахиров. Письма в ЖЭТФ **46**, 149 (1987).
- [4] R. Li, V. Petricek, G. Yang, P. Coppens. Chem. Mater. **30**, 1521 (1998).
- [5] Р.Н. Любовская, Р.Б. Любовский, Р.П. Шибаева, М.З. Алдошина, Л.М. Гольденберг, Л.П. Розенберг, М.Л. Хидекель, Ю.Ф. Шульпяков. Письма в ЖЭТФ **42**, 380 (1985).
- [6] E.I. Zhilyaeva, O.A. Bogdanova, R.N. Lyubovskaya, R.B. Lyubovskii, S.I. Pesotskii, J. Perenboom, S.V. Konovalikhin, G.V. Shilov. Synth. Met. **120**, 1089 (2001).
- [7] R.B. Lyubovskii, R.N. Lyubovskaya, O.A. Dyachenko. J. Phys. I France **6**, 1609 (1996).
- [8] Р.Н. Любовская, Р.Б. Любовский, М.К. Макова, С.И. Песоцкий. Письма в ЖЭТФ **51**, 317 (1990).
- [9] E.I. Zhilyaeva, S.A. Torunova, R.N. Lyubovskaya, G.A. Mousdis, G.C. Papavassiliou, J.A.A.J. Perenboom, S.I. Pesotskii, R.B. Lyubovskii. Synth. Met. **140**, 151 (2004).
- [10] R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva, S.A. Torunova, G.A. Mousdis, G.C. Papavassiliou, J.A.A.J. Perenboom, S.I. Pesotskii, R.B. Lyubovskii. J. Phys. IV France **114**, 463 (2004).
- [11] Е.И. Жилиева, В.Н. Семкин, Е.И. Юданова, Р.М. Власова, С.А. Торунова, А.М. Флакина, Дж.А. Моусдис, К.В. Ван, А. Грая, А. Лапинский, Р.Б. Любовский, Р.Н. Любовская. Изв. РАН. Сер. хим. **7**, 1331 (2010).
- [12] E.I. Zhilyaeva, A.Y. Kovalevsky, R.B. Lyubovskii, S.A. Torunova, G.A. Mousdis, G.C. Papavassiliou, R.N. Lyubovskaya. Cryst. Growth Design **7**, 12, 2768 (2007).
- [13] Оптические свойства полупроводников / Пер. с англ. под ред. Р. Уиллардсона, А. Бира. Мир, М. (1970). С. 489.
- [14] M.G. Kaplunov, T.P. Panova, U.G. Borodko. Phys. Status Solidi A **13**, K67 (1972).
- [15] M.G. Kaplunov, E.B. Yagubskii, L.P. Rosenberg, Yu.G. Borodko. Phys. Status Solidi A **89** 509 (1985).
- [16] Р.М. Власова, О.О. Дроздова, В.Н. Семкин, Н.Д. Куш, Э.Б. Ягубский. ФТТ **35**, 3, 795 (1993); О.О. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova, N.D. Kushch, E.B. Yagubskii. Synth. Met. **64**, 17 (1994).
- [17] M.J. Rice, V.M. Yartsev, C.S. Jacobsen. Phys. Rev. B **21**, 3437, (1980).
- [18] C.S. Jacobsen, D.B. Tanner, K. Bechgaard. Phys. Rev. Lett. **46**, 1142 (1981).

- [19] K. Kornelsen, J.E. Eldridge, H.H. Wang, J.M. Williams. *Phys. Rev. B* **44**, 5235 (1991).
- [20] М. Власова, О.О. Дроздова, В.Н. Семкин, Н.Д. Куш, Е.И. Жилиева, Р.Н. Любовская, Э.Б. Ягубский. *ФТТ* **41**, 5, 897 (1999).
- [21] D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, N. Drichko, B. Petrov, V.N. Semkin, R. Vlasova, C. Mezier, P. Batail. *Phys. Rev. B* **76**, 165 113 (2007).
- [22] Р.М. Власова, Н.В. Дричко, Б.В. Петров, В.Н. Семкин, D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, C. Mezier, P. Batail. *ФТТ* **51**, 5, 986 (2009).
- [23] Р.М. Власова, Н.В. Дричко, Б.В. Петров, В.Н. Семкин, Е.И. Жилиева, О.А. Богданова, Р.Н. Любовская, А. Грайя. *ФТТ* **44**, 1, 9 (2002).
- [24] Р.М. Власова, Б.В. Петров, В.Н. Семкин, Е.И. Жилиева, С.А. Торунова. *ФТТ* **55**, 1, 116 (2013).
- [25] M.J. Rice. *Phys. Rev.Lett.* **37**, 36 (1976).
- [26] A. Lapinski, R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva. *Chem. Phys.* **323**, 161 (2006).
- [27] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Физматгиз, М.–Л. (1964). 417 с.
- [28] M. Meneghetti, R. Bozio, C. Pecile. *J. Phys. France* **47** 1377 (1986).
- [29] M.G. Kaplunov, R.N. Lyubovskaya, M.Z. Aldoshina, Yu.G. Borodko. *Phys. Status Solidi A* **104**, 833 (1987).