

УДК 537.311.31.32

©1995

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА
И ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
В НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКАХ
(ET)₂[Hg(SCN)Cl₂] И (ET)₂[Hg(SCN)₂Br]
С ПЕРЕХОДОМ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК:
ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

Р.М.Власова, О.О.Дроздова, Р.Н.Любовская, В.Н.Семкин

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург
(Поступила в Редакцию 4 июля 1994 г.)

Измерены поляризованные спектры отражения микрокристаллов двух новых органических проводников с переходом металл-диэлектрик: (ET)₂[Hg(SCN)Cl₂] и (ET)₂[Hg(SCN)₂Br] (где ET — bis (ethylenedithio)-tetrathiafulvalene) — в спектральных областях 750–5500 и 9000–40000 см⁻¹ при комнатной температуре. По соотношениям Крамерса-Кронига получены спектры оптической проводимости и диэлектрической проницаемости и проведен их детальный количественный анализ в рамках приближения, основанного на стандартной теории оптических свойств низкоразмерных органических проводников, с помощью специального представления экспериментальных данных. Определены параметры электронной подсистемы к константы электронно-колебательного взаимодействия. Проведено сравнение полученных параметров с соответствующими параметрами для близких по структуре органических сверхпроводников на основе ET , которое позволило заключить, что изученные проводники имеют более узкие разрешенные электронные зоны и, по-видимому, более сильные электронные корреляции.

В работах [1–4] нами представлены оптические исследования недавно синтезированных органических сверхпроводников на основе молекулы bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalene, C₁₀H₈S₈ (сокращенно BEDT-TTF или ET) с различными температурами сверхпроводящего перехода (T_c) — квазидвумерных кристаллов κ -фазы состава (ET)₄Hg_{2.89}Br₈ (1) ($T_c = 4.2$ K); κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ (2) ($T_c = 10.4$ K); κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl_{0.5}Br_{0.5} (3) ($T_c = 11.3$ K), в результате которых определены ключевые параметры электронной структуры и константы электронно-колебательного взаимодействия (ЭКВ), характерного для органических проводников.

В процессе поиска других органических сверхпроводников была получена новая группа органических металлов на основе ET — (ET)₂[Hg(SCN)_{3-n}X_n] (X=Cl, Br, I, n = 1, 2) — с близкой указанным выше органическим сверхпроводникам кристаллической структурой [5–8]. В отличие от них полученные соединения не являются сверхпроводниками, а испытывают при понижении температуры переход в

диэлектрическое состояние. С целью выяснения возможных исходных различий в электронной структуре и ЭКВ в сверхпроводниках и в указанных проводниках с переходом металл-диэлектрик мы представляем в данной работе оптические исследования двух изоструктурных соединений из этой группы: $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$ (I) и $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ (II) с температурами перехода металл-диэлектрик $T(M-I) = 35$ и 140 K соответственно.

1. Экспериментальная часть

Черные с характерным металлическим блеском кристаллы были получены электрохимическим синтезом по методике, описанной в [6]. Основные кристаллографические данные полученных кристаллов [6]: $a = 36.642$, $b = 8.300$, $c = 11.798 \text{ \AA}$, $\beta = 89.91^\circ$, $V = 3581.1 \text{ \AA}^3$, пространственная группа Cs , число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 4$ (I); $a = 37.088$, $b = 8.338$, $c = 11.738 \text{ \AA}$, $\beta = 89.71^\circ$, $V = 3629.6 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ (II).

Кристаллическая структура состоит из параллельных плоскости bc двумерных слоев катион-радикалов (ET) , которые чередуются вдоль оси a со слоями полимерных анионов $[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]^-$ в соединении I и $[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Br}_2]^-$ в II. Слои катион-радикалов состоят из димеров $(ET)_2^+$, упакованных характерным для κ -фазы способом. Межплоскостные расстояния между катион-радикалами ET , образующими димер, равны 3.59 (I) и 3.5 \AA (II). В структуре соединения II в димере имеются два укороченных (по сравнению с ван-дер-ваальсовыми) межмолекулярных контакта между двумя атомами серы ($S \dots S$), которые отсутствуют в соединении I. Катион-радикалы соседних димеров образуют между собой укороченные $S \dots S$ контакты. Цепочки полимерных анионов в обоих соединениях направлены вдоль оси c .

Кристаллы представляют собой тонкие пластинки в виде непольностью оформленного параллелепипеда с наиболее развитой гранью (100) размером приблизительно $0.3 \times 0.2 \text{ mm}^2$. Кристаллы I имеют толщину $0.03-0.010 \text{ mm}$, более толстые кристаллы II — $0.06-0.08 \text{ mm}$. Узкие боковые грани образованы преимущественно плоскостями (011) и (0 $\bar{1}$ 1). Кристаллографическая ось c совпадает с биссектрисой острого угла (71°), образованного этими гранями. Ось a перпендикулярна наиболее развитой грани (bc).

Поляризованные спектры отражения $R(\omega)$ при почти нормальном падении света на различные грани кристалла были измерены в спектральной области $750-5500 \text{ cm}^{-1}$ на ИК Фурье-спектрометре (Bruker-IFS-88), оборудованном ИК-микроскопом и KRS-5 поляризатором, а в области $9000-40000 \text{ cm}^{-1}$ — на разработанном в Государственном оптическом институте двухлучевом микроспектрорефлектометре с призмой Глана-Томпсона в качестве поляризатора. Диаметр светового зонда приборов — 75 и $25 \mu\text{m}$ соответственно. Абсолютная величина коэффициента отражения R определялась по отношению к алюминиевому зеркалу и к эталону SiC. Отражение измерялось от естественно выросших граней кристалла (100) и (011), при этом на каждой грани выбирался наиболее совершенный зеркальный участок поверхности. При

ориентации кристалла в поле световой волны по отношению к электрическому вектору E учитывалось, что ось c — биссектриса острого угла, образованного боковыми гранями кристалла (011) и (0 $\bar{1}$ 1). Изменение пропускания $T(\omega)$ для наиболее тонких кристаллов ($\sim 10 \mu m$) в области $700\text{--}5500 \text{ cm}^{-1}$ показало, что $T < 0.01$.

Спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ и действительной $\epsilon_1(\omega)$ и мнимой $\epsilon_2(\omega)$ частей диэлектрической проницаемости были получены из спектров отражения по соотношениям Крамерса-Кронига. Экстраполяция $R(\omega)$ в неизмеренную спектральную область $5500\text{--}9000 \text{ cm}^{-1}$ была сделана на основании соответствующих экспериментальных спектров ранее изученного нами родственного соединения — сверхпроводника $(ET)_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ [1^{-2}]; R в этой области имеет очень низкие значения (0.02–0.08), и, как было проверено, их возможное небольшое изменение влияет на результаты преобразования Крамерса-Кронига не более чем на 1%. Экстраполяция $R(\omega)$ в сторону низких частот проводилась по соотношению Хагена-Рубенса (по Друде), а в сторону высоких частот — по стандартной методике ($R(\omega) \sim (\omega_0/\omega)^d$, $d = 2$ для $\omega < 2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ и $d = 4$ вне этой области).

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1, 2 представлены спектры отражения монокристаллов $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$ и $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ соответственно от наиболее развитой грани (100) в поляризациях $E \parallel b$ и $E \parallel c$. Видно, что в обеих поляризациях в ИК-области наблюдается характерное для большинства органических проводников заметное электронное отражение с интенсивной колебательной структурой ниже 1400 cm^{-1} , краем плазменного отражения в интервале $3000\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ и связанным с ним плазменным минимумом вблизи 5000 cm^{-1} . Анизотропия электронного отражения в плоскости (100) небольшая.

На рис. 3 приведены спектры отражения кристалла $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ от грани (011) в поляризациях $E \parallel [011]$ и $E \parallel a$. Видно, что электронное отражение в ИК-области наблюдается только в одной поляризации: $E \parallel [011]$, когда вектор E параллелен плоскости слоев ET . В поляризации, когда E перпендикулярен этой плоскости, электронное отражение отсутствует, R имеет типичные для диэлектрика низкие значения ($\sim 8\%$), мало зависящие от частоты; на этом низком фоне наблюдаются узкие колебательные полосы, наиболее интенсивные из которых расположены на частотах $1450 (B)$, $1280 (E)$ и $1170 \text{ cm}^{-1} (F)$.

Полученные спектры и их анизотропия качественно подобны тем, которые наблюдались нами ранее для приведенных выше органических сверхпроводников (1–3) [1^{-4}], и свидетельствуют о квазидвумерном характере электронной системы, определяющей проводимость и сверхпроводимость в исследуемых соединениях. Необходимо отметить, что электронное отражение у $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$ в два раза меньше, чем у $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$, и у обоих оно меньше, чем у родственных по структуре и свойствам сверхпроводников (1–3). У последних, кроме того, плазменный край лежит при более высокой (на $500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$) частоте.

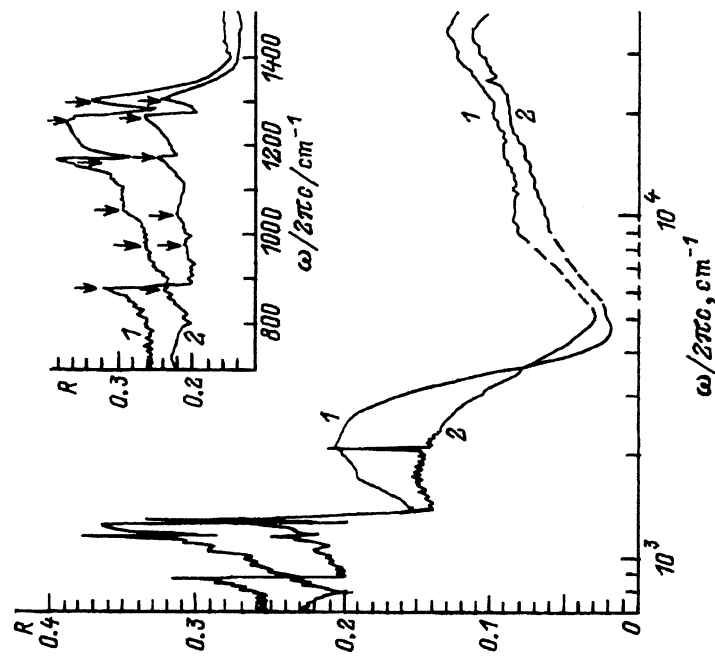


Рис. 2. То же, что на рис. 1 для $(ET)_2[Hg(SCN)_2Br]$.

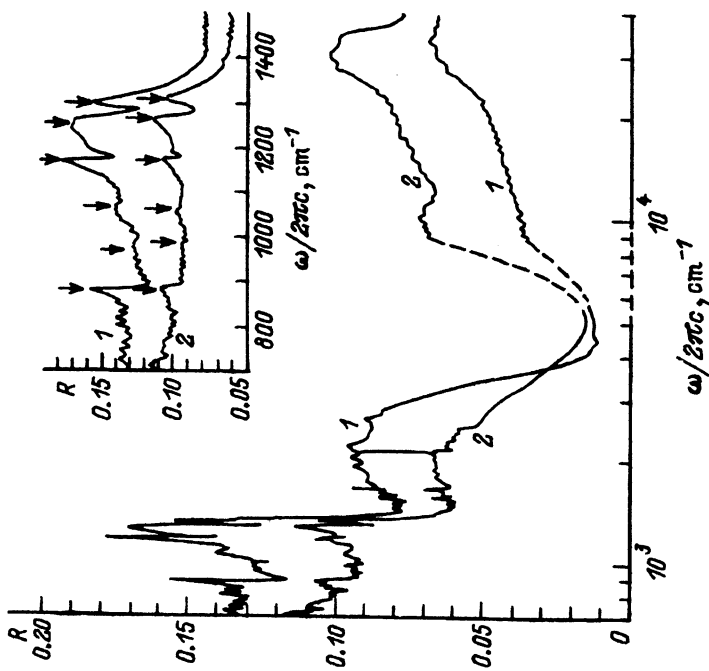


Рис. 1. Поляризованные спектры отражения монокристалла органического проводника $(ET)_2[Hg(SCN)Cl_2]$ от грани (100) в поляризациях $E \parallel b$ (1) и $E \parallel c$ (2) при комнатной температуре. На вставке — низкочастотная часть спектра, стрелками указаны обуславливающие особенности электронно-колебательной структуры. Штриховые линии — экstrapоляция R в неизмеренный участок спектра, 5500–9000 cm^{-1} , сделанная на основании соответствующего экспериментального спектра родственного кристалла $(ET)_4Hg_{2.89}Br_8$ [1].

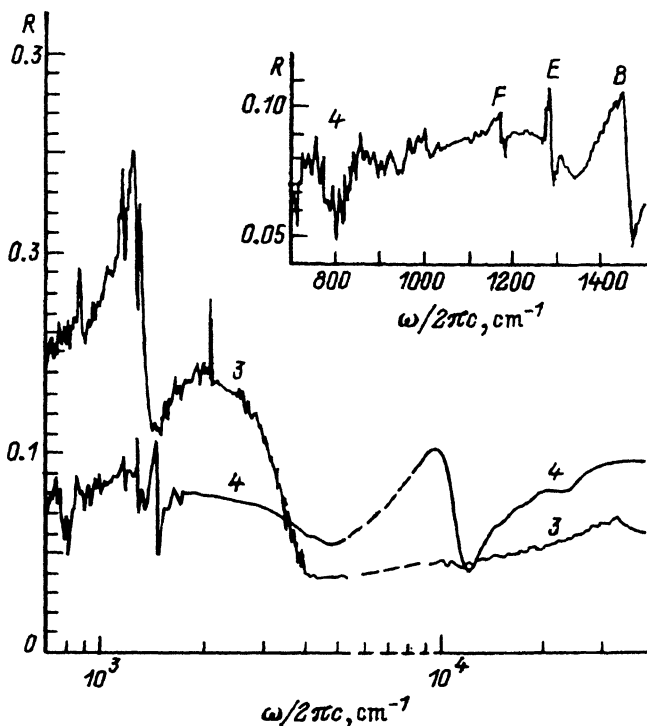


Рис. 3. Поляризованные спектры отражения монокристалла органического проводника $(ET)_2[Hg(SCN)_2Br]$ от грани (011) в поляризациях $E \parallel [011]$ (3) и $E \parallel a$ (4).

На вставке — низкочастотная часть спектра для $E \parallel a$ (4). Штриховые линии — экстраполяция R в неизмеренный участок спектра, $5500-9000 \text{ cm}^{-1}$, сделанная на основании соответствующего экспериментального спектра родственного кристалла $(ET)_4Hg_{2.89}Br_8$ [1].

Как видно из рис. 1-3, в высокочастотной области спектра $R(\omega)$, $9000-40000 \text{ cm}^{-1}$, наблюдаются широкие перекрывающиеся полосы, которые расположены вблизи 9500 , 20000 и 30000 cm^{-1} и наиболее четко выражены в поляризации $E \parallel a$. Как было показано нами ранее для родственных проводящих и сверхпроводящих солей ET [9], эти полосы обусловлены электронными внутримолекулярными переходами, поляризованными вдоль длинной оси молекулы ET . В данном случае этот вывод подтверждается тем фактом, что в структуре соединений I и II длинная ось молекулы ET расположена приблизительно вдоль оси a .

На рис. 4,а; 5,а представлены спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ кристалла $(ET)_2[Hg(SCN)Cl_2]$ в ИК-области $800-4500 \text{ cm}^{-1}$, полученные по соотношениям Крамерса-Кронига из спектров отражения для $E \parallel b$ и $E \parallel c$ соответственно. Аналогичные данные для $(ET)_2[Hg(SCN)_2Br]$ представлены на рис. 6,а;7,а. Из рисунков видно, что спектры $\sigma(\omega)$ солей I и II для соответствующих поляризаций очень близки, однако у I оптическая проводимость во всем ИК-диапазоне почти в два раза меньше, чем у II. Полученные спектры близки также соответствующим спектрам сверхпроводников (1-3), за исключением того, что у последних оптическая проводимость в этом интервале более высокая.

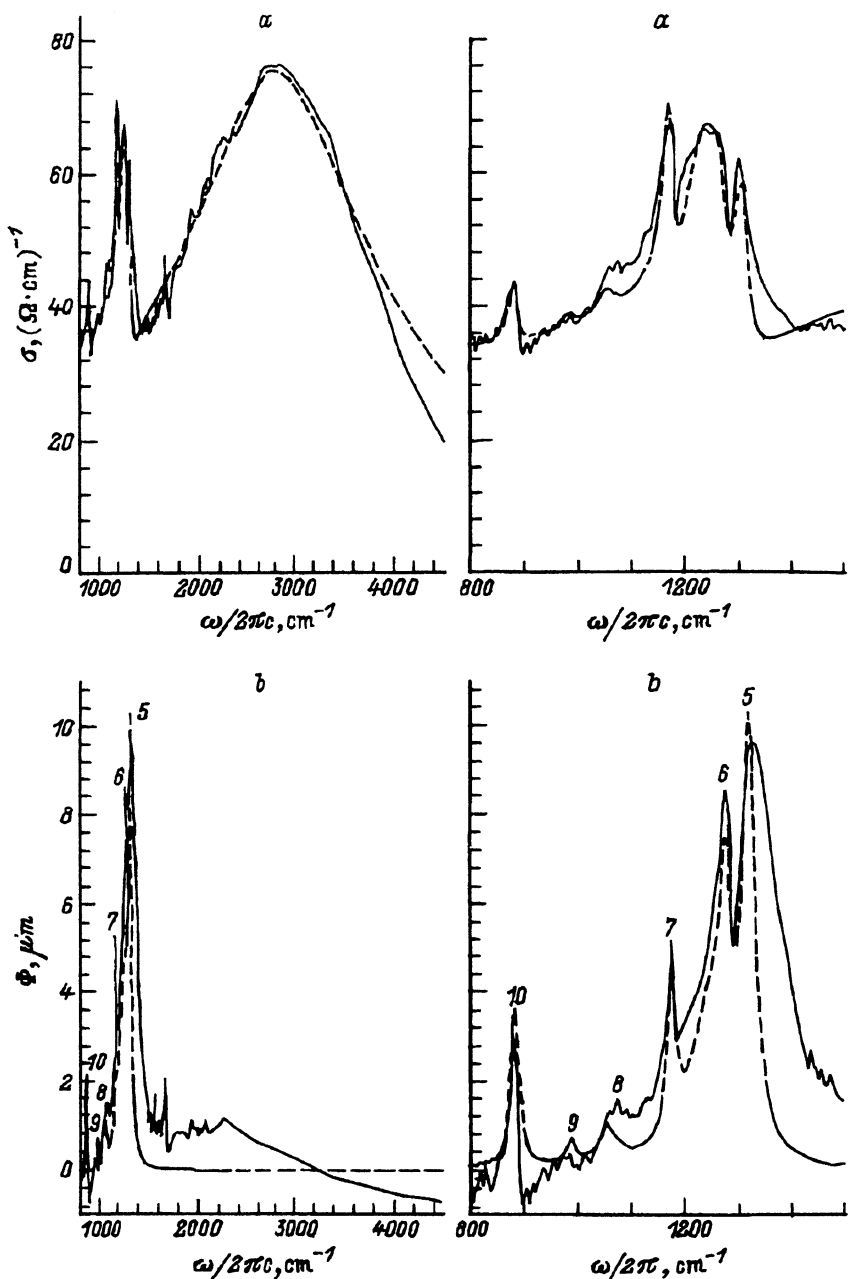


Рис. 4. а) Спектр оптической проводимости $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$ для $E \parallel b$ в ИК-области: слева — 800–4500 cm^{-1} , справа — 800–1500 cm^{-1} ; сплошная линия — эксперимент, штриховая — расчет. б) Частотная зависимость правой части уравнения $\Phi(\omega)$ (7) для $E \parallel b$ с параметрами электронной системы из табл. 1 в ИК-области: слева — 800–4500 cm^{-1} , справа — 800–1500 cm^{-1} ; цифрами 5–10 обозначены особенности ЭКВ в соответствии с их отнесением.

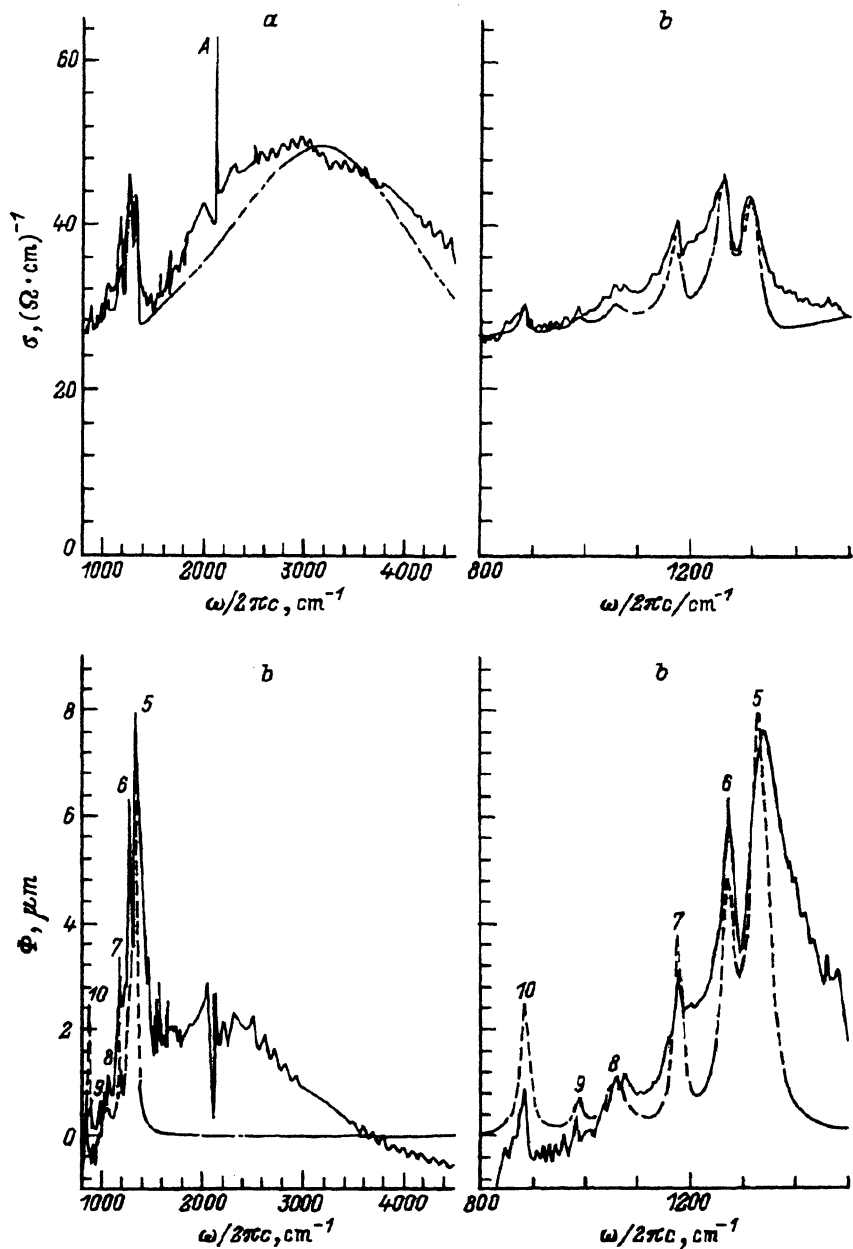


Рис. 5. а) Спектр оптической проводимости $(\text{ET})_2[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$ для $E \parallel c$ в ИК-области: слева — 800–4500 cm^{-1} , справа — 800–1500 cm^{-1} . б) Частотная зависимость правой части уравнения $\Phi(\omega)$ (7) для $E \parallel c$ с параметрами электронной системы из табл. 1 в ИК-области: слева — 800–4500 cm^{-1} , справа — 800–1500 cm^{-1} .

Обозначения те же, что на рис. 4.

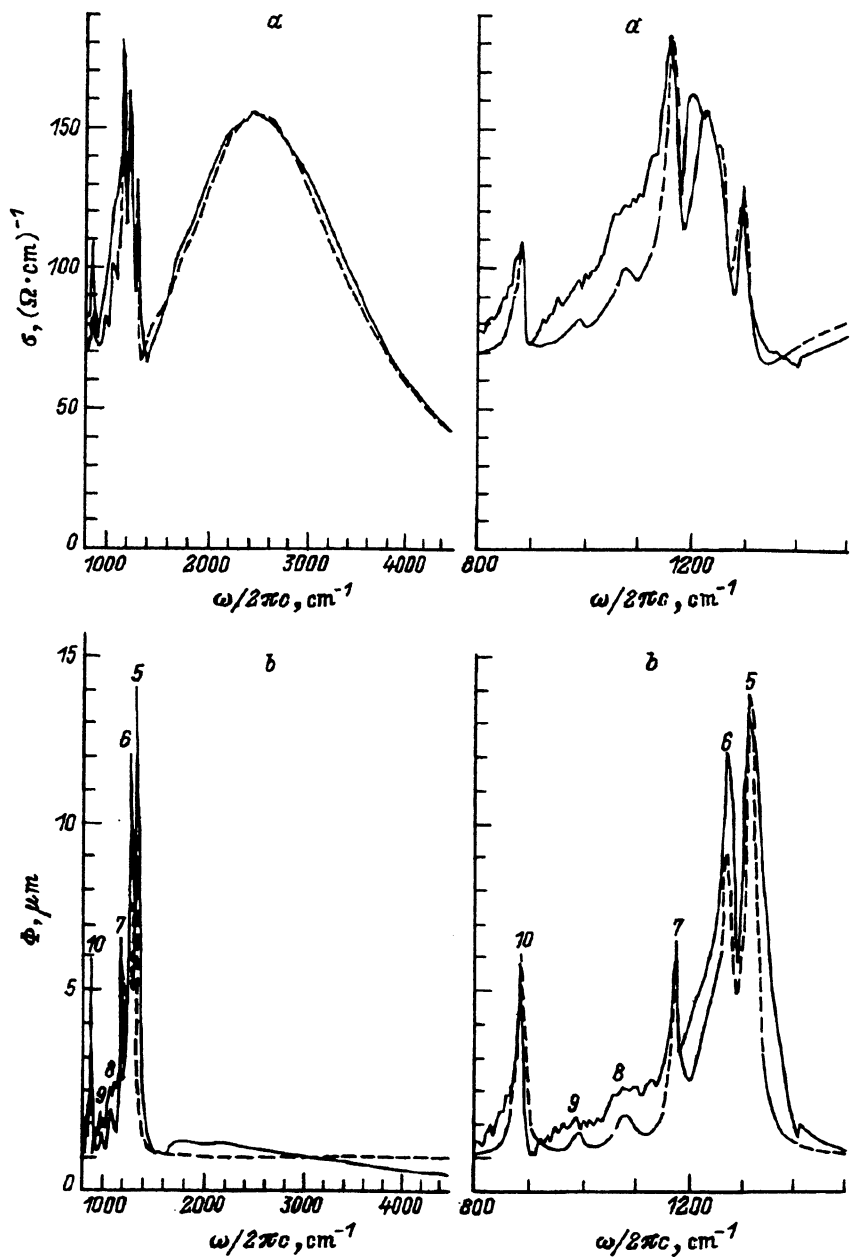


Рис. 6. а) Спектр оптической проводимости $(\text{ET})_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ для $E \parallel b$ в ИК-области: слева — 800–4500 cm^{-1} , справа — 800–1500 cm^{-1} . б) Частотная зависимость правой части уравнения $\Phi(\omega)$ (7) для $E \parallel b$ с параметрами электронной системы из табл. 1 в ИК-области: слева — 800–4500 cm^{-1} , справа — 800–1500 cm^{-1} .

Обозначения те же, что на рис. 4.

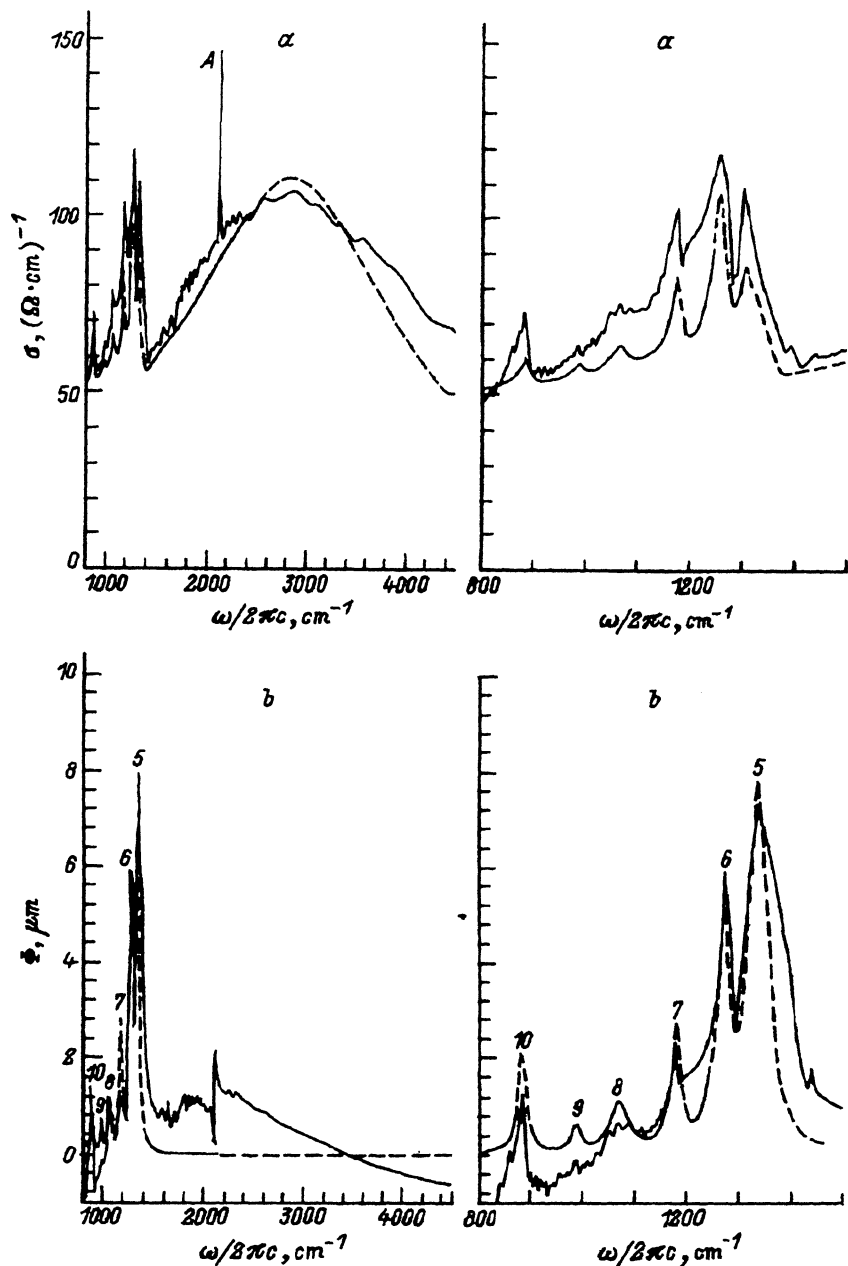
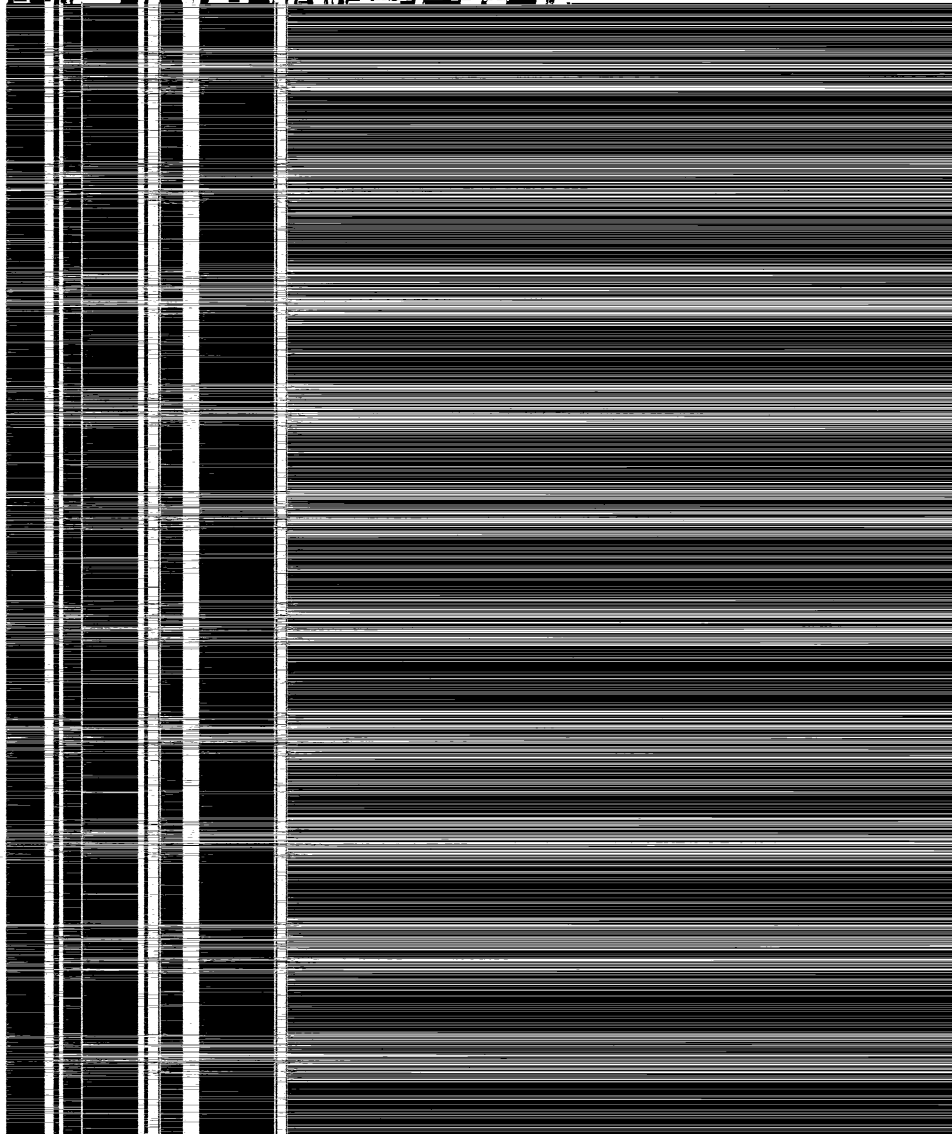


Рис. 7. а) Спектр оптической проводимости $(\text{ET})_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ для $E \parallel c$ в ИК-области: слева — 800–4500 cm^{-1} , справа — 800–1500 cm^{-1} . б) Частотная зависимость правой части уравнения $\Phi(\omega)$ (7) для $E \parallel c$ с параметрами электронной системы из табл. 1 в ИК-области: слева — 800–4500 cm^{-1} , справа — 800–1500 cm^{-1} .

Обозначения те же, что на рис. 4.

Из рис. 4,а-7,а видно также, что для обоих кристаллов частотная зависимость $\sigma(\omega)$ существенно отличается от соответствующей друдевской зависимости, возможной для этих органических металлов. Во-первых, в спектрах $\sigma(\omega)$ наблюдается явно выраженный широкий максимум, который расположен при $2400-2800\text{ cm}^{-1}$ для $E \parallel b$ и при $2850-3000\text{ cm}^{-1}$ для $E \parallel c$. Во-вторых, на низкочастотной стороне максимума имеются интенсивные электронно-колебательные особенности.

Наличие указанного максимума в спектрах $\sigma(\omega)$ указывает на то, что электронная структура у проводников I и II, так же как у сверхпроводников (1-3) [1-4,10] и у других сверхпроводящих солей κ -фазы (см. [11-13]), состоит из наполовину заполненной подзоны и ниже расположенной полностью заполненной подзоны, что в свою очередь определяется димерной упаковкой молекул ET в слое и степенью их окисления — $(ET)_n^+$. Электронные переходы между подзонами могут быть



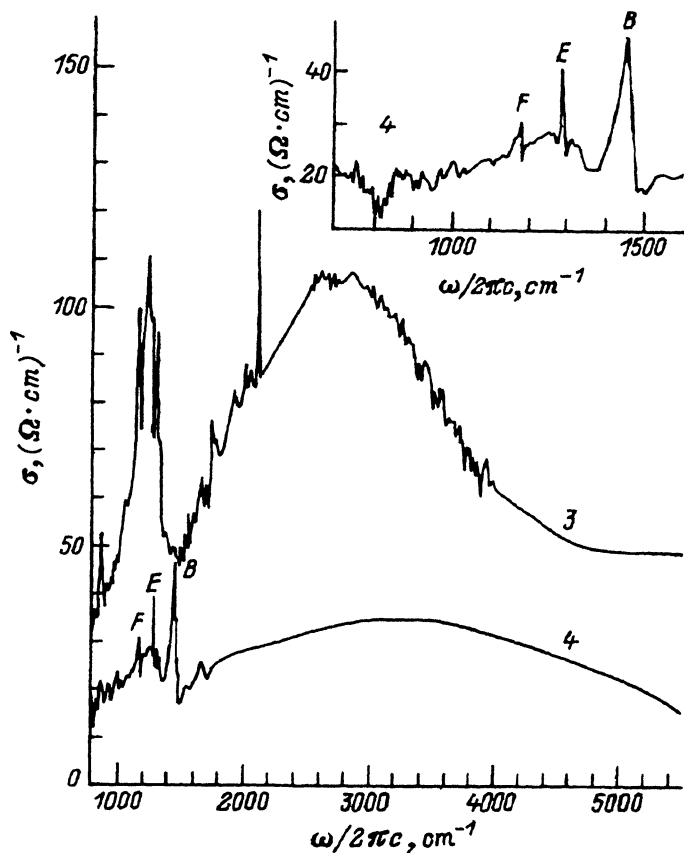


Рис. 8. Спектр оптической проводимости $(ET)_2[Hg(SCN)_2Br]$ для $E \parallel [011]$ (3) и $E \parallel a$ (4) в ИК-области.

На вставке — низкочастотная часть спектра для $E \parallel a$ (4).

от такого для плоскостных поляризаций ($E \parallel b$, $\parallel c$, $\parallel [011]$), а именно электронный максимум и связанная с ним структура ЭКВ полностью отсутствуют в спектре. Этот факт подтверждает двумерный характер электронной системы в кристаллах. На низком уровне $\sigma(\omega)$ наблюдаются отмеченные в соответствующем спектре $R(\omega)$ узкие колебательные полосы B , E и F , интерпретация которых будет приведена далее.

3. Обсуждение результатов

Для анализа экспериментальных спектров $\sigma(\omega)$ вдоль главных направлений ($\parallel b$ и $\parallel c$) в ИК-области мы использовали стандартное выражение для комплексной проводимости $\hat{\sigma}(\omega)$ (1) (см. далее), полученное в теоретической модели [21,22], в котором учтено электронное затухание Γ_e согласно [28]. По нашему мнению, «димерная» модель [23] менее подходит для такого анализа, так как она основана на предположении «изолированных» димеров, в то время как упаковка молекул ET в слое в исследуемых кристаллах содержит, как было отмечено выше,

укороченные S...S контакты между соседними димерами в слое, что указывает на возможность образования зонной структуры.

$$\begin{aligned} \delta(\omega) = & (\omega_p^2/4\pi i\omega) \{ f((\omega + i\Gamma_e)/2\Delta) - f(0) - \\ & - (\omega/2\Delta)^2 [f((\omega + i\Gamma_e)/2\Delta)]^2 \lambda D_\phi(\omega/2\Delta) \}, \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$1/D_\phi = 1/D_0 + 1 - V/\Delta + \lambda(\omega/2\Delta)^2 f((\omega + i\Gamma_e)/2\Delta), \quad (2)$$

$$D_0 = - \sum_{\alpha} (\lambda_{\alpha}/\lambda) \{ \omega_{\alpha}^2 / (\omega_{\alpha}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\alpha}) \}, \quad (3)$$

$$\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m; \quad \lambda_{\alpha} = N(0) g_{\alpha}^2 / \omega_{\alpha}, \quad (4)$$

$$f((\omega + i\Gamma_e)/2\Delta) = \{ \pi i + \ln[(1 - S)/(1 + S)] \} [2S((\omega + i\Gamma_e)/2\Delta)^2]^{-1}, \quad (5)$$

$$S = [1 - ((\omega + i\Gamma_e)/2\Delta)^{-2}]^{1/2}, \quad f(0) = 1.$$

Здесь 2Δ обозначает энергетический зазор в электронном спектре, $2V$ — исходный энергетический зазор в гипотетическом в отсутствие ЭКВ ($V < \Delta$), ω_p — плазменная частота невзаимодействующих электронов, ω_{α} и γ_{α} — исходные частоты и естественные ширины a_g -колебаний, λ_{α} — безразмерная константа ЭКВ, условно характеризующая силу связи электронов с α -колебанием, $\lambda = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}$ — общая без-

размерная константа взаимодействия, $N(0)$ — обозначает плотность состояний (на одну молекулу) на уровне Ферми исходной невзаимодействующей системы электронов.

Первые два члена в (1) описывают обычный одноэлектронный переход через полупроводниковый зазор 2Δ , третий член описывает дополнительную оптическую активность, обусловленную смешанными электронно-колебательными состояниями.

Используя формулу для комплексной диэлектрической функции

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + 4\pi i\sigma(\omega)/\omega \quad (6)$$

и уравнение (1), мы получаем следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \Phi(\omega) = \sum_{\alpha} \frac{N(0)g_{\alpha}^2\omega_{\alpha}\gamma_{\alpha}}{(\omega_{\alpha}^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma_{\alpha})^2} = \text{Im} \left\{ \omega \left[(\omega/2\Delta)^2 f((\omega + i\Gamma_e)/2\Delta) + \frac{1}{\lambda} \left(1 - \frac{V}{\Delta} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{(\omega/2\Delta)^2 (f((\omega + i\Gamma_e)/2\Delta))^2}{(\omega^2/\omega_p^2) (\epsilon_1(\omega) - \epsilon_{\infty} + i\epsilon_2(\omega)) + 1 - f((\omega + i\Gamma_e)/2\Delta)} \right] \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ — действительная и мнимая части диэлектрической функции соответственно.

Уравнение (7) показывает, что спектральная зависимость $\Phi(\omega)$ состоит из ряда α узких полос, расположенных точно на частотах $\omega_{\alpha} = \nu_{\alpha}$ a_g -ВМК, с интенсивностью, зависящей от константы взаимодействия

g_α и естественной ширины γ_α при условии, что параметры электронной структуры (Δ , V/Δ , ω_p , Γ_e) и λ определены правильно. Необходимо отметить, что в области широкого электронного максимума при $\omega > \omega_\alpha$ $\Phi(\omega = 0)$.

Чтобы получить точные параметры (ω_α , γ_α , λ_α), для обоих соединений была построена частотная зависимость правой части уравнения $\Phi(\omega)$ (7) при $E \parallel b$ (рис. 4, *b* для I и рис. 6, *b* для II) и $E \parallel c$ (рис. 5, *b* для I и рис. 7, *b* для II) на основании экспериментальных спектров $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$, полученных по соотношениям Крамерса-Кронига из спектров отражения, и приведенных ниже параметров электронной структуры и полной константы ЭКВ λ . Последние были предварительно оценены путем подгонки спектра действительной части комплексной проводимости $\hat{\sigma}(\omega)$ (1) и экспериментального спектра оптической проводимости $\sigma(\omega)$ в области широкого электронного максимума. Из рис. 4, *b*-7, *b* видно, что представленные на них частотные зависимости $\Phi(\omega)$, действительно, хорошо согласуются с (7) и представляют собой несколько сильных и слабых пиков на незначительном основании (обозначенных цифрами 5-10 в соответствии с их дальнейшим отнесением). Параметры λ и V/Δ были оптимизированы путем наилучшей подгонки как теоретических и экспериментальных спектров $\sigma(\omega)$, так и спектров левой и правой частей $\Phi(\omega)$.

На основании полученного хорошего согласия экспериментальных и теоретических спектров $\sigma(\omega)$ и $\Phi(\omega)$ мы полагаем, что использованная нами теория [21,22] имеет для изученных соединений, так же как и ранее [2,4] для сверхпроводников (1-3), реальный физический смысл, а полученные параметры теории имеют соответствующее им физическое значение.

а) *Параметры электронной структуры.* В табл. 1 приведены полученные параметры электронной системы и полная константа ЭКВ λ для $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$ (I) и $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ (II), а также для изученного нами ранее сверхпроводника $\kappa\text{-(ET)}_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ (1) для сравнения. На основании этих данных можно сделать следующие заключения.

1) Анизотропия электронной системы у проводников I и II в плоскости проводящих слоев ET , так же как и у сверхпроводника, невелика: значения соответствующих параметров для обеих поляризаций весьма близки.

Таблица 1

Параметры электронной структуры

Соединение	Поляризация	ω_p, cm^{-1}	ε_∞	λ	Γ_e, cm^{-1}	$2\Delta, \text{cm}^{-1}$	V/Δ
$ET_2\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2$ (I)	$E \parallel b$ (E_{\max})	3450	2.7	0.18	930	2630	0.90
$T(M-1) = 35 \text{ K}$	$E \parallel c$ (E_{\min})	3200	2.5	0.18	1280	3050	0.89
$ET_2\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}$ (II)	$E \parallel b$ (E_{\max})	4600	3.2	0.20	770	2330	0.88
$T(M-1) = 140 \text{ K}$	$E \parallel c$ (E_{\min})	4300	3.6	0.18	1000	2700	0.87
$ET_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$	$E \parallel b$ (E_{\max})	6150	3.0	0.20	570	2520	0.9
(1) $T_c = 4.3 \text{ K}$	$E \parallel a$ (E_{\min})	5150	3.5	0.18	1120	3300	0.8

2) Основное различие в параметрах у рассматриваемых соединений состоит в том, что изученные проводники имеют меньшее, чем у сверхпроводника (так же как и у других сверхпроводящих солей ET κ -фазы [2,4]), значение ω_p . На этом основании можно полагать, что электронные зоны у этих проводников более узкие.

3) Следует отметить, что меньшему расстоянию между молекулами ET в димере в проводнике II соответствует меньшее, чем у I, значение энергетической щели 2Δ .

Как было отмечено выше, оптическая проводимость квазидвумерной электронной системы в проводниках I и II ниже, чем эта величина у сверхпроводников (1-3). В связи с этим представляет интерес сравнить у изученных проводящих и сверхпроводящих кристаллов силу осциллятора данного электронного перехода f , вычисленную на основании правила сумм [29]

$$f = n_{\text{eff}} = (2m/\pi N e^2) \int_0^{\omega_0} \sigma(\omega) d\omega, \quad (8)$$

где n_{eff} представляет собой эффективное число свободных электронов (дырок) в расчете на один димер, вносящих вклад в оптические свойства кристалла в указанном интервале $(0 - \omega_0)$, N обозначает число димеров $(ET)_2^+$ в единице объема, m — масса свободного электрона. Результат интегрирования (8) для проводников I и II для $E \parallel b$ (E_{max}) и для сверхпроводника $(ET)_4\text{Hg}_{2.89}\text{Vg}_8$ (1) для $E \parallel b$ (E_{max}) в интервале $0-5500 \text{ cm}^{-1}$ представлен на рис. 9. Видно, что кривые $n_{\text{eff}}(\omega_0)$ близки к насыщению при $\omega_0 = 5500 \text{ cm}^{-1}$ ($> \omega_p$). Насыщение яснее выражено для проводников I и II, поскольку у них ω_0 меньше, чем у сверхпроводника, и, следовательно, изучаемый электронный переход более изолирован от ближайшего внутримолекулярного электронного перехода (9500 cm^{-1}). Поскольку один димер в кристаллической структуре содержит один положительный заряд, $(ET)_2^+$, n_{eff} в области насыщения должно стремиться к единице (для невзаимодействующей системы электронов). Как видно из рис. 9, в области насыщения $n_{\text{eff}} = 0.09$ и 0.17 (для проводников I и II соответственно) и 0.36 (для сверхпровод-

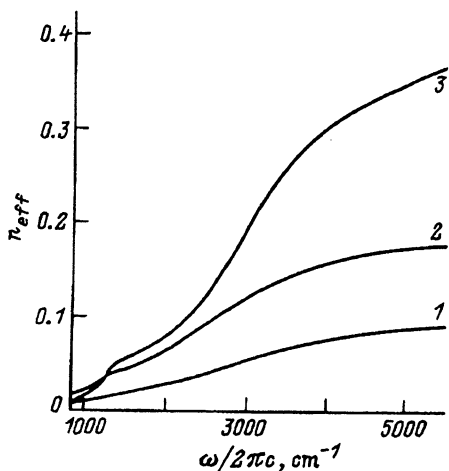


Рис. 9. Зависимость $n_{\text{eff}}(\omega_0)$ для проводников $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$ (1), $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ (2) и сверхпроводника $(ET)_4\text{Hg}_{2.89}\text{Vg}_8$ (3) (для $E \parallel b$).

ника 1), т.е. n_{eff} заметно меньше единицы, причем наиболее маленькие значения характерны для проводников I и II. Одна из возможных причин малых значений n_{eff} — заметные электрон-электронные корреляции, которые уменьшают силу осциллятора [14,30]. Поскольку n_{eff} значительно меньше у проводников I и II, можно полагать, что у них электронные корреляции более сильные, чем у сверхпроводника 1.

б) *Параметры ЭКВ.* В табл. 2, 3 приведены найденные нами параметры ЭКВ кристаллов I и II (ω_α , λ_α , γ_α), а также частоты (ν_α) и характер a_g -ВМК для нейтральной молекулы ET^0 и катиона ET^+ (по данным [31-33]) и сделанное нами отнесение особенностей электронно-колебательной структуры в спектрах.

Как видно из таблиц, соответствующие параметры ЭКВ для кристаллов I и II имеют близкие значения. Самые большие индивидуальные константы ЭКВ, $\lambda_\alpha = 0.41 - 0.01$, имеют колебания с исходными частотами $\omega_5 - \omega_7$ и ω_{10} . Частота ω_5 ближе всего расположена к частотам двух a_g -ВМК: валентных колебаний С=С связей (ν_4 : 1494 cm^{-1} для ET^0 [31] и 1431 cm^{-1} для ET^- [33]) и деформационных колебаний Н-С-Н связей (ν_5 : 1445 cm^{-1} для ET^0 и 1421 cm^{-1} для ET^-). Частоты ω_6 и ω_7 расположены вблизи частоты деформационных a_g -ВМК С-С-Н связей (ν_6 : 1281 cm^{-1} и ν_7 : 1147 cm^{-1}), частота ω_{10} практически совпадает с частотой валентных колебаний С-S связей (ν_{10} : 876 cm^{-1} [31]). На этом основании можно полагать, что интенсивные особенности 5-7 и 10 могут быть обусловлены соответственно указанными выше модами (необходимо отметить, что особенность 6 в спектре $\sigma(\omega)$ при $E \parallel b$ более точно описывается двумя близкими исходными частотами, как это приведено в таблицах). Из табл. 2, 3 видно также, что ω_5 оказывается существенно меньше обеих a_g -ВМК ν_4 и ν_5 , с которыми мы связываем эту особенность (например, для I при $E \parallel b$ ω_5 меньше ν_4 и ν_5 на 112 и 103 cm^{-1} соответственно с учетом ионизации). Мы полагаем, что вероятной причиной этого низкочастотного сдвига ω_5 является возможный квадратичный вклад в ЭКВ для этих мод, который должен приводить к их смешиванию и изменению частот. Слабые особенности в спектрах 8 и 9 мы относим соответственно к a_g -ВМК ν_8 и ν_9 .

Из табл. 2, 3 видно, что $\sum_\alpha \lambda_\alpha$ для исследованного интервала частот (α равна от 1 до 10) имеет следующие значения: для I $\sum_\alpha \lambda_\alpha = 0.08$ ($\parallel b$) и 0.06 ($\parallel c$); для II $\sum_\alpha \lambda_\alpha = 0.1$ ($\parallel b$) и 0.059 ($\parallel c$). Полученные значения почти в два раза меньше соответствующих полных констант ЭКВ λ (табл. 1). Эти различия указывают, по-видимому, на важную роль в ЭКВ низкочастотных a_g -ВМК ($\alpha = 11-17$ [31]), которые лежат за пределами исследованного частотного интервала.

Необходимо отметить, что найденные параметры ЭКВ для проводников I и II оказываются при сравнении очень близки соответствующим параметрам, полученным нами ранее для сверхпроводников (1-3) [2,4]. Небольшое различие состоит в том, что сверхпроводники 2 и 3 с наибольшими значениями T_c имеют несколько большую полную константу ЭКВ λ ($\lambda = 0.26-0.20$). Имеется также небольшое различие в распределении силы осциллятора между электронно-колебательными особенностями 5 и 6.

Параметры ЭКВ для κ -(BEDT-TTF)₂Hg(SCN)Cl₂

ET^0 [31]	ET^+ [33]	α	$E \parallel b (E_{\max})$			$E \parallel c (E_{\min})$		
			$\nu_{\alpha}^{*,**}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\alpha}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\alpha}, \text{cm}^{-1}$	λ_{α}	$\omega_{\alpha}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\alpha}, \text{cm}^{-1}$
2965	-	1	-	-	-	-	-	-
2926	2912	2	-	-	-	-	-	-
1554	1455	3	-	-	-	-	-	-
1494	1431	4	-	-	-	-	-	-
1445	1421	5	1318	30	0.028	1332	40	0.031
1281	1294	6	1274	25	0.011	1272	30	0.012
			1245	75	0.024			
1147	-	7	1176	20	0.007	1177	20	0.007
1023	-	8	1058	40	0.003	1060	40	0.004
917	-	9	986	20	0.001	988	20	0.001
876	905	10	882	18	0.006	884	20	0.005

* Характер a_g -ВМК: ν_1, ν_2 — валентные колебания С-Н; ν_3, ν_4 — валентные колебания С=С; ν_5 — деформационные колебания Н-С-Н; ν_6, ν_7 — деформационные колебания С-С-Н; ν_8, ν_9 — валентные колебания С-С, деформационные колебания С-С-Н; ν_{10} — валентные колебания С-S.

** Частоты и характер a_g -ВМК ET^0 в [31] и [32,33] несколько различны.

Таблица 3

Параметры ЭКВ для κ -(BEDT-TTF)₂Hg(SCN)₂Br

α	$E \parallel b (E_{\max})$			$E \parallel c (E_{\min})$		
	$\omega_{\alpha}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\alpha}, \text{cm}^{-1}$	λ_{α}	$\omega_{\alpha}, \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\alpha}, \text{cm}^{-1}$	λ_{α}
1	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-
5	1316	26	0.041	1339	40	0.032
6	1270	20	0.012	1270	30	0.013
	1242	65	0.024			
7	1174	20	0.009	1179	20	0.005
8	1079	40	0.004	1071	40	0.004
9	987	20	0.001	988	20	0.001
10	882	18	0.001	884	20	0.004

Кроме рассмотренной электронно-колебательной структуры в спектрах $\sigma(\omega)$ I и II следует отметить несколько полос оптически активных ВМК. В поляризации $E \parallel c$ на фоне электронного максимума наблюдается очень узкая полоса (A) при 2109 и 2108 cm^{-1} в соединениях I и II соответственно, которая отсутствует в спектрах при $E \parallel b$ и $E \parallel a$. Аналогично соответствующей полосе в спектрах сверхпроводников 2 и 3 [2,4] ее следует отнести к валентным колебаниям CN групп полимерного аниона. Поскольку в кристаллической структуре I и II все группы CN почти параллельны друг другу и ориентированы вдоль оси c [6], эта полоса одиночная и наблюдается только в одной поляризации.

Как было отмечено ранее, в спектрах $\sigma(\omega)$ $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ для $E \parallel a$ (рис. 8) наблюдаются следующие узкие колебательные полосы: наиболее интенсивная полоса (B) при 1453 cm^{-1} и более слабые при 1285 (E) и 1174 cm^{-1} (F). Полоса B может быть отнесена на основании данных [32,33] к антисимметричным валентным колебаниям C=C связей кольца, $b_{1u}\nu_{27}$ (1445 cm^{-1}), и деформационным колебаниям H-C-H связей, $\nu_{28}b_{1u}$ (1420 cm^{-1}), молекулы ET. Полосы E и F — к колебаниям $b_{1u}\nu_{29}$ и $b_{2u}\nu_{21}$ соответственно.

Таким образом, в настоящей работе изучены оптические свойства при комнатной температуре двух новых изоструктурных органических проводников $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})\text{Cl}_2]$ и $(ET)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}]$ с переходом металл-диэлектрик при 35 и 140 K соответственно. Измерены поляризованные спектры отражения в спектральных областях 750 – 5500 и 9000 – 40000 cm^{-1} . По соотношениям Крамерса-Кронига получены спектры оптической проводимости и диэлектрической проницаемости и проведен их детальный количественный анализ в рамках приближения, основанного на стандартной теории оптических свойств низкоразмерных органических проводников. Определены параметры электронной подсистемы и константы ЭКВ путем подгонки теоретических и экспериментальных спектров с помощью специального представления экспериментальных данных. На основании правила сумм определена сила осциллятора электронного перехода, характеризующего проводящую электронную систему. Проведено сравнение полученных параметров с соответствующими параметрами, найденными ранее для близких по структуре органических сверхпроводников на основе ET. Сделано заключение о том, что изученные проводники имеют по сравнению со сверхпроводниками более узкие разрешенные электронные зоны и, по-видимому, более сильные электронные корреляции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной научно-технической программы по проблеме ВТСП в рамках проектов № 91123 и № 93030.

Список литературы

- [1] Власова Р.М., Любовская Р.Н., Жилыева Е.И., Приев С.Я., Семкин В.Н. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3024–3028.
- [2] Vlasova R.M., Prieв S.Ya., Semkin V.N., Lyubovskaya R.N., Zhilyaeva E.I., Yagubskii E.B., Yartsev V.M. // Synth. Met. 1992. V. 48. P. 129–142.
- [3] Власова Р.М., Дроздова О.О., Семкин В.Н., Куш Н.Д., Ягубский Э.Б. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 3. С. 795–800.
- [4] Drozdova O.O., Semkin V.N., Vlasova R.M., Kushch N.D., Yagubskii E.B. // Synth. Met. 1994. V. 64. N 1. P. 17–26.

- [5] Алдошина М.З., Любовская Р.Н., Коновалихин С.В., Дьяченко О.А., Макова М.К., Любовский Р.В., Лаухин В.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 9. С. 2163-2169.
- [6] Коновалихин С.В., Шилов Г.В., Дьяченко О.А., Алдошина М.З., Любовская Р.Н., Любовский Р.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 10. С. 2323-2331.
- [7] Коновалихин С.В., Шилов Г.В., Дьяченко О.А., Любовская Р.Н., Алдошина М.З., Любовский Р.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 4. С. 903-909.
- [8] Aldoshina M.Z., Lyubovskaya R.N., Konovalikhin S.V., Dyachenko O.A., Shilov G.V., Makova M.K., Lyubovskii R.B. // Synth. Met. 1993. V. 55-57. P. 1905-1909.
- [9] Власова Р.М., Приев С.Я., Семкин В.Н., Ягубский Э.Б., Агроскин Л.С., Петров В.К. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 448-455.
- [10] Kornelsen K., Eldridge J.E., Wang H.H., Williams J.M. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 10. P. 5235-5245.
- [11] Eldridge J.E., Kornelsen K., Wang H.H., Williams J.M., Strieby Grouch A.V., Watkins D.M. // Solid State Commun. 1991. V. 79. N 7. P. 583-589.
- [12] Kornelsen K., Eldridge J.E., Wang H.H., Charlier H.A., Williams J.M. // Solid State Commun. 1992. V. 81. N 4. P. 343-349.
- [13] Geiser U., Schultz A.J., Wang H.H., Watkins D.M., Stupka D.L., Williams J.M., Schirber J.E., Overmyer D.L., Jung D., Novoa J.J., Whangbo M.-H. // Physica C. 1991. V. 174. P. 475-486.
- [14] Jacobsen C.S., Tanner D.B., Williams J.M., Geiser U., Wang H.H. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 18. P. 9605-9613.
- [15] Kaplunov M.G., Yagubskii E.B., Lyubovskaya R.N., Bazhenov A.N., Borodko Yu.G. // Mater. Sci., 1988. V. 14. N 4. P. 33-37.
- [16] Kaplunov M.G., Panova T.P., Borodko Yu.G. // Phys. Stat. Sol. (a). 1972. V. 13. N 1. P. K67-K69.
- [17] Brau A., Braesch P., Farges J.P., Hinz W., Kuse D. // Phys. Stat. Sol. (b). 1974. V. 62. N 2. P. 615-623.
- [18] Белоусов М.В., Вайнруб А.М., Власова Р.М. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 9. С. 2637-2641.
- [19] Белоусов М.В., Вайнруб А.М., Власова Р.М., Семкин В.Н. // ФТТ. Т. 20. № 1. С. 107-111.
- [20] Fano U. // Phys. Rev. 1961. V. 124. N 6. P. 1866-1878.
- [21] Rice M.J. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. N 1. P. 36-39.
- [22] Rice M.J., Pietronero L., Brüesch P. // Solid State Commun. 1977. V. 21. N 8. P. 757-760.
- [23] Rice M.J. // Solid State Commun. 1979. V. 31. N 2. P. 93-98.
- [24] Броуде В.Л., Рашба Э.И., Шека Е.Ф. Спектроскопия молекулярных экситонов. М.: Энергоиздат, 1981. С. 8.
- [25] Ishiguro T., Yamaji K. Organic Superconductors / Ed. M.Gardona et al. Springer-Verlag, 1990. P. 188.
- [26] Rice M.J., Han-Yong Choi // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 17. P. 10173-10176.
- [27] Ferguson E.E., Matsen F.A. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. N 1. P. 105-107.
- [28] Fenton E.W., Psaltakis G.C. // Solid State Commun. 1983. V. 47. N 10. P. 767-772.
- [29] Филипп Х., Эренрайх Х. // Оптические свойства полупроводников A^{III}B^V / Под ред. Р.Уиллардсона и А.Бира. М.: Мир, 1970. С. 103-135.
- [30] Jacobsen C.S. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V. 19. P. 5643-5654.
- [31] Menegetti M., Bozio R., Pecile C. // J. Physique (Paris) 1986. V. 47. P. 1377-1387.
- [32] Kozlov M.E., Pokhodnia K.I., Yurchenko A.A. // Spectrochim. Acta A. 1987. V. 43. N 3. P. 323-329.
- [33] Kozlov M.E., Pokhodnia K.I., Yurchenko A.A. // Spectrochim. Acta A. 1989. V. 45. N 4. P. 437-444.