

## Оптические исследования фазового перехода металл/диэлектрик в органическом низкоразмерном проводнике $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$

© Р.М. Власова<sup>1</sup>, Б.В. Петров<sup>1</sup>, Е.И. Жилиева<sup>2</sup>, С.А. Торунова<sup>2</sup>, Р.Н. Любовская<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

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

(Поступила в Редакцию 4 февраля 2014 г.)

Представлены поляризованные спектры отражения монокристаллов низкоразмерного органического проводника  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ , испытывающего фазовый переход металл/диэлектрик при температуре  $T < 35$  К. Спектральная область исследования  $700\text{--}6000\text{ см}^{-1}$  ( $0.087\text{--}0.74\text{ эВ}$ ), область температур  $300\text{--}9$  К. Показано, что спектры отражения определяются системой квазисвободных электронов верхних, наполовину занятых молекулярных  $\pi$ -орбиталей, которые в кристаллах образуют наполовину заполненную металлическую зону. Установлены высокая анизотропия спектров и их температурная зависимость. Для двух поляризаций проведен количественный анализ спектров при 100 и 25 К в рамках феноменологической модели Друде, определены эффективная масса носителей заряда и ширина исходной  $\pi$ -электронной металлической зоны, установлен квазиодномерный характер проводящей системы в кристаллах. При понижении температуры обнаружены существенные изменения спектров, указывающие на возникновение энергетического зазора (или псевдозазора) в спектре электронных состояний в области  $\sim 1500\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ . В низкочастотной области ( $700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ ) отмечена вибрационная структура, наиболее интенсивная особенность которой ( $\omega = 1340\text{ см}^{-1}$ ) обусловлена взаимодействием электронов с внутримолекулярными колебаниями C=C-связей молекулы EDT-TTF. Для температур 15 и 9 К проведен анализ спектров в рамках теоретической модели „фазовых фононов“, учитывающей взаимодействие электронов с внутримолекулярными колебаниями. Сделан вывод, что наблюдаемый в спектрах отражения кристаллов переход металл/диэлектрик подобен пайерлсовскому диэлектрическому переходу, который происходит в системе электронов, связанных с внутримолекулярными колебаниями образующих кристалл молекул.

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

### 1. Введение

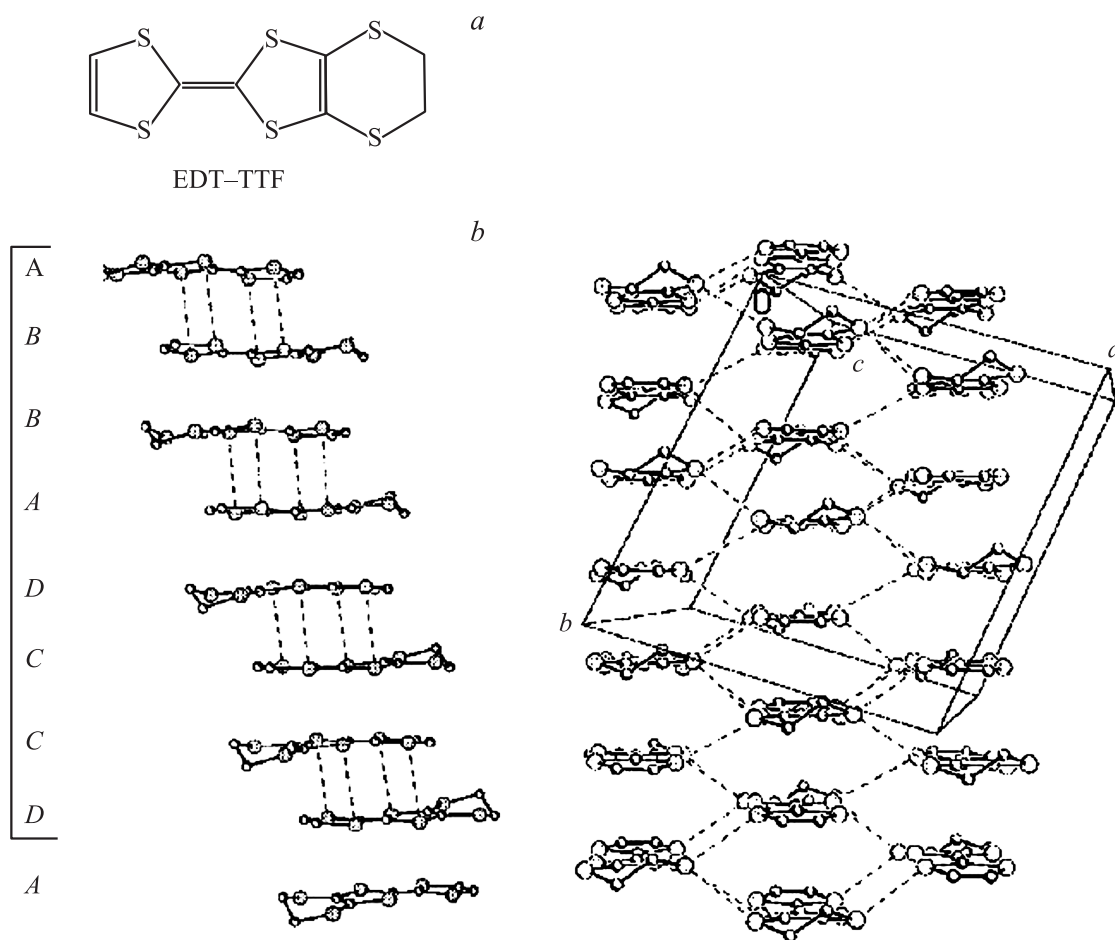
Недавно получена группа катион-радикальных солей несимметричной донорной молекулы ethylenedithiotetrathiafulvalene  $(\text{EDT-TTF})_4$  с иодомеркуратными анионами  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$  [1–3]. Это квазидвумерные органические проводники, основное состояние которых является сверхпроводящим или диэлектрическим в зависимости от состава аниона ( $x \sim 0\text{--}0.03$ ):  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$  — 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 при 0.3 kbar,  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$  испытывает переход металл–диэлектрик (М/Д) при температуре  $T < 35$  К [1,4]. Известно, что полезная информация о свойствах основного состояния электронной системы может быть получена из оптических исследований [5]. Для органических проводников спектральные оптические исследования электронной структуры представлены в ряде работ (см., например, [6–18]), в которых обнаружены и изучаются основные особенности проводящей  $\pi$ -электронной системы в этих соединениях: высокая анизотропия одномерного или двумерного характера,

взаимодействие ее с внутримолекулярными колебаниями, сильные кулоновские корреляции.

В работе [19] мы провели такие исследования для монокристалла органического сверхпроводника (СП)  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$  ( $x = 0.027\text{--}0.019$ ); были представлены поляризованные спектры отражения  $R(\omega)$  в области  $700\text{--}6000\text{ см}^{-1}$  ( $0.087\text{--}0.74\text{ эВ}$ ) при температурах  $300\text{--}10$  К. В проводящей плоскости кристалла ( $ab$ ) установлена высокая анизотропия спектров; в поляризации, при которой электрический вектор  $E$  параллелен кристаллической оси  $a$ , в спектрах установлены вклады „квазисвободных“ (близких к друдевским) электронов, вибрационные особенности в низкочастотной области ( $700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ ). Показано, что наиболее интенсивная особенность вибрационной структуры ( $\omega = 1330\text{ см}^{-1}$ ) обусловлена взаимодействием „квазисвободных“ электронов с внутримолекулярными колебаниями.

В настоящей работе проведены такие исследования для органического проводника  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ , испытывающего в области температур  $35\text{--}25$  К фазовый переход М/Д [4], с целью изучить особенности  $\pi$ -электронной проводящей системы в этих кристаллах и природу фазового перехода М/Д.

<sup>1</sup> Симметрия молекулы в свободном состоянии  $P_1$ .



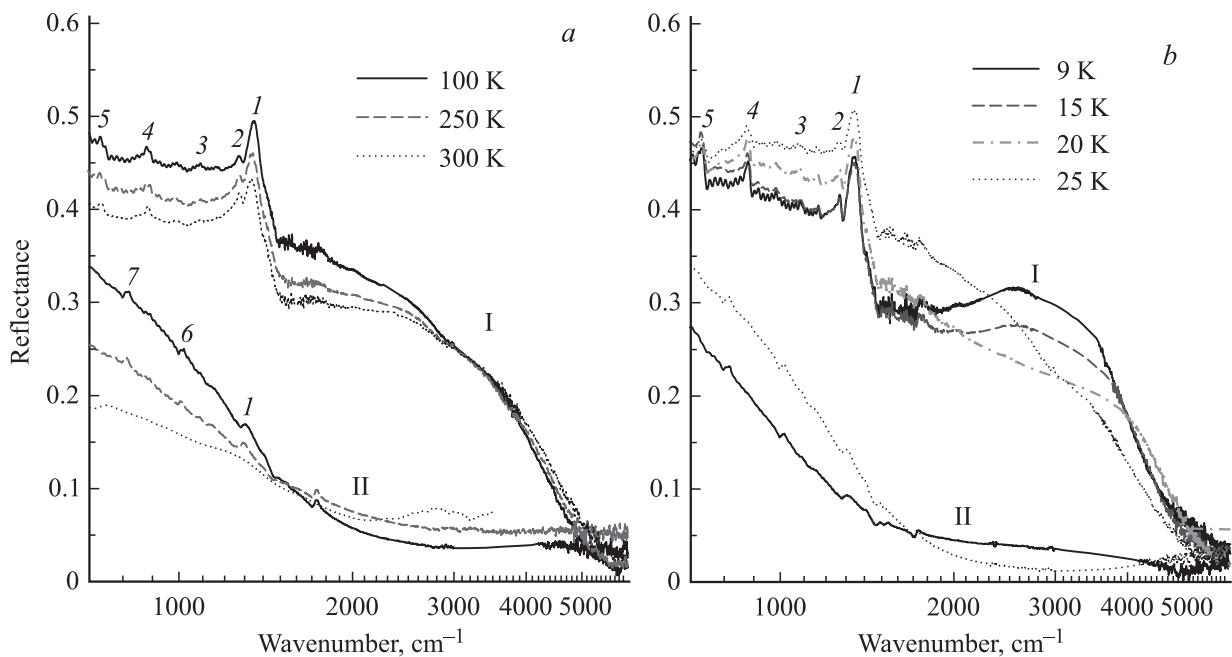
**Рис. 1.** *a*) Структурная формула молекулы EDT-TTF. *b*) Кристаллическая структура  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$  [4]: слева — упаковка катион-радикалов в стопках, справа — упаковка катион-радикалов в слое и элементарная ячейка, проекция на плоскость (001). Штриховые линии — короткие S...S контакты.

## 2. Эксперимент

Кристаллы  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$  ( $x=0, 0.027-0.019$ ) были получены по методике, описанной в работе [4]. Кристаллы имели гексагональную форму и представляли собой вытянутые шестиугольные пластинки размером  $\sim 0.4$  mm. Как отмечено нами в [1,19], кристаллы с переходами М/СП и М/Д получались в одном синтезе. Для их предварительного разделения на ряде кристаллов были измерены температурная зависимость электрического сопротивления и величина отражения ( $R$ ) в ИК-области ( $2000-3000\text{ cm}^{-1}$ ) при комнатной температуре и 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 состав кристаллов был установлен с помощью рентгеноструктурного анализа [4]. В [19] исследованы кристаллы с  $R \geq 0.5$ , а в настоящей работе мы представляем кристаллы с  $R \leq 0.4$  —  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ .

Основные параметры кристаллической структуры  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ , определенные при температу-

ре 90 К, были следующими: триклинная сингония, пр. гр.  $P1$ ,  $a = 12.77\text{ \AA}$ ,  $b = 14.08\text{ \AA}$ ,  $c = 18.12\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 105.79^\circ$ ,  $\beta = 92.56^\circ$ ,  $\gamma = 97.39^\circ$ ,  $V = 3097\text{ \AA}^3$ , число структурных единиц  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$  в элементарной ячейке  $Z = 2$ . Различие указанных параметров для всех кристаллов не превышает 0.1%. Структура молекулы EDT-TTF и кристаллическая структура  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ , представленные в [4], показаны на рис. 1, *a, b*. Кристаллическая структура состоит из параллельных плоскости ( $ab$ ) проводящих слоев положительно заряженных катион-радикалов  $[\text{EDT-TTF}]^{0.5+}$ , чередующихся вдоль оси  $c$  с диэлектрическими слоями, состоящими из анионов  $[\text{Hg}_2\text{J}_6]^{2-}$  и нейтральных молекул  $\text{HgJ}_2$ . Катион-радикалы в плоскости ( $ab$ ) образуют непрерывные стопки вдоль направления  $(2b + a)$ . В стопках катион-радикалы упакованы парами „голова к хвосту“ с укороченными (по сравнению с вандер-ваальсовыми) S...S расстояниями внутри пары ( $3.63-3.69\text{ \AA}$ ) (рис. 1, *b*, слева). Между парами никаких укороченных S...S расстояний нет ( $3.70\text{ \AA}$ ). Между стопками имеется большое число боковых укорочен-



**Рис. 2.** Экспериментальные спектры отражения  $R(\omega)$  кристалла  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$  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 300, 250, 100 К (а) и 25, 20, 15, 9 К (б). 1–7 — особенности вибрационной структуры.

ных S...S расстояний ( $3.37\text{--}3.43\text{ \AA}$ ), которые меньше, чем S...S расстояния внутри стопок. Поэтому вдоль оси  $\mathbf{a}$  в кристаллах образуются ступенчатые цепочки (step chains) катион-радикалов.

Методика измерения спектров отражения  $R(\omega)$  микрокристаллов в поляризованном свете в спектральной области  $700\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$  ( $0.087\text{--}0.74\text{ eV}$ ) с разрешением  $4\text{ cm}^{-1}$  при температурах  $300\text{--}9\text{ K}$  описана нами ранее в работах [15,16]. 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  $700\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$  наблюдалась в следующих поляризациях: когда электрический вектор  $\mathbf{E}$  направлен вдоль ( $\mathbf{E}_{\text{max}}$ ) или поперек ( $\mathbf{E}_{\text{min}}$ ) продольного направления в кристалле. Согласно [18,19], эти направления достигаются, когда  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$  соответственно.

### 3. Результаты

На рис. 2, а, б представлены спектры отражения  $R(\omega)$  микрокристалла  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$  в поляризациях  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  ( $\mathbf{E}_{\text{max}}$ ) и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$  ( $\mathbf{E}_{\text{min}}$ ) при температурах  $300\text{--}10\text{ K}$ . Видно, что для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  при всех исследованных температурах наблюдается широкая полоса отражения, у которой высокочастотный край лежит в области  $3000\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$  с минимумом  $R = 0.01\text{--}0.03$  при  $5770\text{ cm}^{-1}$ . Согласно структурным данным [4], этот край находится в области экранированной плазменной частоты системы свободных  $\pi$ -электронов:  $n = 1.3 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ ,  $\omega_p = (4\pi n e^2 / m \epsilon_\infty)^{1/2} = 6350\text{ cm}^{-1}$  для  $m = m_0$  (масса

свободного электрона) и  $\epsilon_\infty = 3$ , т.е. спектры определяются системой квазисвободных  $\pi$ -электронов и являются ее характеристикой. При уменьшении частоты ниже  $3000\text{ cm}^{-1}$  наблюдается постепенный рост отражения, характерный для металлов, так что при  $700\text{ cm}^{-1}$   $R = 0.48\text{--}0.40$ . Из рис. 2 видно также, что характер температурных изменений спектров  $R(\omega)$  существенно различается для областей температур  $300\text{--}25\text{ K}$  и  $25\text{--}9\text{ K}$  (рис. 2, а и б).

В области  $300\text{--}100\text{ K}$  (рис. 2, а) высокочастотный плазменный край с  $R_{\text{min}} = 0.01$ , выраженный наиболее отчетливо при  $300\text{ K}$ , при более низких частотах ( $\omega < 3000\text{ cm}^{-1}$ ) постепенно переходит в почти плоский участок  $2230\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$  ( $R = 0.30\text{--}0.29$ ). На этом участке при понижении  $T$  до  $250\text{ K}$  наблюдается слабый рост отражения ( $R = 0.30\text{--}0.32$ ). При  $T = 100\text{ K}$  происходит постепенный рост  $R$  от плазменного минимума ( $R = 0.01$  при  $5790\text{ cm}^{-1}$ ) через размытый плазменный край до значений  $R = 0.47$  при  $700\text{ cm}^{-1}$ , что характеризует сильно демпфированную электронную систему. Такой же характер имеют не показанные на рисунке спектры  $R(\omega)$  при  $50, 30$  и  $25\text{ K}$ , которые почти совпадают со спектром при  $100\text{ K}$ , небольшое различие между ними наблюдается в низкочастотной области ( $1200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ), где можно отметить слабое увеличение  $R$  (на  $0.02\text{--}0.03$ ) при уменьшении температуры.

В низкочастотной области ( $1900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ) при всех температурах наблюдается вибрационная структура — интенсивная широкая полоса на частоте  $1340\text{ cm}^{-1}$  и слабые полосы на частотах  $1284, 1171, 885, 740\text{ cm}^{-1}$  (отмечены цифрами на рис. 2, а), связанная, как по-

казано нами в [19] для изоструктурного аналога  $(EDT-TTF)_4[Hg_3I_8]_{1-x}$ , с внутримолекулярными колебаниями EDT-TTF. Наиболее интенсивная особенность обусловлена взаимодействием электронной системы с внутримолекулярными колебаниями C = C-связей этой молекулы.

В области 25–9 К (рис. 2, *b*) температурные изменения спектров  $R(\omega)$  имеют другой характер. При уменьшении  $T$  до 20 К наблюдается существенное изменение  $R(\omega)$ : в интервале 2500–1500  $cm^{-1}$   $R$  заметно уменьшается (на 0.07–0.06), при этом сдвигается плазменный край к высоким частотам (на 320  $cm^{-1}$ ), в низкочастотном интервале (1280–700  $cm^{-1}$ )  $R$  уменьшается на 0.04. Дальнейшее уменьшение  $T$  до 15 К приводит к появлению широкого максимума в области 2500–3500  $cm^{-1}$ , интенсивность которого увеличивается при уменьшении температуры ( $R_{max} = 0.27$  и 0.32 при 15 и 9 К соответственно).

Наблюдаемые изменения указывают на возникновение энергетического зазора (или псевдозазора в спектре электронных состояний в области  $\sim 1500$ –2500  $cm^{-1}$  (0.20–0.31 eV) — области с пониженной плотностью состояний).

Особенности вибрационной структуры, в том числе наиболее интенсивной полосы 1340  $cm^{-1}$ , при уменьшении температуры не испытывают существенных изменений, они лишь немного обостряются.

Для  $E \perp a$  спектры имеют качественно другой вид. При  $T = 250$  и 100 К в интервале 6000–2000  $cm^{-1}$   $R$  имеет низкие значения ( $\sim 0.05$ –0.03) и слабо зависит от частоты. При более низких частотах отражение медленно увеличивается и при 700  $cm^{-1}$   $R = 0.18$  и 0.34 при  $T = 300$  и 100 К соответственно, что может указывать на край плазменного отражения электронной системы с большим затуханием. Кроме того, вибрационная структура, в том числе ее основная, наиболее интенсивная особенность при 1340  $cm^{-1}$ , проявляется в этой поляризации на фоне шума как едва заметные очень слабые полосы при 1310, 1020 и 800  $cm^{-1}$  (цифры 1, 6, 7 на рис. 2, *a*). Эти различия объясняются тем, что  $\pi$ -электронная полоса в поляризации  $E \perp a$  находится при более низких частотах, чем край плазменного отражения в поляризации  $E \parallel a$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Наблюдаемый характер спектров и их изменение с температурой определяются особенностями упаковки катион-радикалов  $[EDT-TTF]^{0.5+}$  в проводящих слоях (рис. 1) и их взаимодействием с анионным слоем. Наличие непрерывных эквидистантных цепочек катион-радикалов с укороченными расстояниями между ними в направлении кристаллической оси  $a$  способствует образованию исходной квазиодномерной наполовину заполненной зоны  $\pi$ -электронов в этом направлении, которая определяет широкую металлоподобную полосу

электронного отражения в спектрах в поляризации  $E \parallel a$ . При температурах 100–25 К спектры  $R(\omega)$  наиболее близки к друдевской металлической зависимости. Заметное отступление от близкой к друдевской зависимости при 300 К (плоский участок при 2230–1590  $cm^{-1}$ ) указывает на влияние анионного слоя. В анионном слое группы  $[Hg_2J_6]^{2-}$  чередуются с нейтральными молекулами  $HgJ_2$  и образуют непрерывные цепочки вдоль оси  $a$ , что создает периодический потенциал вдоль проводящих цепочек катион-радикалов  $[EDT-TTF]^{0.5+}$  в проводящем слое и может приводить к образованию некоторого энергетического псевдозазора в исходном металлическом спектре. При понижении температуры ниже 200 К влияние анионного слоя, по-видимому, уменьшается, и спектры становятся более близкими к друдевской металлической зависимости для системы с большим затуханием. Уменьшение отражения при 20 К с последующим образованием максимума в спектрах при 2500  $cm^{-1}$  при 15 К и увеличением его интенсивности при 9 К указывает на увеличение влияния периодического потенциала анионного слоя, которое приводит к образованию зазора в энергетическом спектре электронов проводящих слоев катион-радикалов  $[EDT-TTF]^{0.5+}$  кристалла.

Для получения предварительной характеристики исходной  $\pi$ -электронной проводящей системы в кристаллах (зоны проводимости) и ее анизотропии мы провели для обеих поляризаций анализ экспериментальных спектров в рамках простой модели свободных электронов Друде

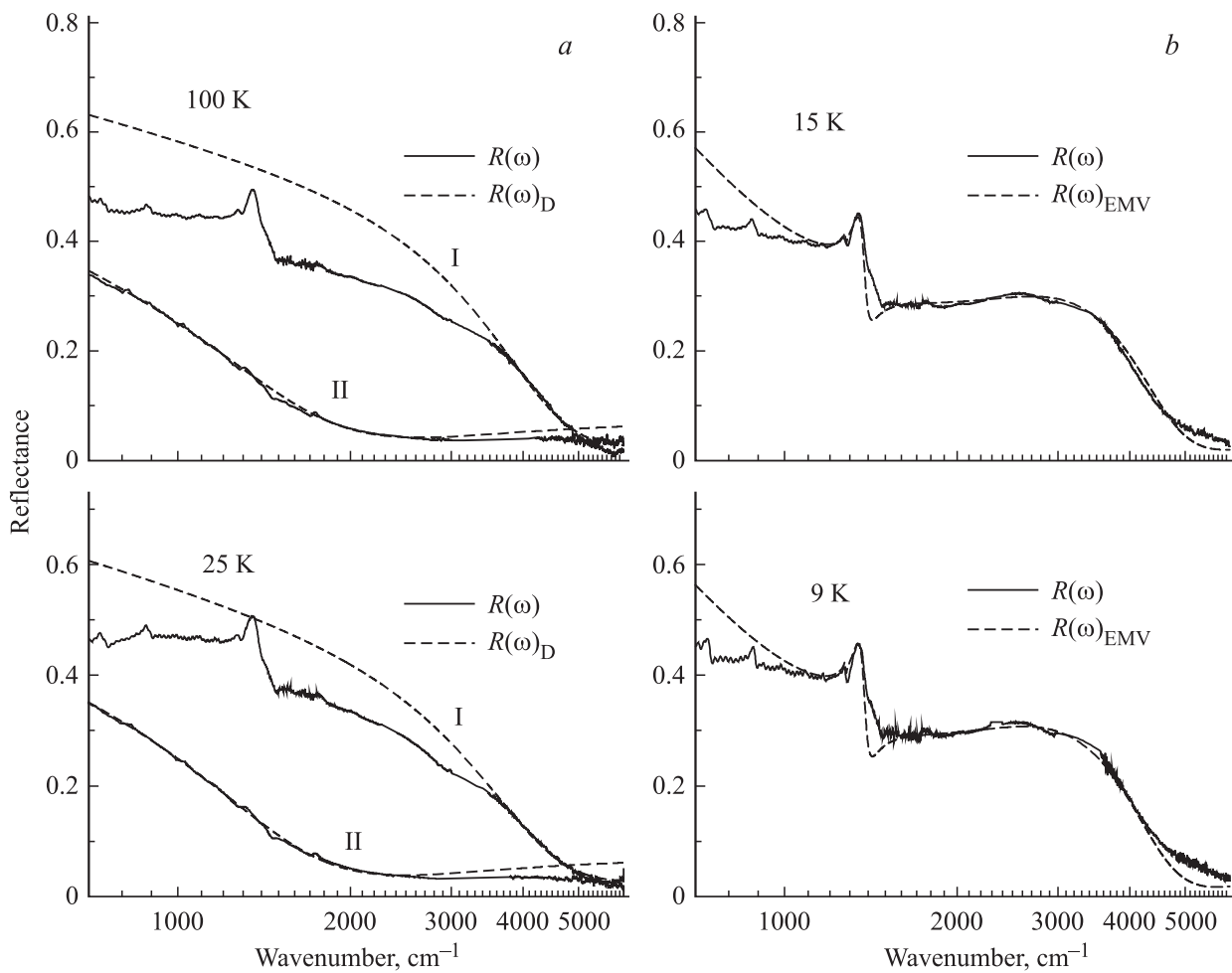
$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_e)}$$

(где  $\epsilon_\infty$  — диэлектрическая проницаемость остова решетки,  $\omega_p$  — незранированная плазменная частота,  $\Gamma_e$  — феноменологический коэффициент затухания), который показал, что модель удовлетворительно описывает только область плазменного края (3000–5800  $cm^{-1}$ ). Для примера на рис. 3, *a* приведены подгоночные расчетные спектры  $R(\omega)_D$  для  $T = 100$  и 25 К. В табл. 1 приведены полученные при подгонке значения  $\omega_p$ ,  $\Gamma_e$  (для  $\epsilon_\infty = 3$ ). Видно, что при указанных температурах  $\omega_p \sim \Gamma_e$ , т.е.  $\pi$ -электронная проводящая система является сильно демпфированной. При более низких частотах ( $\omega \leq 3500$   $cm^{-1}$ ) расчетная зависимость  $R(\omega)_D$

**Таблица 1.** Друдевские параметры спектров  $R(\omega)_D$  кристалла  $(EDT-TTF)_4[Hg_3I_8]$

$T, K$	$E \parallel a$			$E \perp a$		
	$\epsilon_\infty$	$\omega_p, eV$	$\Gamma_e, eV$	$\epsilon_\infty$	$\omega_p, eV$	$\Gamma_e, eV$
25*	3	0.96	0.37	3	0.37	0.20
100	3	0.98	0.34	3	0.39	0.22

Примечание. \* Для  $E \perp a$  приведены данные при  $T = 35$  К.



**Рис. 3.** Анализ экспериментальных спектров отражения  $R(\omega)$ . *a* — на основе модели Друде ( $R(\omega)_D$ ) при  $T = 100$  и  $25$  K, *b* — на основе модели „фазовых фононов“  $R(\omega)_{EMV}$  [17] при  $15$  и  $9$  K. Подгоночные параметры расчетных спектров  $R(\omega)_D$  и  $R(\omega)_{EMV}$  приведены в табл. 1 и 4 соответственно.

с указанными параметрами значительно отклоняется от экспериментального спектра  $R(\omega)$  ( $R(\omega)_{Drude} > R(\omega)$ ).

По приведенным в табл. 1 значениям  $\epsilon_\infty$ ,  $\omega_p$  и  $\Gamma_e$  мы оценили параметры исходной  $\pi$ -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 [20]), где  $t$  — интеграл переноса электронов между молекулярными  $\pi$ -орбиталями соседних молекул, а также их анизотропию (табл. 2).

**Таблица 2.** Параметры исходной  $\pi$ -электронной металлической зоны в кристалле (EDT-TTF)<sub>4</sub>[Hg<sub>3</sub>I<sub>8</sub>]

$T, K$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$		$\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$	
	$m^* = m/m_0$	$W, eV$	$m^* = m/m_0$	$W, eV$
25*	1.95	0.67	13.2	0.084
100	1.85	0.71	12	0.08

Примечание. \* Для  $\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$  приведены данные при  $T = 35$  K.

Отметим, что направление, перпендикулярное оси  $a$  кристаллической решетки, для которого при вращении кристалла в поле световой волны наблюдалось минимальное отражение, почти совпадает с направлением стопок катион-радикалов в проводящем слое (рис. 1). Как было отмечено выше (раздел 2), в стопках катион-радикалы упакованы парами [EDT-TTF]<sub>2</sub><sup>+</sup> с укороченными (по сравнению с ван-дер-ваальсовыми)  $S \dots S$  расстояниями внутри пары ( $3.63$ – $3.69$  Å), а между парами  $S \dots S$  расстояния составляют  $3.70$  Å. Эти расстояния существенно превышают расстояния в ступенчатых цепочках, идущих в направлении  $a$  ( $3.37$ – $3.43$  Å). Поэтому переход электронов в проводящем слое  $ab$  предпочтителен в направлении вдоль  $a$ , именно в этом направлении ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ) наблюдалось максимальное отражение. Напротив, переход электронов в направлении вдоль стопок (для  $\mathbf{E} \perp \mathbf{a}$ ) может быть затруднен, что приводит к высокой анизотропии  $\pi$ -электронной проводящей системы в плоскости  $ab$ :  $W_{\parallel a}$  шире  $W_{\perp a}$  в  $8$ – $9$  раз (см. табл. 2). При этом вдоль оси  $a$  образуется квазиоднородная наполовину заполненная металлическая зона,

в которой металлическое состояние является неустойчивым [21,22]. На этом основании можно полагать, что наблюдаемый нами переход в спектрах отражения кристаллов подобен пайерлсовскому диэлектрическому переходу, который происходит в системе  $\pi$ -электронов, связанных (спаренных) с внутримолекулярными колебаниями образующих кристалл молекул.

В [19] нами было показано, что экспериментальный спектр  $R(\omega)$  сверхпроводящих кристаллов  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$  в области электронно-колебательного взаимодействия (ЭКВ) достаточно хорошо описывается теоретической моделью „фазовых фононов“ [17], учитывающей взаимодействие электронов проводимости в органических низкоразмерных проводниках с внутримолекулярными колебаниями (EMV-coupling).

На рис. 3, b представлен анализ спектров отражения кристаллов с переходом М/Д на основе этой модели (соответствующий математический аппарат для расчета спектров представлен в работах [17,19,23]).

Выражение для комплексной оптической проводимости имеет вид

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

где

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

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

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

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

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

Здесь  $V$  обозначает структурный энергетический зазор в электронном спектре,  $\Delta = V + \sum_n \Delta_n$  — энергетический зазор с учетом электронно-колебательного взаимодействия,  $\omega_n$  и  $\gamma_n$  — собственные частоты и полуширины колебательной моды,  $\lambda_n$  — безразмерные константы ЭКВ.

Выражения для комплексной диэлектрической проницаемости и коэффициента отражения имеют вид

$$\hat{\epsilon}_{\text{EMV}}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{4\pi i \hat{\sigma}_{\text{EMV}}(\omega)}{\omega},$$

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

Из рис. 3 видно, что экспериментальные спектры  $R(\omega)$  кристаллов  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$  при температуре ниже

**Таблица 3.** Параметры  $\pi$ -электронной системы в модели „Фазовых фононов“

$T, \text{K}$	$V, \text{eV}$	$\Delta, \text{eV}$	$\omega_p, \text{eV}$	$\Gamma_p, \text{eV}$	$N(0)$
9	0.13	0.15	0.47	0.13	0.0035
15	0.13	0.16	0.48	0.14	0.0032

**Таблица 4.** Параметры ЭКВ для температур 9 и 15 К в модели „фазовых фононов“

$\omega_n, \text{cm}^{-1}$	$\lambda_n$	$\gamma_n, \text{cm}^{-1}$
1500	320	80
1270	10	5

температуры фазового перехода ( $T \leq 20 \text{ K}$ ) достаточно хорошо описываются теоретической моделью „фазовых фононов“. В табл. 3,4 приведены соответствующие параметры  $\pi$ -электронной системы и ЭКВ, определенные путем подгонки теоретического спектра  $R_{\text{EMV}}(\omega)$  к экспериментальному. Энергетический зазор, который возникает на уровне Ферми при  $T \leq 20 \text{ K}$ , является псевдозазором, поскольку плотность состояний в нем  $N_0$  может быть отлична от нуля вследствие образования в такой системе волны зарядовой плотности при пайерлсовском переходе и ее пиннинга.

## 5. Заключение

Изучены поляризованные спектры отражения  $R(\omega)$  монокристаллов низкоразмерного органического проводника на базе молекулы EDT-TTF —  $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ , претерпевающего фазовый переход М/Д при температуре  $T < 35 \text{ K}$ . Спектральная область исследования  $700-6000 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.087-0.74 \text{ eV}$ ), область температур  $300-9 \text{ K}$ . Показано, что спектры определяются системой квазисвободных электронов верхних, наполовину занятых молекулярных  $\pi$ -орбиталей, установлены высокая анизотропия спектров в плоскости проводящих слоев катион-радикалов  $[\text{EDT-TTF}]^{0.5+}$  ( $ab$ ) и их температурная зависимость. Для температур  $100-25 \text{ K}$  спектры описаны феноменологической моделью свободных электронов Друде, определены параметры модели, а также эффективная масса носителей заряда  $m^*$  и ширина исходной металлической зоны  $W$ , установлена их высокая анизотропия одномерного характера: при  $100 \text{ K}$   $W_{\parallel a} = 0.71 \text{ eV}$ ,  $W_{\perp a} = 0.08 \text{ eV}$ . В низкочастотной области  $R(\omega)$  ( $1500-700 \text{ cm}^{-1}$ ) обнаружена колебательная структура, обусловленная взаимодействием  $\pi$ -электронной системы с внутримолекулярными колебаниями EDT-TTF. При  $T \leq 20 \text{ K}$  в спектрах наблюдаются изменения, которые указывают на возникновение энергетического зазора (или псевдозазора) в спектре электронных состояний в области  $\sim 1500-2500 \text{ cm}^{-1}$

(0.20–0.31 eV). Для  $T = 15$  и 9 К спектры описаны на основе теоретической модели „фазовых фононов“ и сделан вывод о том, что наблюдаемые изменения являются переходом М/Д пайерлсовского типа в системе электронов, связанных с внутримолекулярными колебаниями.

Авторы Р.М.В. и Б.В.П. выражают глубокую благодарность В.М. Ярцеву за необходимые консультации и постоянную помощь при анализе экспериментальных спектров на основе теоретических моделей.

## Список литературы

- [1] E.I. Zhilyaeva, S.A. Torunova, R.N. Lyubovskaya, G.A. Mousdis, G.C. Papavassiliou, J.A.A.J. Perenboom, S.I. Pesotskii, R.V. Lyubovskii. *Synth. Met.* **140**, 151 (2004).
- [2] R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva, S.A. Torunova, G.A. Mousdis, G.C. Papavassiliou, J.A.A.J. Perenboom, S.I. Pesotskii, R.V. Lyubovskii. *J. de Phys. IV (France)* **114**, 463 (2004).
- [3] 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. АН. Сер. хим.* **7**, 1331 (2010).
- [4] E.I. Zhilyaeva, A.Y. Kovalevsky, R.V. Lyubovskii, S.A. Torunova, G.A. Mousdis, G.C. Papavassiliou, R.N. Lyubovskaya. *Cryst. Growth Design* **7**, 12, 2768 (2007).
- [5] Оптические свойства полупроводников / Под ред. Р. Уиллардсона, А. Бира. Мир, М. (1970) 489.
- [6] M.G. Kaplunov, T.P. Panova, U.G. Borodko. *Phys. Status Solidi A* **13**, K67 (1972).
- [7] M.G. Kaplunov, E.B. Yagubskii, L.P. Rosenberg, Yu.G. Borodko. *Phys. Stat. Solidi A* **89**, 509 (1985).
- [8] Р.М. Власова, О.О. Дроздова, В.Н. Семкин, Н.Д. Куш, Э.Б. Ягубский. *ФТТ* **35**, 3, 795 (1993); *Synth. Met.* O.O. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova, N.D. Kushch, E.B. Yagubskii. **64**, 17 (1994).
- [9] M.J. Rice, V.M. Yartsev, C.S. Jacobsen. *Phys. Rev. B* **21**, 3437 (1980).
- [10] C.S. Jacobsen, D.B. Tanner, K. Bechgaard. *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1142 (1981).
- [11] K. Kornelsen, J.E. Eldridge, H.H. Wang, J.M. Williams. *Phys. Rev. B* **44**, 5235 (1991).
- [12] 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).
- [13] 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).
- [14] 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).
- [15] 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).
- [16] Р.М. Власова, Б.В. Петров, В.Н. Семкин, Е.И. Жилиева, С.А. Торунова. *ФТТ* **55**, 1, 116 (2013).
- [17] M.J. Rice. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1, 36 (1976).
- [18] A. Lapinski, R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva. *Chem. Phys.* **323**, 161 (2006).
- [19] Р.М. Власова, Б.В. Петров, В.Н. Семкин, Е.И. Жилиева, С.А. Торунова, Р.Н. Любовская. *ФТТ* **55**, 9, 1797 (2013).
- [20] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. ФИЗМАТГИЗ, М.–Л. (1964). 417 с.
- [21] Р. Пайерлс. Квантовая теория твердых тел. ИИЛ, М. (1956). 257 с.
- [22] Л.Н. Булаевский. *УФН* **115**, 2, 263 (1975).
- [23] M.G. Kaplunov, R.N. Lyubovskaya, M.Z. Aldoshina, Yu.G. Borodko. *Phys. Status. Solidi A* **104**, 833, (1987).

(Б.В.Петров)