

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

на правах рукописи

Петров Борис Владимирович

Оптические свойства низкоразмерных органических проводников
на основе молекул EDT и BEDT

1.3.8 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
Кандидат физико-математических наук, Волков Михаил Павлович

Санкт-Петербург 2025

Оглавление:

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы.	10
1.1 Органические сверхпроводники и диэлектрики на основе молекулы EDT (EDT-TTF) ₄ [Hg ₃ I ₈] _{1-x}	10
1.1.1 Особенности кристаллической и электронной структуры.....	10
1.1.2 Оптические свойства.....	11
1.2 Низкоразмерные органические полупроводники с различно ориентированными проводящими слоями: (EDT-TTF) ₃ Hg ₂ Br ₆ и (EDT-TTF) ₃ Hg(SCN) ₃ I _{0.5} (PhCl) _{0.5}	13
1.2.1 Особенности кристаллической и электронной структуры.....	13
1.2.2 Оптические свойства.....	14
1.3 Двумерные органические проводники и сверхпроводники на основе молекулы BEDT-TTF.....	17
1.3.1 Особенности кристаллической и электронной структуры.....	17
1.3.2 Оптические свойства.....	19
1.4 Теоретические модели.....	21
1.4.1 Модель Друде.....	21
1.4.2 Квантовомеханическая одномерная модель электрон-фононного взаимодействия - модель «фазовых фононов».....	22
1.4.3 Квантовомеханическая кластерная модель на основе гамильтониана Хаббарда	24
Глава 2. Методика измерений и обработки полученных экспериментальных данных	26
2.1 Методика эксперимента.....	26
2.2. Микроспектрорефлектометр МФ-153.....	30
2.3 Методы обработки экспериментальных данных.....	32
2.3.1 Методика сглаживания спектров.....	32
2.3.2 Экстраполяция спектральных данных.....	33
2.4 Дисперсионный анализ по соотношениям Крамерса-Кронига.	34
Глава 3. Оптические исследования анизотропии π-электронной проводящей системы в кристаллах органического сверхпроводника (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{0.973} и проводника (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]	36
3.1 Введение.....	36

3.2	Структура соединения.....	37
3.3	Результаты измерений.....	39
3.4	Обсуждение результатов.....	41
	3.4.1 Анализ экспериментальных спектров в рамках простой модели свободных электронов Друде.....	42
	3.4.2 Учет электронно-колебательного взаимодействия.....	45
	3.4.3 Сравнительный анализ в рамках модели «фазовых фононов».....	50
	3.4.4 Энергетические параметры π -электронной системы.....	52
Глава 4. Оптические свойства низкоразмерных органических проводников с различно ориентированными проводящими слоями:		
	(EDT-TTF)₃Hg₂Br₆ и (EDT-TTF)₃Hg(SCN)₃I_{0.5}(PhCl)_{0.5}	55
4.1	Введение.....	55
4.2	Особенности кристаллической структуры.....	55
4.3	Эксперимент.....	57
4.4	Результаты.....	57
4.5	Обсуждение результатов.....	60
	4.5.1 Теоретическая модель.....	61
	4.5.2 Сравнение с экспериментом.....	62
Глава 5. Оптические исследования межмолекулярных электронных взаимодействий и «свободных» носителей заряда в квазидвумерных органических проводниках и сверхпроводниках группы κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x}.....		
5.1	Введение	69
5.2.	Эксперимент.....	71
5.3.	Обсуждение результатов.....	74
	5.3.1 Теоретическая модель.....	74
	5.3.2 Результаты расчетов.....	77
	5.3.3 Электронно-колебательное взаимодействие.....	82
	Заключение.....	85
	Список публикаций автора по теме диссертации	87
	Благодарности	89
	Список литературы	90
	Приложение 1. Расчет теоретических спектров с использованием собственного программного продукта	94

Введение

За последние 60 лет было получено большое количество проводящих и сверхпроводящих органических соединений, целенаправленный поиск которых начался в 1964 году, после появления работы Литтла [1]. В ней было показано, что достижение высокой температуры сверхпроводящего перехода возможно в материале, в котором электроны будут двигаться вдоль линейных цепочек органических молекул и образовывать куперовские пары, взаимодействуя между собой через поляризованные боковые молекулы в цепочке (экситонная сверхпроводимость). Для воплощения этой идеи были синтезированы структуры, состоящие из линейных цепочек плоских органических молекул с развитой системой π -электронов, чередующихся с цепочками противоионов [2]. В ряде соединений на основе TMTSF (tetramethyltetraselenafulvalene) наблюдался сверхпроводящий переход при температуре 1-2 К, но большинство квазиодномерных органических проводников при понижении температуры испытывало переход металл-диэлектрик, вызванный переходом Мотта-Хаббарда и волной зарядовой или спиновой плотности [2, 3], образование которых характерно для одномерных систем [4].

Для стабилизации металлического состояния вплоть до низких температур были синтезированы органические кристаллы с квазидвумерной электронной структурой, состоящие из чередующихся проводящих катионных слоев молекул BEDT-TTF (bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) и ее производных и слоев противоионов. Максимальная температура сверхпроводящего перехода при нормальном давлении $T_c = 11.6$ К - была получена у $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{Cu}(\text{NCS})_4\text{Br})$.

Относительно недавно получена группа катион-радикальных солей несимметричной донорной молекулы ethylenedithiotetrathiafulvalene (EDT-TTF) с иодомеркуратными анионами $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ [5]. Это квазидвумерные органические проводники, основное состояние которых является сверхпроводящим или диэлектрическим в зависимости от состава аниона: $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ — 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.

Квазидвумерные органические проводники демонстрируют разнообразие вариантов упаковки донорных молекул в чередующихся проводящих катионных слоях. для дальнейшего целенаправленного продвижения в области синтеза органических проводников требуется знание базовых параметров электронной энергетической структуры, констант электронно-колебательного и электрон-электронного взаимодействий. Эти величины могут быть определены с помощью анализа поляризованных спектров отражения в ИК области для

квазидвумерных органических проводников с разными вариантами упаковки донорных молекул.

На момент начала нашей работы в научных публикациях имелись разрозненные данные об оптических свойствах органических проводников конкретного состава и практически не было работ, в которых был бы проведен количественный анализ спектров отражения и получены константы энергетической структуры.

Таким образом, исследование спектров отражения, их количественный анализ с использованием ряда теоретических моделей для органических проводников с существенно отличной структурой проводящих слоев является актуальной прикладной и фундаментальной научной задачей.

Цели исследования:

1. Исследование спектров отражения трех групп органических соединений с существенно отличной структурой проводящих слоев, и, как следствие, с разными электрическими свойствами, а именно:

а) монокристаллов соединений $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ и $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$. Кристаллы этих соединений могут демонстрировать при низких температурах сверхпроводящие или диэлектрические свойства в зависимости от степени беспорядка в анионном слое.

б) монокристаллов $(\text{EDT-TTF})_6[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}]$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$. Кристаллы этих соединений являются диэлектриками.

в) монокристаллов соединений $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ ($x=0..0.9$).

Кристаллы этих соединений обладают металлической проводимостью.

2. Количественный анализ полученных спектров оптического отражения с использованием ряда теоретических моделей.

3. Определение параметров электронной энергетической структуры и ее анизотропии органических соединений на основе молекул EDT и BEDT с различной структурой проводящих слоев, констант электронно-колебательного и электрон-электронного взаимодействий и сравнение полученных из расчетов величин.

Решаемые задачи:

1. Получение спектров отражения поляризованного оптического излучения от монокристаллов органических соединений на основе молекул EDT и BEDT с различной структурой проводящих слоев в ИК спектральном диапазоне ($700\text{-}6500\text{ см}^{-1}$) и широком интервале температур ($10\text{-}300\text{K}$).

2. Выбор адекватной теоретической модели для анализа экспериментальных данных для каждого из исследованных органических соединений с существенно отличной структурой проводящих слоев. Разработка специализированного программного обеспечения для

количественного анализа спектров оптического отражения и определение параметров электронной энергетической структуры и ее анизотропии, констант электронно-колебательного и электрон-электронного взаимодействий.

3. Сопоставление полученных параметров электронной энергетической структуры для родственных соединений на основе молекул EDT и BEDT с существенно отличающимися электрическими свойствами : переходящими из металлического состояния в сверхпроводящее или диэлектрическое при понижении температуры.

Научная новизна:

1. Впервые получены поляризованные спектры отражения в области $600-6500 \text{ cm}^{-1}$ ($0.087-0.81 \text{ eV}$) в широком температурном интервале $T=15-300 \text{ K}$:

а) группы кристаллов *k*-фазы $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ при различных поляризациях,

б) группы кристаллов с различно ориентированными проводящими слоями $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3 \text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$,

в) монокристаллов органических металлов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ и $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$.

Экспериментальные данные отражения позволили впервые получить по соотношениям Крамерса-Кронига оптические функции этих соединений.

2. Впервые проведен количественный анализ спектров оптической проводимости соединений группы *k*- $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ на основе предложенной комбинированной полуэмпирической модели, включающей кластерную (тетрамерную) и модель свободных электронов Друде. Получены точные параметры модели, определяющие энергетическую структуру – интегралы переноса электронов внутри димера и с димера на димер, энергия кулоновского отталкивания двух электронов на одной молекуле. Определены константы электронно-колебательного взаимодействия.

3. Впервые определены параметры энергетической структуры кристаллов $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3 \text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$ в приближении гамильтониана Хаббарда – интеграл переноса электронов между молекулами тримера, энергия кулоновского отталкивания двух электронов на одной, молекуле, сдвиг энергетических уровней электрона на центросимметричной и нецентросимметричной молекулах. В рамках кластерной модели определены константы электронно-колебательного взаимодействия и энергия связи внутримолекулярного полярона.

4. Впервые выполнен анализ полученных спектров оптического отражения монокристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ и $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ в рамках теоретической модели «фазовых фотонов», определены параметры электронной энергетической структуры и

величины констант электронно-колебательного взаимодействия в рамках модели.

5. Впервые разработана методика количественного анализа спектров отражения низкоразмерных органических проводников на основе молекул EDT и BEDT, включающая в себя расчеты по теоретическим моделям Друде, «фазовых фононов» [7], кластерной модели на основе гамильтониана Хаббарда для различных структур (димер, тример, тетрамер). Для этого разработано графическое приложение, позволяющее в режиме реального времени наблюдать совпадение экспериментальных и теоретических спектров и получать энергетические параметры изучаемых соединений. Проведено сопоставление полученных констант электронно-колебательного и электрон-электронного взаимодействий для схожих по структуре соединений на основе молекул EDT и BEDT.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Новые результаты о влиянии структуры квазидвумерных органических проводников на энергетические параметры их электронной системы позволят более эффективно подойти к выбору структурных мотивов синтезируемых низкоразмерных органических соединений, в том числе проводящих и сверхпроводящих соединений.

2. Впервые анализ оптического отражения и оптических функций проводился с использованием графического интерфейса собственной программы, позволяющего в режиме реального времени наблюдать совпадение экспериментальных и теоретических спектров при варьировании энергетических параметров изучаемых соединений.

Приложение можно использовать для количественного анализа спектров оптического отражения молекулярных соединений, которым присуще электронно-колебательное взаимодействие. Данный программный продукт содержит алгоритмы трех наиболее известных модельных подходов (Друде, модель фазовых фононов, кластерная модель), а получаемые параметры моделей имеют значительно большую точность, чем в ранее применяемых методиках. Для наилучшего совпадения экспериментальных и теоретических спектров в программе использовались метод наименьших квадратов и метод спуска.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В соединениях $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ оптическим методом обнаружен переход металл-диэлектрик пайерлсовского типа. Форма спектров отражения $R(\omega)$ ниже температуры перехода ($T=35\text{K}$) существенно изменяется, что обусловлено появлением энергетической щели на уровне Ферми. Для монокристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ металлическое состояние сохраняется до самых низких температур и указанный переход не наблюдается.

Модель «фазовых фононов» адекватно описывает оптические функции монокристаллов группы $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ и позволяет определить энергетические параметры электронной

системы и параметры вибрационных особенностей. Различие параметра Δ (ширина энергетической щели) для кристаллов с разным стехиометрическим коэффициентом x и, соответственно, электропроводящими свойствами, связано с отличающейся величиной заряда молекулы EDT-TTF проводящего слоя.

2. В соединениях $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3$ перенос заряда в электрическом поле световой волны E возможен только вдоль стопок катион-радикалов. В кристаллах $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ незначительная анизотропия спектров $R(\omega)$ в проводящей плоскости обусловлена взаимно ортогональным направлением стопок молекул EDT-TTF в соседних проводящих слоях.

Кластерная (тримерная) модель позволяет количественно описать особенности оптических функций, связанные как с электронно-колебательным взаимодействием, так и с электронными переходами внутри кластера. Двойное различие энергии электронного перехода внутри тримера (параметр модели - t) у соединений с одинаковой структурой проводящего слоя связано с различным взаиморасположением противоионов (Hg_2Br_6 и $\text{Hg}(\text{SCN})_3$) относительно молекул EDT-TTF.

3. Перенос заряда для семейства кристаллов k - фазы $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ осуществляется двумя видами носителей: локализованными на кластере из двух ортогональных димеров (тетрамер) дырками и квазисвободными носителями.

Кластерная (тетрамерная) модель на основе гамильтониана Хаббарда для структур k - фазы позволяет количественно описать спектры оптической проводимости, получить параметры энергетической структуры и параметры электронно-колебательного взаимодействия кристаллов. В рамках модели показано, что экспериментально наблюдаемый в поляризации $E//c$ дополнительный максимум в области 3500 cm^{-1} обусловлен переносом локализованного заряда внутри димера .

Достоверность

Достоверность полученных результатов обусловлена хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных, применением современного высокоточного измерительного оборудования, применением адекватных теоретических моделей, а также согласованностью полученных результатов с данными научных публикаций.

Апробация работы

Основные результаты исследований докладывались на всероссийских и международных научных конференциях:

1. ISCOM 2003: 5th Int. Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and

Ferromagnets. CNRS-Universite d'Angers, France. Port-Bourgenay, 2003. A comparative mid-infrared study of superconductor $\text{BETS}_4\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8$ and metal $\text{BETS}_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$. Drichko N., Petrov B., Semkin V.N., Vlasova R.M., Bogdanova O.A., Zhilyaeva E.I., Lyubovskaya R.N., Olejniczak I., Kobayashi H., Kobayashi A.

2. Mesoscopic and strongly correlated electron systems. I.F. Schegolev Memorial conference “Low-Dimensional Metallic and Superconducting Systems” October 11–16, 2009, Chernogolovka, Russia. Стендовый доклад. Charge-Transfer Processes in Radical Ion Molecular Conductors $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$: The Superconductor ($x = 0.9$) and the Conductor with the Metal–Insulator Transition ($x = 0$). R. M. Vlasova, N. V. Drichko, B. V. Petrov, V. N. Semkin, D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, C. Mezier, and P. Batail.

3. XI Российская конференция по физике полупроводников. 16-20 сентября 2013.

Стендовый доклад. Оптические исследования размерных, корреляционных и электрон-фононных явлений в органических низкоразмерных полупроводниках $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$. Р.М. Власова, Б.В. Петров, Е.И. Жилиева, С.А. Торунова. Список опубликованных работ приводится в конце автореферата.

Личный вклад

Основные результаты диссертации получены лично автором. Автор разрабатывал методологию экспериментальных исследований, лично и совместно с соавторами проводил экспериментальные исследования, анализировал и обрабатывал результаты экспериментов, активно участвовал в обсуждении результатов и теоретических моделей, а также в публикации печатных трудов. Выбор направления исследований, постановка задачи, обсуждение результатов осуществлялись совместно с научным руководителем основного этапа работы Р.М. Власовой, а обсуждение результатов на завершающем этапе работы - с М.П. Волковым.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Органические сверхпроводники и диэлектрики на основе молекулы EDT (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x}

1.1.1 Особенности кристаллической и электронной структуры

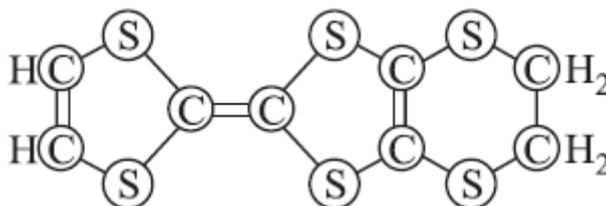


Рис.1.1 Структурная формула молекулы ethylenedithiotetrathiafulvalene (EDT-TTF)

Синтез и изучение органических проводников на основе несимметричной донорной молекулы ethylenedithiotetrathiafulvalene (EDT-TTF) (рис.1.1), привели к получению катион-радикальных солей с иодомеркуратными анионами (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x}, которые в зависимости от состава аниона ($x \sim 0-0.03$) испытывают переходы металл/сверхпроводник (М/Св) или металл/диэлектрик (М/Д): (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{0.973} – сверхпроводник с $T_c = 8.1$ К, (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{0.981} – сверхпроводник с $T_c = 7$ К/0.3 kbar, (EDT-TTF)₄Hg₃I₈ – испытывает переход М/Д при температуре $T < 35$ К [5].

Кристаллы (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x} были получены по методике, описанной в работе [6]. Кристаллы имели гексагональную форму и представляли собой вытянутые шестиугольные пластинки, размером ~ 0.4 mm. Кристаллы с переходами (М/Св) и (М/Д) получались в одном синтезе. Основные параметры кристаллической структуры сверхпроводящих кристаллов (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{0.973}, определенные при 90 К, следующие: триклинная сингония, пр. гр. $P1$, $a=12.75$, $b=14.07$, $c=18.12$ Å, $\alpha=105.83$, $\beta=92.57$, $\gamma=97.32^\circ$, $V=3092$ Å³, число структурных единиц (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{0.973} в элементарной ячейке $Z=2$. Различия указанных параметров для всех кристаллов не превышает 0.1%.

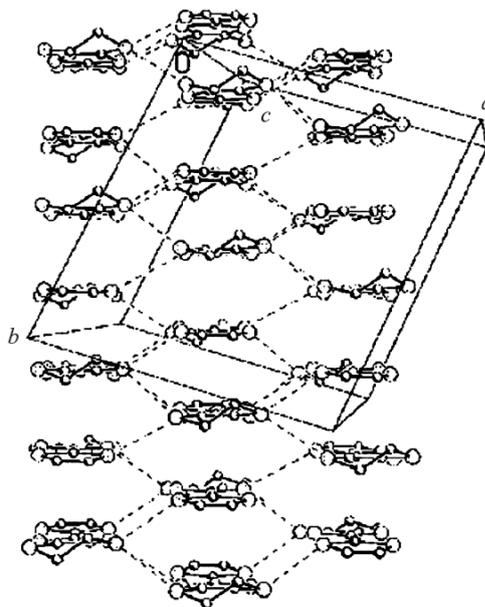


Рис.1.2 Кристаллическая структура проводящего слоя $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$: слева - упаковка катион-радикалов в стопках, справа — упаковка катион-радикалов в слое и элементарная ячейка, проекция на плоскость (001) . Штриховые линии — короткие S...S-контакты

В диссертационной работе изучался кристалл, имеющий максимальное отражение ($R \geq 0.5$) в ИК области. Кристаллическая структура $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$, представленная в [6] (на рис. 1.2 – структура проводящего слоя), 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 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 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 (3.37-3.43 Å), которые меньше, чем S...S расстояния внутри стопок, и образуют ступенчатые цепочки (step chains), параллельные оси a .

1.1.2 Оптические свойства

Для молекулярных проводников на основе EDT-TTF спектральные оптические исследования электронной структуры представлены в целом ряде работ: например [10-11,13-18], в которых обнаружены и изучаются основные особенности проводящей π -электронной системы в этих соединениях: высокая анизотропия одномерного характера, взаимодействие

ее с внутримолекулярными колебаниями, сильные кулоновские корреляции.

Методика измерения спектров отражения $R(\omega)$ микрокристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ в спектральной области $700\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$ (разрешение 4 cm^{-1}) описана в работах [19,20]. Спектры снимались 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 поляризациях, когда электрический вектор E направлен вдоль (E_{max}) или поперек (E_{min}) продольного направления в кристалле.

Продольная (σ_{\parallel}) и поперечная (σ_{\perp}) электропроводность кристалла $(\text{EDT-TTF})_4(\text{Hg}_3\text{I}_8)_{0.973}$ на постоянном токе при комнатной температуре была измерена и опубликована в работе [5]: $(\sigma_{\parallel})_{\text{dc}} = 15\text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, анизотропия электропроводности $(\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}) = 750$. На основании данных [5] можно предположить, что ориентация: $E_{\text{max}} \parallel a$ и $E_{\text{min}} \perp a$ имеет место и для наших кристаллов.

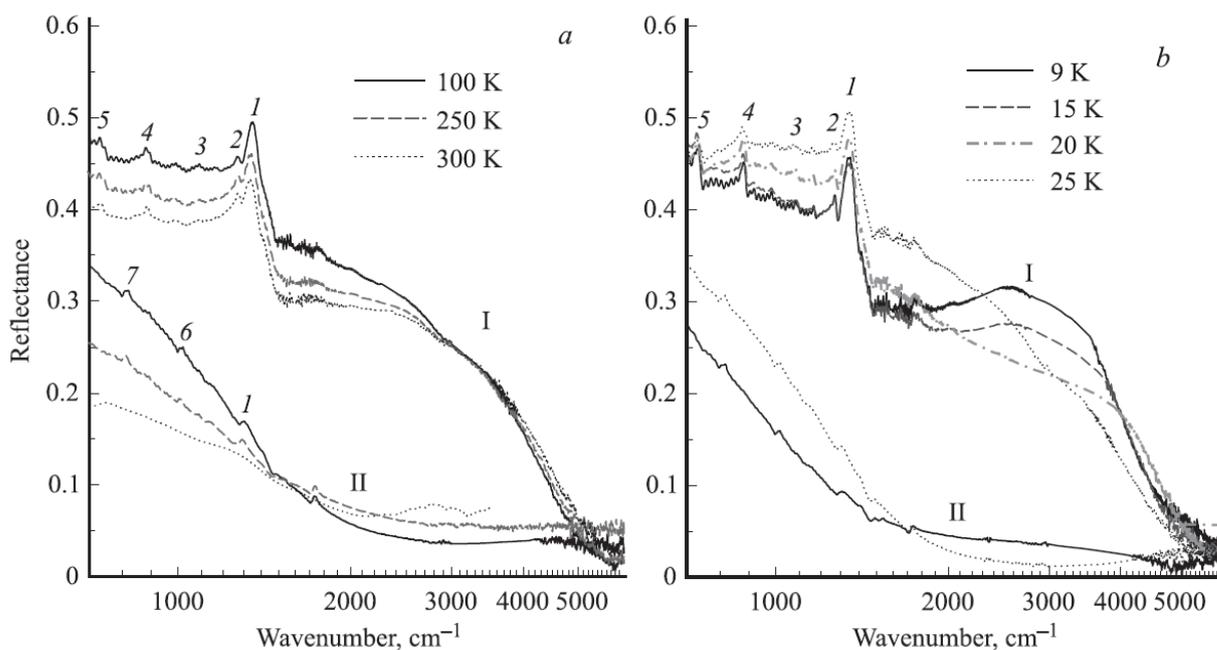


Рис. 1.3 Экспериментальные спектры отражения кристалла $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ в диапазоне $700\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$ в поляризациях $E \parallel a$ (I) и $E \perp a$ (II) при температурах (300, 250, 100) и ниже температуры перехода М-Д (10, 15, 20, 25K). 1-7 — особенности вибрационной структуры.

Для поляризации $E \parallel a$ (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 -

6000 cm^{-1} с минимумом ($R=0.02$) при 6000 cm^{-1} , т.е. в области экранированной плазменной частоты системы свободных π -электронов: $\omega_p=(4\pi ne^2/m\varepsilon_\infty)^{1/2} = 6350 \text{ cm}^{-1}$ для $n = 1.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (рассчитано по структурным данным [6]) и $\varepsilon_\infty = 3$. 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 резкий 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} (отмечены цифрами 1 - 5 на рис. 1.3), связанная с внутримолекулярными колебаниями EDT-TTF. Наиболее интенсивная из них находится на частоте 1330 cm^{-1} . При уменьшении температуры T вибрационные особенности структуры становятся более острыми и первые три слабо сдвигаются к более высоким частотам примерно на 20 cm^{-1} .

Для поляризации $E \parallel a$ (E_{\min}) спектры оптического отражения имеют качественно другой вид. При температуре $T=280 \text{ K}$ отражение имеет низкие значения ($R=0.1$) и в интервале 2000 – 6000 cm^{-1} слабо зависит от частоты. При более низких частотах отражение медленно увеличивается и при 700 cm^{-1} $R = 0.3$. При уменьшении температуры R в этом интервале остается приблизительно постоянным (0.06 - 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} , в этой поляризации не наблюдается.

1.2 Низкоразмерные органические полупроводники с различно ориентированными проводящими слоями: $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$

1.2.1 Особенности кристаллической и электронной структуры

В последние годы были получены соединения, в которых соседние проводящие слои повернуты друг относительно друга на угол, близкий к 90° , так что направления проводящих стопок в соседних проводящих слоях оказываются почти перпендикулярны друг другу [21,22].

В диссертационной работе представлены оптические исследования монокристаллов органических проводников: $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$ (1), у которого проводящие стопки в соседних слоях ориентированы почти перпендикулярно друг другу (угол между ними составляет $79-80^\circ$), и $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_4(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}](\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_{0.5}$ (2), у которого проводящие стопки в соседних слоях ориентированы параллельно друг другу [57].

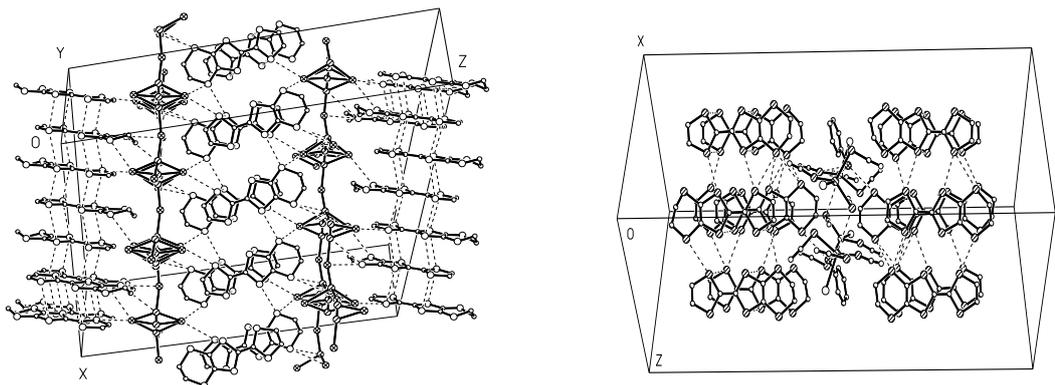


Рис 1.4 Кристаллическая структура кристаллов
 $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$ (слева) и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3 \text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$ (справа).

Структура этих кристаллов изучена в работе [23]. Основные кристаллографические данные: 1 – моноклинная сингония, пр. гр $C2/c$, параметры элементарной ячейки: $a=32.005(6)$, $b=8.966(2)$, $c=31.380(5)$ Å, $\alpha=90$, $\beta=104.25(2)$, $\gamma=90^0$, $V=8728(3)$ Å³, число структурных единиц $(\text{EDT-TTF})_6\text{Hg}_4\text{Br}_{12}$ в элементарной ячейке $Z=4$. Кристаллическая структура состоит из чередующихся катионных $(\text{EDT-TTF})_3^{+2}$ и анионных $(\text{Hg}_2\text{Br}_6)^{-2}$ слоев. Направления стопок катион-радикалов $\text{EDT-TTF}^{2/3+}$ в соседних проводящих слоях почти перпендикулярны друг другу ($\parallel [110]$ и $\perp [110]$). Практически плоские, за исключением конечного этилендитио-фрагмента, катион-радикалы EDT в слое упакованы по β -типу упаковки.

2 – моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$, $a=15.879(4)$, $b=35.190(9)$, $c=16.159(4)$ Å, $\alpha=90$, $\beta=97.766(7)$, $\gamma=90^0$, $V=8946(4)$ Å³, число структурных единиц $(\text{EDT-TTF})_{12}[\text{Hg}_4(\text{SCN})_{12}\text{I}_{2.2}]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ в элементарной ячейке $Z=2$. Кристаллическая структура состоит из чередующихся катионных $(\text{EDT-TTF})_3^{+2}$ и анионных $\{[\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}](\text{PhCl})_{0.5}\}^{-2}$ слоев. Проводящие стопки $\text{EDT-TTF}^{\delta+}$ в соседних проводящих слоях параллельны друг другу ($\parallel [101]$).

Электропроводность, измеренная на постоянном токе (σ_{dc}) в проводящей плоскости кристаллов 1 и 2 имеет активационный характер с энергиями активации $E_a = 0.09$ и 0.01 eV, соответственно. Для кристалла 1 при понижении температуры E_a уменьшается до ~ 0.01 eV, для 2 увеличивается до 0.025 eV [24].

1.2.2 Оптические свойства

Информацию об электронных состояниях этих сложных по структуре соединений можно почерпнуть из оптических исследований.

Поляризованные спектры отражения $R(\omega)$ измерялись на Фурье спектрометре Perkin-Elmer 1725X, оборудованном микроскопом с охлаждаемым азотом МСТ детектором, при нормальном падении света на наиболее развитые грани кристаллов ((001) и (010) в кристаллах 1 и 2, соответственно) в области $700\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ в интервале температур $300\text{--}15\text{ K}$. Диаметр светового пучка $100\text{ }\mu\text{m}$, разрешение 4 cm^{-1} , "golden wire" поляризатор (методика более подробно описана в [18]).

Ориентация кристалла 1 в поле световой волны показала, что максимальная анизотропия спектров $R(\omega)$ в области $700\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ наблюдалась в поляризациях, когда электрический вектор E параллелен или перпендикулярен большей диагонали ромбической пластинки. Это означало, что E параллелен направлению стопок в соседних проводящих слоях, т. е. E параллелен векторным направлениям $(a - 3b)$ и $(a + 3b)$. Для кристалла 2 максимальное отражение наблюдалось в поляризации $E // (a + c)$ (параллельно направлению стопок EDT-TTF [57]).

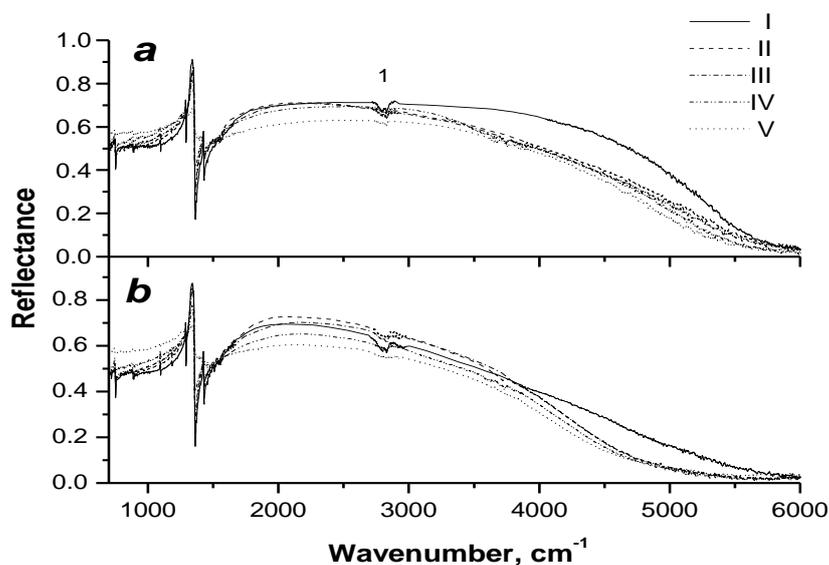


Рис. 1.5 Спектры отражения (*a*, *b*) кристалла $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$ в поляризациях $E // (a-3b)$ (*a*) и $E \perp (a-3b)$ (*b*) при температурах 300 (V) , 200 (IV) , 120 (III) , 80 (II) и 15 K (I) .

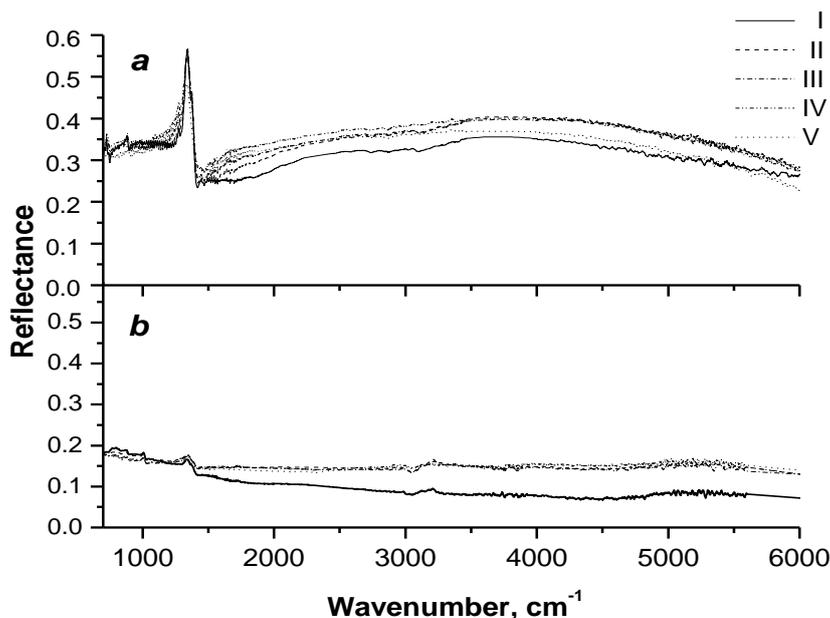


Рис. 1.6 Спектры отражения кристалла $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$ в поляризациях $E//(a+c)$ (a) и $E \perp (a+c)$ (b) при температурах 300 (V), 200 (IV), 120 (III), 80 (I) и 15К (I).

На рис.1.5 представлены спектры отражения $R(\omega)$ кристалла $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$ для наиболее развитой проводящей грани (001) в спектральной области $700\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ при температурах 300, 200, 120, 80 и 15К в поляризациях $E//(a-3b)$ (a) и $E \perp (a-3b)$ (b). В спектрах $R(\omega)$ в обеих поляризациях наблюдается широкая интенсивная полоса с размытым максимумом ($R = 0.6\text{--}0.7$) при $2000\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$, зависящим от поляризации и температуры. Высокочастотный край полосы и следующий за ним глубокий минимум ($R = 0.03\text{--}0.02$) при $5500\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ находятся в области экранированной плазменной частоты системы n «радикальных» [9] дырок. Низкочастотный край полосы имеет интенсивную колебательную структуру, которая по положению в спектре и интенсивности аналогична ранее изученной колебательной структуре в спектрах низкоразмерных проводников на основе симметричных молекул TCNQ, BEDT-TTF и их производных [25], где она обусловлена взаимодействием электронов (дырок) с внутримолекулярными колебаниями (A_g -ВМК). Для кристаллов на основе несимметричной молекулы EDT-TTF электронно-колебательное взаимодействие (ЭКВ) ранее подробно не изучалось.

Наблюдаемая анизотропия спектров $R(\omega)$ кристалла 1 характерна для квазидвумерных соединений, т.к. для двух поляризаций в проводящей плоскости кристалла характер спектров одинаковый, и проявляется лишь некоторое различие в интенсивности имеющихся особенностей. Однако, в дальнейшем кристалл 1 будет рассматриваться как

квазиодномерное соединение, спектры которого являются суперпозицией вкладов двух независимых ортогональных подсистем стопок молекул EDT.

На рис. 1.6 представлены спектры отражения $R(\omega)$ (a , b) кристалла $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$ для наиболее развитой проводящей грани (010) при температурах 300, 200, 120, 80 и 15К в поляризациях $E \parallel (a+c)$ (a) и $E \perp (a+c)$ (b), то есть параллельно и перпендикулярно направлению стопок молекул EDT-TTF. Видно, что анизотропия спектров $R(\omega)$ у кристалла 2 значительна: очень широкая полоса ($R = 0.4-0.3$) наблюдается только в поляризации $E \parallel (a+c)$ и охватывает всю спектральную область. В поляризации $E \perp (a+c)$ отражение имеет низкие значения и мало зависит от частоты ($R = 0.17-0.10$ в указанном интервале). Такая анизотропия спектров указывает на квазиодномерный характер электронной структуры кристаллов 2 в проводящей плоскости, как, например [26].

1.3 Двумерные органические проводники и сверхпроводники на основе молекулы BEDT-TTF

1.3.1 Особенности кристаллической и электронной структуры

Предполагалось, что увеличение размерности электронной системы органических проводников должно было стабилизировать металлическое состояние при низких температурах, поэтому были предприняты усилия для синтеза двумерных систем. Наибольшее количество двумерных проводников и сверхпроводников получено на основе молекулы bis(ethylenedithio)tetratriafulvalene (BEDT-TTF) (рис. 1.7).

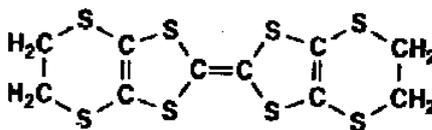


Рис. 1.7 Молекула BEDT-TTF.

Это - плоская молекула с сопряженными связями, которая содержит 8 атомов серы и обладает развитой системой π -электронов. В кристалле молекулы BEDT-TTF притягиваются друг к другу за счет Ван-дер-Ваальсова взаимодействия, образуя проводящий слой. В слое молекулы расположены так, что их длинная ось перпендикулярна (или почти перпендикулярна) плоскости слоя. Обычно в составе кристаллической структуры молекула BEDT-TTF согнута, и только ее центральный фрагмент остается планарным.

Внутри слоев противоионов проводимость отсутствует, они необходимы для создания

дополнительного заряда на молекулах BEDT-TTF. Для этих соединений при комнатной температуре проводимость в плоскости, параллельной проводящему слою, составляет около $100 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, в направлении, перпендикулярном слоям, проводимость на порядок меньше.

В настоящее время получено большое число катион-радикальных солей на основе молекулы BEDT-TTF, свойства которых меняются в широких пределах, от полупроводников до квазидвумерных металлов и сверхпроводников, в зависимости от структуры слоев BEDT-TTF и химической природы анионов [27].

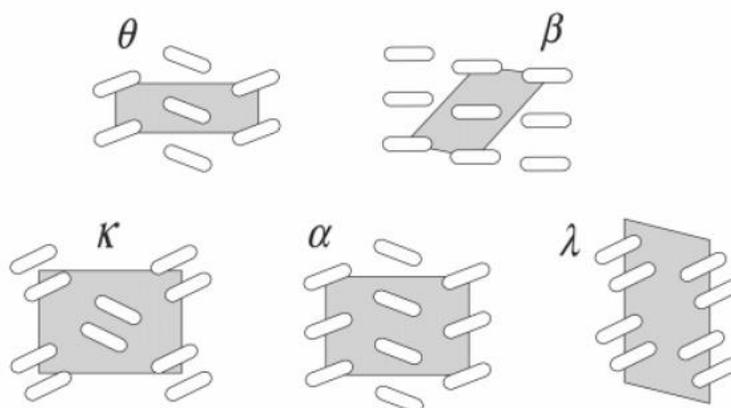


Рис. 1.8 Различные упаковки молекул (BEDT-TTF) внутри проводящего слоя в квазидвумерных структурах.

В проводящих слоях молекулы BEDT-TTF могут образовывать разные структуры: например, в α , β , θ - фазах молекулы объединяются в стопки, в структуре κ -фазы молекулы образуют перпендикулярные друг другу димеры (рис. 1.8).

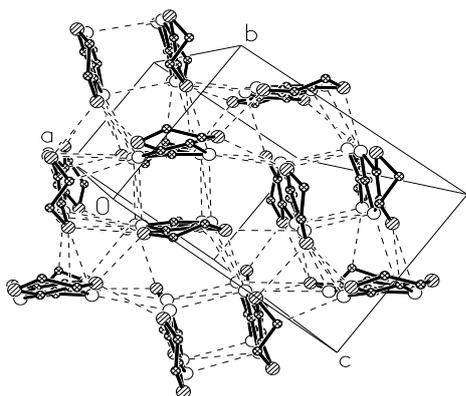


Рис. 1.9. Кристаллическая структура κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{SCN})_2$. Пунктиром короткие S-S расстояния в структуре.

На свойства электронной системы проводящих слоев BEDT-TTF оказывает влияние состав анионного слоя. Например, κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ является сверхпроводником

($T_c=11.8$ K), κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl при нормальном давлении испытывает переход металл-диэлектрик при 50 K, κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl $_{0.5}$ Br $_{0.5}$ - сверхпроводник с $T_c=11.3$ K. Анионный слой создает дополнительный заряд на молекулах BEDT-TTF, забирая электроны (обычно около +0.5 электрона на одну молекулу), и с точки зрения зонной теории зона проводимости заполнена не полностью, чем и вызваны металлические свойства этих солей. Кристаллическая структура солей κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl $_x$ Br $_{1-x}$ изучена в работах [28,29]. Кристаллы относятся к ромбической сингонии, пространственная группа P_{nma} , $Z = 4$. Структура состоит из параллельных плоскости (ac) слоев катион-радикалов BEDT-TTF $^{+0.5}$, чередующихся вдоль оси b со слоями полимерных анионов Cu[N(CN) $_2$]X. Слои катион-радикалов состоят из димеров (BEDT-TTF) $_2^+$, упакованных взаимно перпендикулярно друг другу (k - фаза, рис. 1.9).

1.3.2 Оптические свойства

Как известно, оптические исследования позволяют получить ряд характеристик электронной системы кристаллов, и объяснить природу происходящих в некоторых из них фазовых переходов. Соли на основе BEDT-TTF обладают очень высоким коэффициентом поглощения, поэтому оптимальным методом является спектроскопия отражения. Информацию о проводящей электронной системе позволяют получить исследования в средней ИК области, где лежит плазменный край этих соединений, т.к. концентрация носителей заряда в них порядка 10^{20} - 10^{21} . Исследования в поляризованном свете в направлении главных оптических осей являются более полными и позволяют получить прямые данные о размерности электронной системы.

В работе [30,31] в широком температурном диапазоне были измерены поляризованные спектры отражения в области 650 - 5500 cm^{-1} группы кристаллов κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl $_x$ Br $_{1-x}$ в трех направлениях, соответствующих главным оптическим осям.

В поляризациях, лежащих в проводящей плоскости, спектры имеют типичный для большинства солей на основе BEDT-TTF металлический характер: при низких частотах наблюдается сравнительно высокое отражение, в районе 5000 cm^{-1} виден плазменный край (рис 1.10). В поляризации, перпендикулярной плоскости проводящих слоев, спектр качественно иной: наблюдается низкое отражение, которое слабо меняется с частотой, что типично для диэлектрика. Такие спектры оптического отражения указывают на двумерность электронной системы κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl $_x$ Br $_{1-x}$.

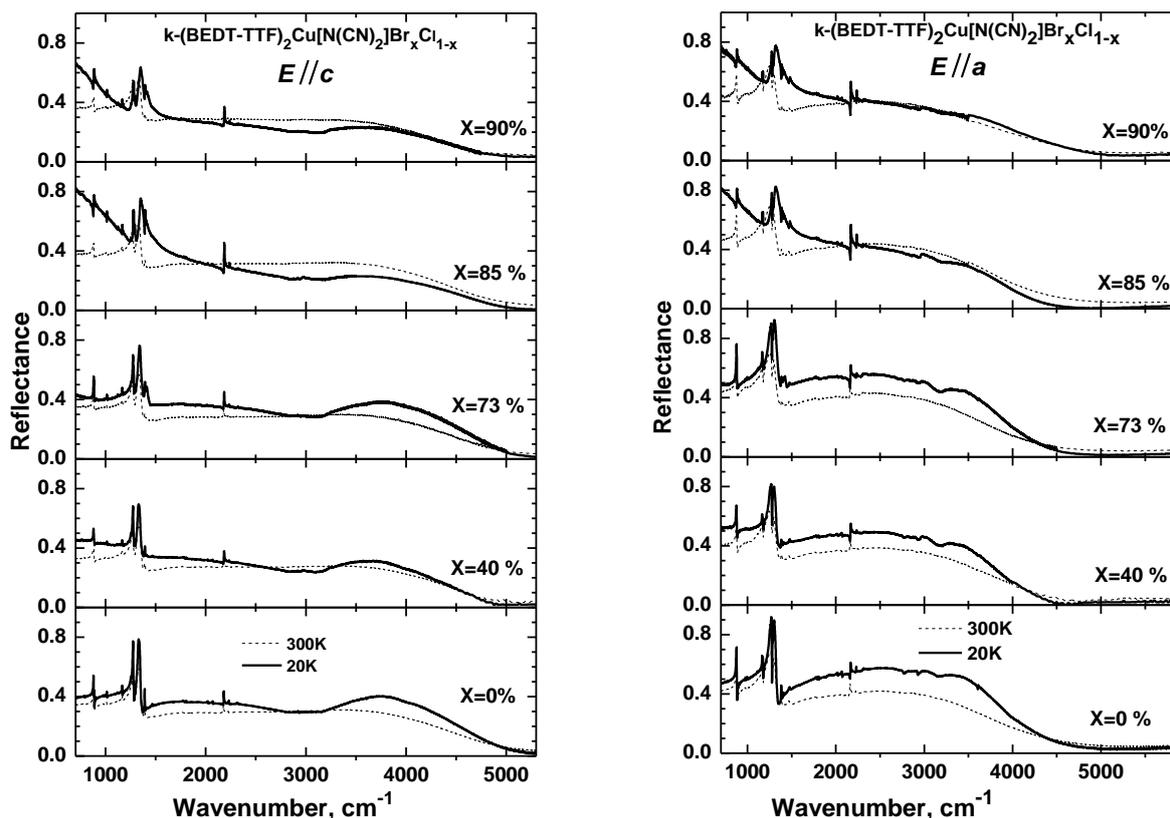


Рис. 1.10. Поляризованные спектры отражения кристаллов $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ для $x=0, 0.4, 0.73, 0.85, 0.90$ при $T = 20, 300$ К.

Значительный интерес к исследуемым молекулярным проводникам вызывают также их необычные электрон-фононные свойства, обусловленные взаимодействием электронной системы с внутримолекулярными колебаниями. Для k -фазы проявление таких взаимодействий было обнаружено в оптических спектрах в работах [15,32] в виде интенсивных особенностей в ИК области, расположенных вблизи частот полностью симметричных внутримолекулярных колебаний (A_g -ВМК) молекулы BEDT-TTF, которые обычно оптически неактивны в ИК спектрах и проявляются вследствие взаимодействия электронных переходов с этими колебаниями (электронно-колебательное взаимодействие, ЭКВ) (EMV coupling). Для соединений $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x}$ на фоне высокого коэффициента отражения ЭКВ наблюдаются в области спектра ниже 1600 cm^{-1} , их частоты близки к частотам полностью симметричных колебаний молекулы BEDT-TTF.

1.4 Используемые в диссертации теоретические модели

1.4.1. Модель Друде

Одной из наиболее часто применяемой моделей при обработке экспериментальных оптических спектров отражения и проводимости является модель Друде. В ее основе описывается поведение свободного электронного газа в одномерной системе, обладающей металлической проводимостью. Модель ранее многократно применялась в работах по органическим проводникам, как например [12]. В диссертации модель использовалась при изучении оптических свойств органических проводников (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈] и k-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x}.

При расчете оптических функций по модели Друде исходим из того, что под воздействием периодического поля световой волны $E = E_0 e^{-i\omega t}$ электрон будет совершать движение, описываемое уравнением:

$$m \ddot{r} + \gamma m \dot{r} = eE \quad (1.1)$$

где m и e его масса и заряд, а γ - коэффициент затухания. Решение этого дифференциального уравнения дает для отклонения электрона от положения равновесия выражение:

$$r = -eE / m(\omega^2 + i\gamma\omega) \quad (1.2)$$

Дополнительный момент, создаваемый одним электроном $p = er$, а вклад в полный дипольный момент единицы объема

$$P = N * p = -Ne^2 E / m \quad (1.3)$$

где N – концентрация электронов. Далее используя соотношение

$$\varepsilon E = \varepsilon_\infty E + 4\pi P$$

получаем для комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - 4\pi Ne^2 / m[\omega^2 + i\gamma\omega] = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.4)$$

Здесь $\omega_p^2 = 4\pi N e^2 / m$ плазменная частота, ε_∞ - диэлектрическая проницаемость остова решетки.

Таким образом, для вещественной ε_1 и мнимой ε_2 частей диэлектрической проницаемости получаем выражение:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (1.5)$$

Изложенные выше представления были развиты Друде для описания поведения электронов в металлах.

Коэффициент отражения вычислялся по формуле

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (1.6)$$

Отметим, что использование формулы Друде для оценки электронных параметров квазиодномерных органических проводников правомерно, поскольку основное различие теоретических друдевских спектров и экспериментальных наблюдается в диапазоне частот ниже плазменного края, а значение плазменной частоты к ним не чувствительно.

Данная модель также применяется при анализе спектров отражения квазидвумерных соединений, у которых наблюдается характерный плазменный край отражения.

1.4.2. Квантовомеханическая одномерная модель электрон-фононного взаимодействия - модель «фазовых фононов»

В работе [7] автором для описания электронно-колебательного взаимодействия в квазиодномерных солях на основе молекулы TCNQ была предложена теория, в дальнейшем получившая название модель «фазовых фононов». Данный теоретический подход рассматривает систему линейных проводящих цепочек из N одинаковых органических молекул. Предполагается, что наличие изолирующего слоя порождает флуктуации электронной плотности и, следовательно, периодический потенциал в проводящем слое. Полосы полносимметричных колебательных мод в ИК-спектрах описываются на основе принципа взаимодействия осцилляций волны зарядовой плотности и внутримолекулярных колебаний.

Гамильтониан такой системы имеет вид:

$$H = \sum_k E_k \Theta(E_e - |E_k|) a_k^+ a_k + V(\rho_{q_0} - \rho_{-q_0}) + \sum_n \sum_q [b_n^+(q) b_n(q) + 1/2] \omega_n(q) + N^{-1/2} \sum_n \sum_q g_n Q_n(q) \rho_{-q} \quad (1.7)$$

k_F, v_F и a_k^+ обозначают, соответственно, волновой вектор электрона проводимости на уровне Ферми, его скорость и оператор рождения. Оператор $\rho_q = \sum_k a_k^+ a_{k+q}$ соответствует рождению флуктуаций электронной плотности с волновым вектором q .

Первые два члена в (1.1) описывают систему из n электронов проводимости на единицу длины с энергией $E_k = (|k| - k_F) v_F$, движущихся в периодическом потенциале V с волновым вектором $q_0 = 2k_F$. Потенциал V связан со статической периодической модуляцией молекулярных орбиталей, обусловленной наличием в кристаллической структуре цепочек донора. Учет только первых двух слагаемых в гамильтониане (1.1) соответствует простейшей модели полупроводника без учета ЭКВ.

Третий член в (1.1) описывает набор G невзаимодействующих фононов. $b_n^+(q)$ и $b_n(q)$ - операторы рождения и уничтожения, $\omega_n(q)$ - частота n -ого фонона.

Полосы полносимметричных колебательных мод в ИК-спектрах обусловлены взаимодействием внутримолекулярных колебаний (набором G фононных мод $n(n = 1, 2, 3, \dots, G)$) с электронами проводимости - четвертый член в (1.1). $Q_n(q) = b_n(q) + b_n^+(-q)$ обозначает безразмерный оператор нормальной моды, связанной с n -м фононом, g_n - константа ЭКВ.

Согласно [9], зависимость комплексной оптической проводимости $\tilde{\sigma}(\omega)$ в модели «фазовых фононов» определяется как:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi i \omega} [f(x) - f(0) - \lambda x^2 f^2(x) D_\phi(x)] \quad (1.8)$$

$$\text{Где } D_\phi^{-1}(\omega) = D_0(\omega)^{-1} + 1 - V/\Delta + \lambda x^2 f(x) \quad D_0(\omega) = -\sum_{n=1}^N \left[\frac{\lambda_n * \omega_n^2}{\lambda (\omega_n^2 - \omega - i\omega\gamma_n)} \right]$$

$$f(x) = \frac{ni + \ln\left(\frac{1-S}{1+S}\right)}{2Sx^2}; \quad S = \sqrt{1-x^{-2}}; \quad x = \frac{\omega}{2\Delta}; \quad f(0) = 1; \quad \lambda_n = \frac{N(0)g_n^2}{\omega_n}$$

Здесь 2Δ - щель в энергетическом спектре электронов; $2V$ – величина энергетической щели в отсутствие ЭКВ ($V < \Delta$); ω_p - плазменная частота; λ_α - безразмерные постоянные ЭКВ, $\lambda = \sum_\alpha \lambda_\alpha$; $N(0)$ - плотность состояний электронов на уровне ферми исходной металлической зоны, ω_α и γ_α - частота и показатель затухания A_g -ВМК; введенный формальный параметр электронного затухания Γ_p преобразует функции $f(\frac{\omega}{2\Delta})$ на $f(\frac{\omega}{2\Delta} + i\frac{\Gamma_p}{2\Delta})$.

Выражения для комплексной диэлектрической проницаемости и коэффициента

$$\text{отражения: } \bar{\varepsilon}_{EMV}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi i \tilde{\sigma}(\omega)}{\omega}; \quad R_{EMV}(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\bar{\varepsilon}_{EMV}(\omega)} - 1}{\sqrt{\bar{\varepsilon}_{EMV}(\omega)} + 1} \right|^2.$$

(1.9)

Таким образом, модель «фазовых фононов» приводит к выражению для коэффициента отражения (1.9), который и будет возможно сравнить с экспериментальными данными.

В диссертационной работе модель [7] применялась для описания спектров оптического отражения кристаллов $(EDT-TTF)_4[Hg_3I_8]_{1-x}$. Выбор модели «фазовых фононов» для описания энергетических параметров и параметров ЭКВ этого соединения обусловлен критериями ее применимости – наличие одномерной металлической проводимости, ярко выраженными вибрационными особенностями в спектрах отражения.

1.4.3 Квантовомеханическая кластерная модель на основе гамильтониана Хаббарда

Первые две теоретические модели хорошо описывают поведение квазисвободных носителей заряда в системе линейных цепочек, однако не применимы в случае локализации заряда на образующих проводящий слой молекулах. Для описания оптических свойств подобных соединений, обладающими диэлектрическими свойствами ($\sigma_{dc}=0$), в работе [8] была предложена квантовомеханическая модель, построенная на основе гамильтониана Хаббарда.

В простейшем варианте этой модели (модель изолированного димера) вводятся два энергетических параметра: U – описывает кулоновское отталкивание двух электронов с противоположными спинами, находящихся на одной и той же молекуле BEDT, и t - интеграл

переноса между соседними молекулами. Но в таком случае не учитывается влияние далекодействующих кулоновских сил. Для описания кулоновского взаимодействия электронов на ближайших соседних молекулах, вводится параметр V . В случае структуры, состоящей из изолированных димеров гамильтониан Хаббарда имеет вид

$$H = t \sum_{i,\sigma} (c_{i+1,\sigma}^+ c_{i,\sigma} + c_{i,\sigma}^+ c_{i+1,\sigma}) + \frac{1}{2} U \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{i-j} n_i n_j \quad (1.10)$$

Здесь c_i - фермиевские операторы рождения и уничтожения электронов на 1-й молекуле с проекцией спина n_i - оператор числа электронов на 1-й молекуле, i, j - индексы суммирования по всем узлам одномерной цепочки. Первый член в (1.10) описывает полосу электронного перехода, второй и третий член описывают соответствующие взаимодействия.

В этой модели выражение для комплексной оптической проводимости имеет вид:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{-i\omega N_l e^2 l^2}{\frac{1}{\tilde{\chi}(\omega)} - \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2 \omega_{\alpha}^2}{\omega_{\alpha}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\alpha}}}, \quad (1.11)$$

где $\tilde{\chi}(\omega)$ - комплексная поляризуемость, вычисляемая из

$$\tilde{\chi}(\omega) = \sum_{\beta=2}^3 |\langle \beta | n_1 - n_3 | 1 \rangle|^2 \frac{2\omega_{\beta 1}}{\omega_{\beta 1}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_e}, \quad (1.12)$$

$\omega_{\beta 1} = E_{\beta} - E_1$, γ_e - феноменологический коэффициент затухания электронного перехода с энергией $\omega_{\beta 1} = E_{\beta} - E_1$, E_1 - энергия основного состояния.

Следует отметить, что во многих соединениях энергетически более выгодным оказывается неравномерное расположение молекул вдоль стопки - димеризация, тримеризация, или более сложная структура, состоящая из ортогональных димеров (k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x}). Рассмотрению таких систем посвящены работы [17,18,32]. В диссертационной работе четвертая глава содержит подробные теоретические формулы для тримеризованных соединений. Случай монокристаллов k -фазы подробно обсуждается в главе 5. В приложении 1 описаны этапы и алгоритмы расчета оптических функций систем, где количество молекул в кластере проводящего слоя больше двух.

Глава 2. Методика измерений и обработки полученных экспериментальных данных

2.1 Методика эксперимента

В связи с тем, что в работе оптические свойства объектов исследовались в широком спектральном диапазоне, $600\text{-}40000\text{ см}^{-1}$, необходимо было применение нескольких спектральных приборов. Для исследования кристаллов малых размеров, с развитой гранью около $1\text{мм}\times 1\text{мм}$ необходимо было использование микроскопной техники. В среднем ИК диапазоне для исследования спектров отражения кристаллов органических проводников на основе молекул EDT-TTF и BEDT-TTF был использован Фурье-спектрометр Perkin-Elmer 1725, оснащенный ИК-микроскопом. При измерениях спектров отражения и поглощения кристаллов в области температур $400\text{-}10\text{К}$ использовался криостат фирмы Oxford. Спектры отражения в области $9000\text{-}40000\text{ см}^{-1}$ ($250\text{-}1100\text{ нм}$) при комнатной температуре были исследованы с помощью микроспектрорефлектометра МФ 153, изготовленного в ГОИ им. С.И. Вавилова.

2.1 Фурье-спектрометр Perkin-Elmer 1725

Спектрометр Perkin-Elmer 1725 имеет рабочую область $400\text{-}7000\text{ см}^{-1}$ максимальное разрешение 2 см^{-1} . Основным элементом Фурье-спектрометра является интерферометр Майкельсона, одно из зеркал которого движется поступательно в направлении нормали к своей поверхности.

Каждой длине волны соответствует определенная интерференционная кривая, получаемая в интерферометре при перемещении подвижного зеркала.

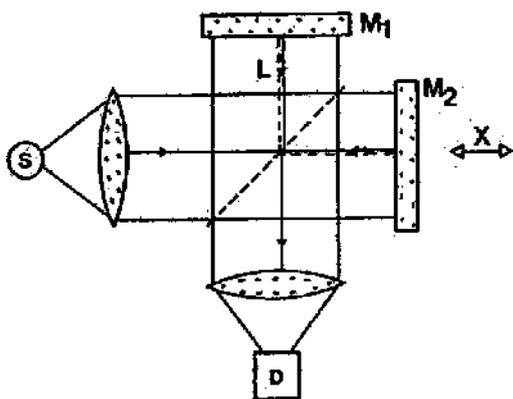


Рис. 2.1: Схема интерферометра Майкельсона

В случае монохроматического источника на приемник попадает поток, изменяющийся по косинусоидальному закону. Период этой функции определяется только длиной волны.

Каждому элементу определенной длины волны отвечает своя косинусоидальная функция с определенной амплитудой. Сигнал, регистрируемый в зависимости от изменения оптической разности хода, и есть интерферограмма. В случае источника с множеством частот интерферограмма представляет собой сумму (суперпозицию) кривых, соответствующих каждой из присутствующих в спектре источника частот.

Регистрируемую интерферограмму $I_g(\delta)$, где δ - оптическая разность хода двух волн, можно представить [68]:

$$I_g(\delta) \approx \int_0^{\infty} B(\nu, \delta) d\nu$$

Тогда основное уравнение Фурье-спектроскопии запишется [68]:

$$B(\nu) = (const) \int \{I_R(\delta) - \frac{1}{2}I_R(0)\cos(2\pi\nu\delta)\}d\delta \quad (2.1)$$

Уравнение (2.1) для данного волнового числа ν утверждает, что если поток $I_R(\delta)$, являющийся функцией оптической разности хода, известен, то после косинусного Фурье-преобразования функции $I_R(\delta) - \frac{1}{2}I_R(0)$ получаем $B(\nu)$ - плотность потока излучения для волнового числа ν . Для того чтобы получить весь спектр, необходимо выполнить подобные вычисления, используя уравнение (2.1), для каждого волнового числа спектрального интервала.

В Фурьеспектрометре Perkin-Elmer 1725 источником излучения является глобар, рабочая область которого $400-7000 \text{ см}^{-1}$ светоделитель KBr/Ge, два детектора DTGS $400-4000 \text{ см}^{-1}$ и МСТ $650-7000 \text{ см}^{-1}$. Полученный на детекторе сигнал проходит усиление и обрабатывается пакетом программ фирмы Perkin-Elmer для Фурье преобразования.

Отметим, что Фурье спектрометр имеет ряд существенных преимуществ над обычными решеточными спектрометрами. С его помощью может быть достигнуто очень высокое спектральное разрешение, поскольку оно зависит только от скорости и длины пробега зеркала в интерферометре. Соответственно, можно использовать круглые апертуры (а не щели) что сильно увеличивает светосилу спектрометра. Возможность измерения сразу всего спектра для всех длин волн увеличивает быстродействие, соответственно, время накопления сигнала, которое позволяет улучшить отношение сигнал/шум. Все эти особенности позволяют использовать ИК-микроскоп, которым оснащен данный спектрометр, и измерять образцы малых размеров.

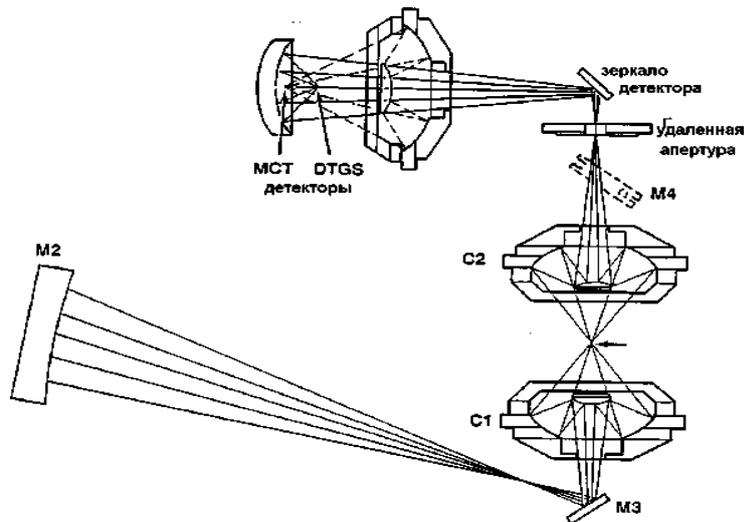


Рис. 2.2. Схема работы ИК-микроскопа в режиме пропускания.

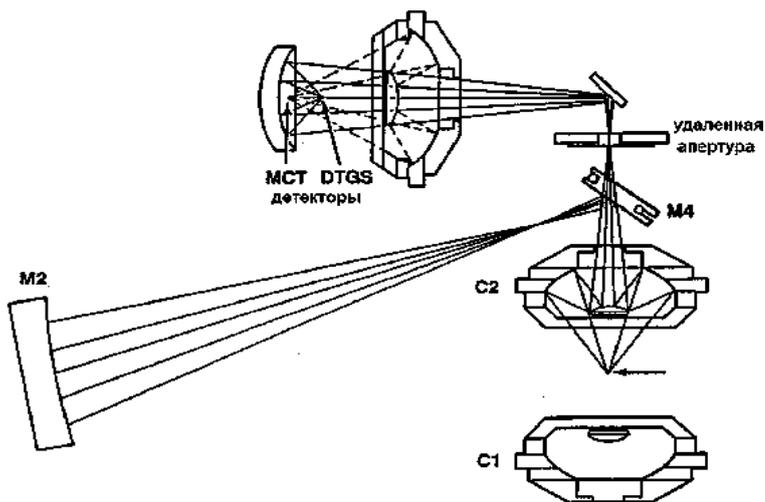


Рис. 2.3. Схема работы ИК-микроскопа в режиме отражения.

С помощью системы зеркал излучение выводится из спектрометра и попадает в микроскоп, схема которого представлена на рис.2.2 и рис. 2.3. При измерении пропускания свет с помощью параболического зеркала M2 направляется на зеркало M3, и далее с помощью объектива Кассегрена фокусируется на образце. Пройдя через образец, луч попадает на следующий объектив Кассегрена, проходит через апертуру, ограничивающую луч, и направляется на детектор.

При измерении отражения от образца, зеркало M2 направляет луч на зеркало M4, и далее фокусируется на образце объективом Кассегрена. Отразившись от образца, свет проходит тот же путь до детектора, что и при измерении пропускания. В обеих схемах образец находится в фокусе ИК-микроскопа. Объектив Кассегрена обеспечивает угол сбора отраженного и проходящего через образец света $\sim 20^\circ$.

Для настройки на нужный участок поверхности образца используется оптический ИК микроскоп. В его окуляре можно наблюдать образец и выбрать оптимальный для измерения участок (рис. 2.3).

При измерениях помощью микроскопа используется охлаждаемый азотом МСТ детектор, спектральная рабочая область которого $650-7000\text{см}^{-1}$. В эксперименте предполагается использование набора апертур, соответствующих диаметру измерительного зонда 0.075, 0.1, 0.25, 0.5 mm. В наших измерениях в основном использовалась апертура 0.1 мм. Для измерений в поляризованном свете применялся поляризатор с нанесенными на него золотыми штрихами, его применение ограничивало измеряемую область до $650-6000\text{см}^{-1}$.

В качестве эталона при измерении спектров отражения использовалось алюминиевое зеркало, отражение которого принималось за 100%. Для улучшения отношения сигнал/шум проводилось накопление сигнала и усреднение его по 200-400 измерениям. Точность измерения коэффициента отражения составляла 3%.

Криостат. Для измерений спектров отражения микрокристаллов области $650-7000\text{ см}^{-1}$ и в интервале температур 300-10К применялся криостат фирмы Oxford рис. 2.4. В нем образец находится в вакууме на пластине из КВг, которая закреплена на хладопроводе. Противоположный конец хладопровода охлаждается непрерывным потоком гелия. Специальная схема термостабилизации, включающая в себя термоконтроллер, автоматическую регулировку подачи гелия и нагреватель, размещенный на хладопроводе, позволяет поддерживать температуру образца с точностью $\sim 0.1\text{К}$.

2.2. Микроспектрорефлектометр МФ-153

МФ-153 - двухканальный микроспектрорефлектометр, основан на принципе устойчивой балансировки каналов в оптической электронной частях прибора, обеспечивающим неизменность его характеристик при смене увеличений, перефокусировке и т.д. [64].

Микроспектрорефлектометр МФ-153 предназначен для измерения спектров зеркального отражения микрообразцов в спектральном диапазоне 240 - 1100 нм.

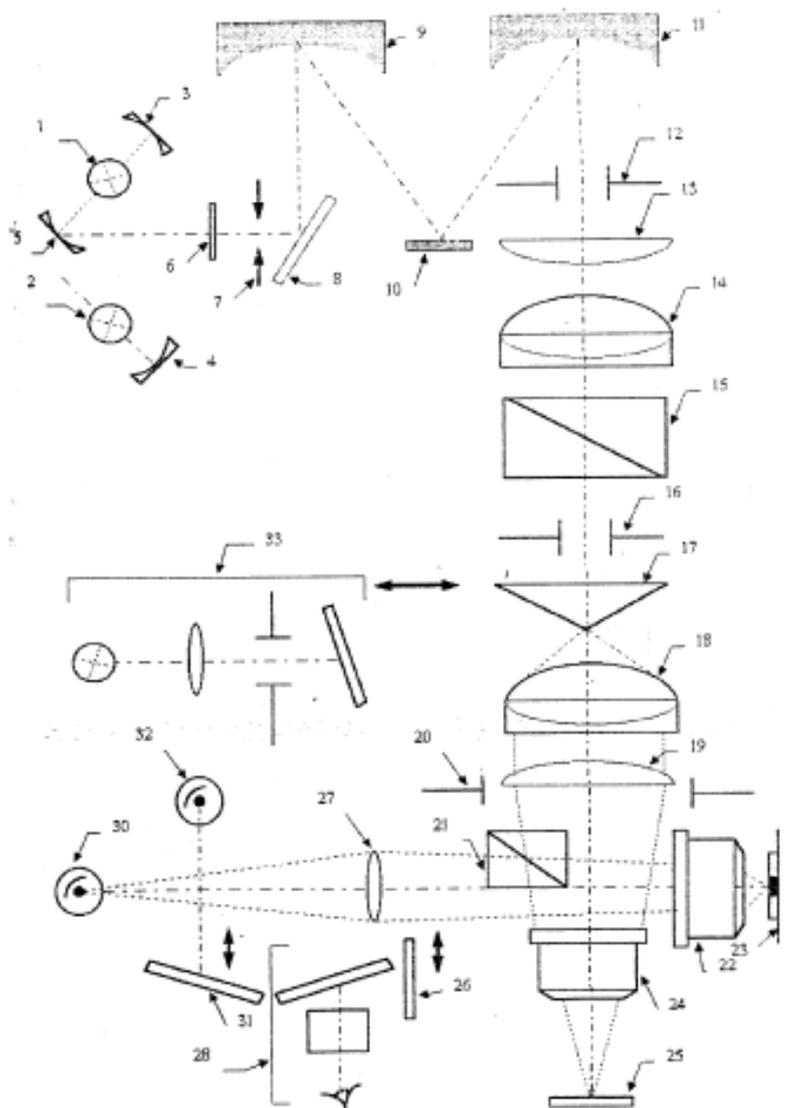


Рис 2.4 Оптическая схема прибора МФ-153.

Оптическая схема прибора, приведенная на рис.2.3, включает сменные осветители, монохроматор, зондообразующую систему, оптический модулятор, систему наблюдения и регистрирующую систему. Источником света служит либо лампа накаливания 1, либо

ксеноновая лампа ДКсШ-150, свет от которой направляется зеркалами 3(4), 5 через барабан светофильтров 6 на входную щель 7 монохроматора. Монохроматор содержит плоскую дифракционную решетку 10 (1200 штрих/мм; 600 штрих/мм) и имеет обратную линейную дисперсию ~ 3.2 нм/мм (~ 6.4 нм/мм). Входная щель 12 выполнена в виде диафрагмы типа “кошачий глаз”. Эта диафрагма с помощью системы линз 14, 18, 19, полупрозрачной призмы 21 и микрообъектива 22 изображается в плоскости исследуемого образца 23 в виде монохроматического светового зонда. Размеры зонда зависят от величины фотометрической диафрагмы 12 и увеличения объектива 22 (~ 25 мкм). Излучение, отразившись от образца, пройдя объектив 22, собирается линзой 27 и фокусируется далее на один из детекторов: 30 ФЭУ-88 (700-1100 нм) или 32 ФЭУ-100 (250-750 нм).

Для реализации двухлучевого принципа измерений служит модулятор 17, выполненный в виде бипризмы, установленной в плоскости, сопряженной со зрачком микрообъектива и совершающей возвратно-поступательное движение перпендикулярно оптической оси и ребру призмы с частотой 30 Гц. При работе такого переключателя монохроматический пучок, несущий изображение фотометрической диафрагмы 12, периодически отклоняется в разные стороны от оси и в результате образуется измерительный канал и канал сравнения. В опорном канале прибора расположен микрообъектив 24 (идентичный микрообъективу 22), в фокусе которого находится эталон. В качестве эталона в зависимости от интенсивности измерительного сигнала используются: алюминиевое зеркало, карбид кремния SiC или кварцевая пластинка.

Наблюдение образца осуществляется с помощью бинокулярной насадки 28 при включенном в ход лучей зеркале 29 и системы дополнительного осветителя 33.

Электрический сигнал на выходе приемника (ФЭУ) представляет собой последовательность импульсов от образца и от эталона. Эти импульсы усиливаются усилителем переменного тока и поступают в схему фиксации нулевого уровня. Далее возможно разделение импульсов по отдельным электрическим каналам, которое выполняется синхронным переключателем. После разделения и сглаживания на фильтрах оба сигнала приобретают вид аналоговых постоянных напряжения, которые поступают на схему деления, работающую по принципу электрической компенсации. Уровень сигнала сравнения должен поддерживаться в пределах, обеспечивающих нормальную схему деления. Для этого введен блок автоматической регулировки усилителя ФЭУ, который управляет сигналом сравнения и снимает с оператора заботу о выборе электрического режима записи. Результирующий спектр, пропорциональный отношению измерительного сигнала к сигналу сравнения, выводится персональный компьютер.

2.3 Методы обработки экспериментальных данных

Большинство экспериментальных спектров отражения различных групп кристаллов, исследуемых в диссертационной работе, были получены на 2-х спектральных приборах, перечисленных выше. Каждый из этих приборов имеет свои характерные области измерения, на границах которых шумы прибора значительно сильнее, чем в центре диапазона измерений. Поскольку шумы прибора в измеряемом диапазоне имеют свою характерную зависимость от частоты, это необходимо учитывать при сглаживании полученных спектров отражения.

2.3.1 Методика сглаживания спектров

В оптических исследованиях групп кристаллов, таких как ВЕДТ-ТТФ, результатом работы стала серия из более 200 спектров оптического отражения со схожими областями зашумленности. Было решено применить автоматическое сглаживание полученных экспериментальных спектров отражения. Для удобства было написано приложение с графическим интерфейсом (использовался пакет Borland Builder C++). Программе задавались области и соответствующие параметры сглаживания спектров, указывался сам исходный экспериментальный спектр, после расчета в графическом окне отображались две кривые (исходная и сглаженная). Поскольку в полученных экспериментальных спектрах интерференции не наблюдалось, и интервал между соседними точками был одинаков во всей области измерения, применялся простой метод сглаживания «moving average».

$$y_{k \text{ smoothed}} = \sum_{i=-n}^{i=n} y_{k+i} / (2n + 1) \quad (2.2)$$

Параметр n варьировался для различных областей спектров, например для диапазона частот $4500\text{-}6000 \text{ cm}^{-1}$ $n=30$, а в областях $800\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ (область сильного электронно-колебательного взаимодействия) этот параметр брался $n=5$.

Каждый полученный сглаженный спектр оптического отражения в дальнейшем проверялся визуально, после чего производилась его экстраполяция в области низких и высоких частот.

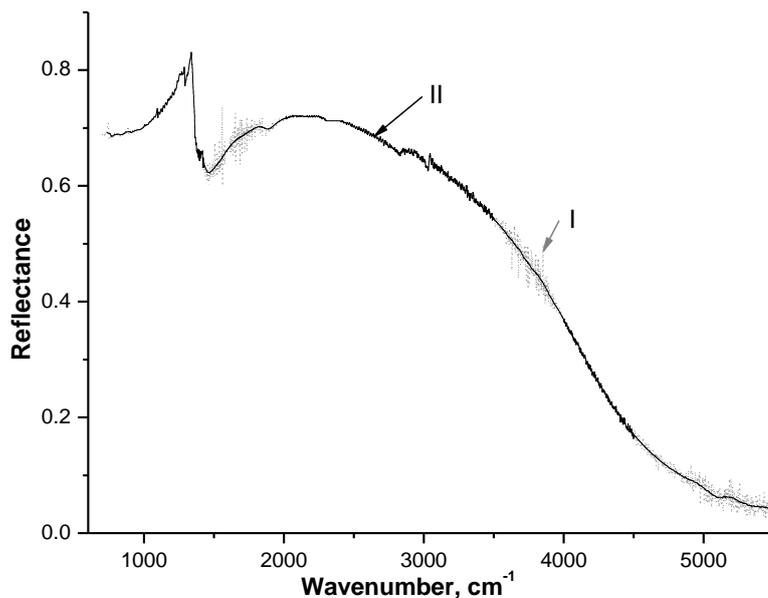


Рис 2.5 Результат сглаживания спектров оптического отражения для $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ в диапазоне $700\text{--}5500\text{ cm}^{-1}$ в поляризации $\mathbf{E} // \mathbf{a}$. I – экспериментальный спектр, II – полученный с помощью программы сглаженный спектр.

2.3.2. Экстраполяция спектральных данных

Несмотря на то, что в программный модуль была заложена возможность автоматически экстраполировать уже сглаженные оптические спектры отражения, эта процедура производилась в область низких частот вручную. В зависимости от свойств изучаемого соединения (металл или диэлектрик), закон экстраполяции в область низких частот был различен. Критерием, определяющим свойства изучаемого вещества, являлась проводимость на постоянном токе, уже известная и промеренная для трех главных оптических осей кристалла.

В случае, когда вещество являлось диэлектриком, экстраполяция оптического отражения в область низких частот выполнялась по закону $R=\text{const}$, причем определяющая константа вычислялась как усредненная величина первых 30-ти точек сглаженного спектра (область $650\text{--}680\text{ cm}^{-1}$). Шаг экстраполяции составил 20 cm^{-1} .

Для кристаллов, обладающих не нулевой проводимостью на постоянном токе, закон иной экстраполяции оптического отражения в область низких частот составил:

$$R=I-A\omega^{1/n} \quad (2.3)$$

Мы старались подобрать коэффициент n таким образом, чтобы вычисленная оптическая проводимость по дисперсионным соотношения Крамерса-Кронига в области близкой к

нулевой частоте ($20\text{-}50\text{ см}^{-1}$) была сравнима с измеренной на постоянном токе. Условие для вычисления величины A - это совпадение экспериментального отражения в начале диапазона измерения прибора (670 см^{-1}) и полученного по 2.3.

Экстраполяция отражения в высокочастотную спектральную область выполнялась поэтапно в 3-х различных диапазонах частот. Область $9000\text{-}40000\text{ см}^{-1}$ заполнялась значениями отражения, полученными на микроспектрорефлектометре МФ 153. Область выше 40000 см^{-1} имела значения: $R(\omega) \sim (\omega_0/\omega)^\alpha$, $\alpha=2$ для $\omega < 2 \times 10^6\text{ см}^{-1}$ и $\alpha=4$ для $\omega > 2 \times 10^6\text{ см}^{-1}$.

Полученный сглаживанием и экстраполяцией полный спектр оптического отражения позволял вычислить из соотношений Крамерса-Кронига спектральную зависимость оптической проводимости во всем диапазоне частот.

2.4 Дисперсионный анализ по соотношениям Крамерса-Кронига

Дисперсионные соотношения Крамерса-Кронига могут быть сформулированы для большого числа физических систем, удовлетворяющих принципу причинности, для которых комплексная функция описывает линейный отклик системы на внешнее воздействие. Примером такой функции является комплексный коэффициент отражения

$$\hat{r}(\omega) = \sqrt{R}e^{i\theta} \quad (2.4)$$

где R – амплитуда волны, θ - фаза отраженной волны.

Соотношения Крамерса-Кронига позволяют определить зависимость $\theta(\omega)$, если известна из эксперимента зависимость $R(\omega)$ во всем интервале частот (и обратно). Так, для фазы отраженной волны имеем :

$$\theta(\omega_0) = \frac{\omega_0}{\pi} \int_0^{\omega} \frac{\ln R(\omega)}{\omega_0^2 - \omega^2} d\omega \quad (2.5)$$

где ω_0 -частота, в которой вычисляется фаза. Для нахождения остальных оптических

функций:

$$\begin{aligned} k &= \frac{2R \cdot \sin \theta}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta} \\ n &= \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta} \end{aligned} \quad (2.6)$$

По известным показателям преломления n и поглощения k можно определить вещественную ε_1 и мнимую ε_2 части диэлектрической проницаемости, коэффициент

поглощения α и вещественную часть оптической проводимости σ_1 :

$$\varepsilon_1 = n^2 + k^2 \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (2.8)$$

$$\sigma = \omega\varepsilon_2 = 2\omega nk \quad (2.9)$$

Алгоритм 2.4-2.8 был заложен в программный модуль, результаты расчета оптической проводимости отображались в виде графика. Графический интерфейс программы позволял узнать точную величину полученной оптической проводимости в области частот, близких к нулю, что давало возможность наиболее правильно подобрать коэффициент n в 2.3 . Снова проводилась экстраполяция в область низких частот и так до получения наиболее гладкой кривой оптического отражения.

Следует отметить, что обработка одного исходного спектра отражения с помощью программы занимала значительно меньше времени и была наиболее точной по отношению к тем же процедурам, выполняемым , например, с помощью пакета Origin.

Глава 3. Оптические исследования анизотропии π -электронной проводящей системы в кристаллах органического сверхпроводника $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ и проводника $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$

3.1. Введение

Синтез и изучение органических проводников на основе несимметричной донорной молекулы ethylenedithiotetrathiafulvalene (EDT-TTF) [5,33] (рис.3.1), 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/Св) 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/0.3 kbar, $(\text{EDT-TTF})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ – испытывает переход М/Д при температуре $T < 35$ К [5,6].

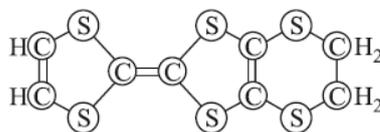


Рис.3.1 Структурная формула молекулы ethylenedithiotetrathiafulvalene (EDT-TTF)

Известно, что важную информацию о свойствах основного состояния электронной системы в твердом теле дают оптические исследования [34]. Для органических проводников спектральные оптические исследования электронной структуры представлены в целом ряде работ (например [10–11]), в которых обнаружены и изучаются основные особенности проводящей π -электронной системы в этих соединениях: высокая анизотропия одномерного или двумерного характера, взаимодействие ее с внутримолекулярными колебаниями, сильные кулоновские корреляции.

В главе проведены оптические исследования органических проводников $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ ($x=0$, $x=0.027-0.019$) в спектральной области $700-6000$ cm^{-1} ($0.087-0.74$ eV) при $T=10-300$ К с использованием микроскопной техники. Измерены поляризованные спектры отражения микрокристаллов и проведен их количественный анализ в рамках простых дисперсионных моделей Друде и Друде-Лоренца, а также теоретической модели «фазовых фононов» [7], учитывающей взаимодействие свободных электронов с внутримолекулярными колебаниями (ВМК).

3.2 Структура соединения

Кристаллы $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ были получены по методике, описанной в работе [6]. Кристаллы имели гексагональную форму и представляли собой вытянутые шестиугольные пластинки, размером ~ 0.4 mm. Кристаллы с переходами (М/Св) и (М/Д) получались в одном синтезе. Для их предварительного разделения на ряде кристаллов были измерены температурная зависимость электрического сопротивления и величина отражения в ИК области ($2000\text{--}3000$ cm^{-1}) при комнатной температуре и было показано, что кристаллы с переходами металл-сверхпроводник имеют большее отражение ($R \geq 0.5$), чем кристаллы с переходом металл-диэлектрик ($R \leq 0.4$). Позднее их состав был установлен рентгеноструктурным анализом [6].

Согласно работе [5], кристаллическая структура кристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ сформирована из проводящих слоев EDT-TTF и изолирующих слоев, образованных цепочками Hg_3I_8 . На рис.3.2 (А) приведена упаковка катион-радикалов в стопках; на рис.3.2 (В) - упаковка катион-радикалов в проводящем слое, пунктиром выделена элементарная ячейка; на рис. 3.2 (С) – вид кристаллической структуры вдоль оси *a*.

В соединениях (М-Д) цепочки (указаны более темным на рис.3.2 (С)) полностью упорядочены, а в соединениях (М-СП) цепочки содержат дефекты [6]. Параметры структуры проводящего слоя мало отличаются для различных *x*.

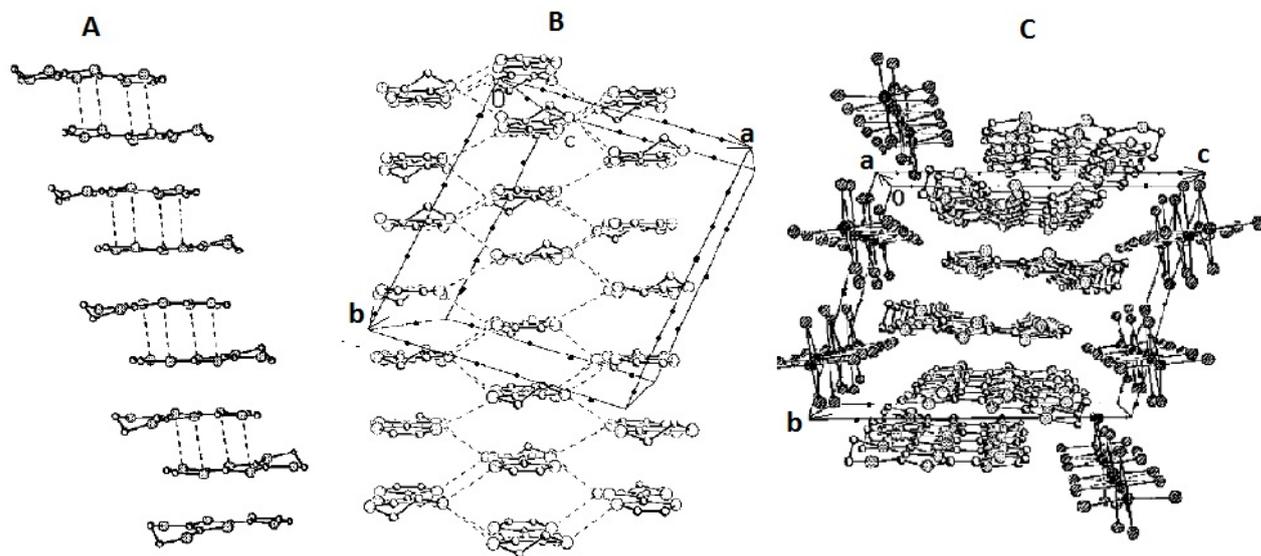


Рис 3.2 Кристаллическая структура $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$: (А) - упаковка катион-радикалов в стопках, (В) - упаковка катион-радикалов в проводящем слое и элементарная ячейка, (С) – вид кристаллической структуры вдоль оси *a*. Штриховые линии на (А), (В) – короткие расстояния между атомами серы соседних молекул EDT-TTF, на (С) тонкой сплошной линией выделена элементарная ячейка.

Структура проводящего слоя $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ имеет следующие особенности:

1. Катион-радикалы в плоскости (ab) образуют непрерывные стопки вдоль направления $(2b + a)$. В стопках катион-радикалы упакованы парами со 180° градусным разворотом и расстояниями между атомами серы S внутри пары ($3.63\text{--}3.69 \text{ \AA}$). Между парами расстояния S-S несколько больше (3.70 \AA) (рис.3.2 (A)).

2. Вдоль направления (a) катион-радикалы EDT-TTF образуют ступенчатые цепочки, и имеется большое число боковых S-S-расстояний ($3.37\text{--}3.43 \text{ \AA}$) (рис.3.2 (B)).

Поскольку эти короткие S-S-расстояния вдоль направления (a) существенно меньше, чем вдоль направления $(2b + a)$, то переход электронов в проводящем слое (ab) предпочтителен в направлении вдоль a , и именно в поляризации $(E//a)$ наблюдалось максимальное отражение. Напротив, переход электронов в направлении вдоль стопок может быть затруднен, что предполагает высокую анизотропию π -электронной проводящей системы в плоскости (ab) . И действительно, в этих соединениях была обнаружена большая анизотропия электропроводности на постоянном токе при комнатной температуре. Так, у кристалла $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ отношение электропроводности $(\sigma_{//dc} / \sigma_{\perp dc}) \approx 750$, а величина $\sigma_{//dc} = 15 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [5].

Основные параметры кристаллической структуры сверхпроводящих кристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$, определенные при 90 К, уже приводились в главе 1, и они следующие: триклинная сингония, пр. гр. $P1$, $a=12.75$, $b=14.07$, $c=18.12 \text{ \AA}$, $\alpha=105.83$, $\beta=92.57$, $\gamma=97.32^\circ$, $V=3092 \text{ \AA}^3$, число структурных единиц $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ в элементарной ячейке $Z=2$. Различие указанных параметров для всех кристаллов не превышает 0.1%. В диссертационной работе исследованы кристаллы, имеющие максимальное отражение ($R \geq 0.5$) в ИК области.

Основные параметры кристаллической структуры $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$, определенные при температуре 90 К: триклинная сингония, пр. гр. $P1$, $a=12.77$, $b=14.08$, $c=18.12 \text{ \AA}$, $\alpha=105.79$, $\beta=92.56$, $\gamma=97.39^\circ$, $V=3097 \text{ \AA}^3$, 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%.

3.3 Результаты измерений.

Методика измерения спектров отражения $R(\omega)$ микрокристаллов в спектральной области $700\text{--}6000 \text{ cm}^{-1}$ (разрешение 4 cm^{-1}) приведена в работах [32]. Ориентация кристаллов в поле световой волны показала, что максимальная анизотропия спектров $R(\omega)$ в области $700\text{--}6000 \text{ cm}^{-1}$ наблюдалась в поляризациях, когда электрический вектор E направлен вдоль $E//a$ (E_{max}) или поперек $E \perp a$ (E_{min}) продольного направления в кристалле.

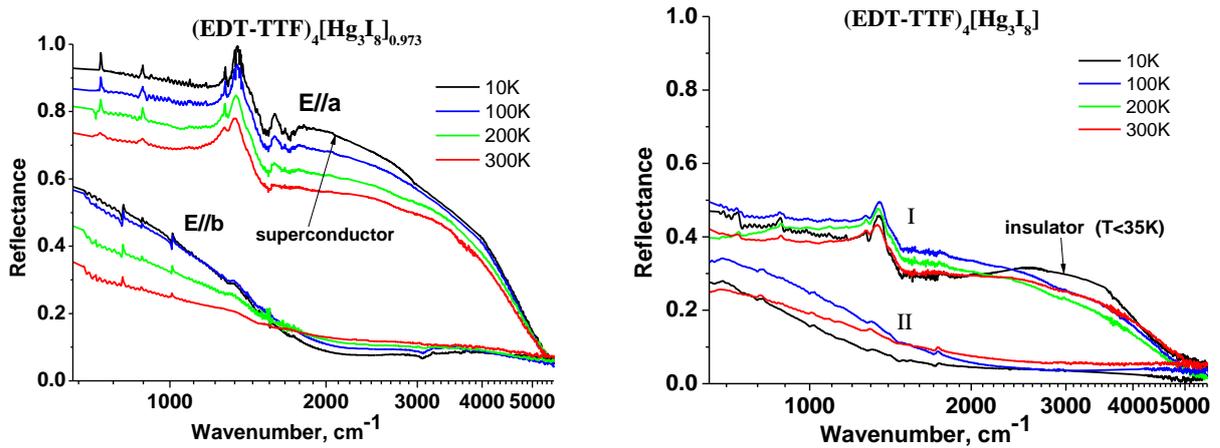


Рис. 3.3. Экспериментальные спектры отражения $R(\omega)$ кристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ ($x=0.027$ слева и $x=0$ справа) в диапазоне $700\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ в поляризациях $E // a$ (I) и $E \perp a$ (II) при $T = 10, 100, 200$ и 300K .

На рис. 3.3 представлены спектры отражения $R(\omega)$ микрокристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ в поляризациях $E // a$ (E_{max}) и $E \perp a$ (E_{min}) при температурах $10\text{--}300\text{K}$. Видно, что в поляризации $E//a$ 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 cm^{-1} у кристаллов с $x=0$ и $R = 0.02$ при 6000 cm^{-1} для $x=0.27$. Этот край находится в области экранированной плазменной частоты системы свободных π -электронов: $n = 1.3 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$, $\omega_p = (4\pi n e^2 / m \varepsilon_\infty)^{1/2} = 6350\text{ cm}^{-1}$ для $m = m_0$ (масса свободного электрона) и $\varepsilon_\infty = 3$, т. е. спектры определяются системой квазисвободных π -электронов и являются ее характеристикой. При уменьшении частоты ниже 3000 cm^{-1} наблюдается постепенный рост отражения, характерный для металлов, так что при 700 cm^{-1} $R = 0.48\text{--}0.40$ для $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ и $R = 0.9\text{--}0.75$ для $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$.

Из рис. 3.3 также видно, что характер температурных изменений спектров $R(\omega)$ $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ существенно различается для областей температур $300\text{--}25\text{K}$ и $T < 25\text{K}$ (рис. 3.2 справа). В области $300\text{--}100\text{K}$ высокочастотный плазменный край с $R_{\text{min}} = 0.01$, выраженный наиболее отчетливо при 300K , 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 250K 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 cm^{-1}) через размытый плазменный край до значений $R = 0.47$ при 700 cm^{-1} , что характеризует

сильно демпфированную электронную систему. В области 10–25К (рис. 3.3, *b*) температурные изменения спектров $R(\omega)$ имеют другой характер. При уменьшении T до 15К 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 10К приводит к появлению широкого максимума в области 2500–3500 cm^{-1} , интенсивность которого увеличивается при уменьшении температуры ($R_{\text{max}} = 0.27$ и 0.32 при 15 и 9К соответственно). Наблюдаемые изменения указывают на возникновение энергетического зазора (или псевдозазора в спектре электронных состояний в области 1500–2500 cm^{-1} (0.20–0.31 eV) - области с пониженной плотностью состояний).

В низкочастотной области (1900–700 cm^{-1}) при всех температурах наблюдается вибрационная структура: интенсивная широкая полоса на частоте 1330 cm^{-1} и слабые полосы на частотах 1284, 1171, 885, 740 cm^{-1} , связанные с внутримолекулярными колебаниями EDT–TTF. Наиболее интенсивная особенность обусловлена взаимодействием электронной системы с внутримолекулярными колебаниями C=C-связей этой молекулы. Особенности вибрационной структуры, в том числе наиболее интенсивной полосы 1330 cm^{-1} , при уменьшении температуры не испытывают существенных изменений, они лишь немного обостряются.

В поляризации $E \perp a$ спектры отражения (EDT–TTF)₄[Hg₃I₈] качественно отличаются от спектров в $E // a$. При $T = 250$ и 100К в интервале 6000–2000 cm^{-1} R имеет низкие значения (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 100К 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 1330 cm^{-1} , проявляется в этой поляризации на фоне шума как едва заметные очень слабые полосы при 1310, 1020 и 800 cm^{-1} .

Для (EDT–TTF)₄[Hg₃I₈]_{0.973} спектры в поляризации $E \perp a$ (E_{min}) так же имеют качественно другой вид. При $T = 280$ К R имеет низкие значения (~ 0.1) и в интервале 2000 – 6000 cm^{-1} слабо зависит от частоты. При более низких частотах отражение медленно увеличивается и при 700 cm^{-1} $R=0.3$. При уменьшении температуры R в этом интервале остается приблизительно постоянным (0.06 - 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}

3.4. Обсуждение результатов

Наблюдаемый характер спектров как для соединения с $x=0$, так и для $x=0.027$, и их изменение с температурой определяются особенностями упаковки катион-радикалов $[\text{EDT-TTF}]^{0.5+}$ в проводящих слоях (рис. 3.1.) 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 π -электронов в этом направлении, которая определяет широкую металлоподобную полосу электронного отражения в спектрах в поляризации $E//a$.

Для $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ при $T=10-100\text{K}$, а для $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ при $T=25-100\text{K}$ спектры $R(\omega)$ наиболее близки к друдевской металлической зависимости. Заметное отступление от близкой к друдевской зависимости при 300K (плоский участок при 2230–1590 cm^{-1}) указывает на влияние анионного слоя. В анионном слое группы $[\text{Hg}_2\text{J}_6]_{2-}$ чередуются с нейтральными молекулами HgJ_2 и образуют непрерывные цепочки вдоль оси a , что создает периодический потенциал вдоль проводящих цепочек катион-радикалов $[\text{EDT-TTF}]^{0.5+}$ в проводящем слое и может приводить к образованию некоторого энергетического псевдозазора в исходном металлическом спектре. Для кристаллов, имеющих переход металл-диэлектрик $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$, уменьшение отражения при $T=20\text{K}$ с последующим образованием максимума в спектрах при 2500 cm^{-1} при 15K и увеличением его интенсивности при $T=9\text{K}$ указывает на увеличение влияния анионного слоя, которое приводит к росту флуктуаций электронной плотности и образованию зазора в энергетическом спектре электронов проводящих слоев катион-радикалов $[\text{EDT-TTF}]^{0.5+}$ кристалла.

3.4.1 Анализ экспериментальных спектров в рамках простой модели свободных электронов Друде

Для получения предварительной характеристики исходной π -электронной проводящей системы в кристаллах (зоны проводимости) и ее анизотропии был проведен анализ экспериментальных спектров для обеих поляризации в рамках простой модели свободных электронов Друде :

$$\bar{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_e)} \quad (\text{где } \varepsilon_{\infty} - \text{диэлектрическая проницаемость остова решетки, } \omega_p -$$

неэкранированная плазменная частота, Γ_e – феноменологический коэффициент затухания.)

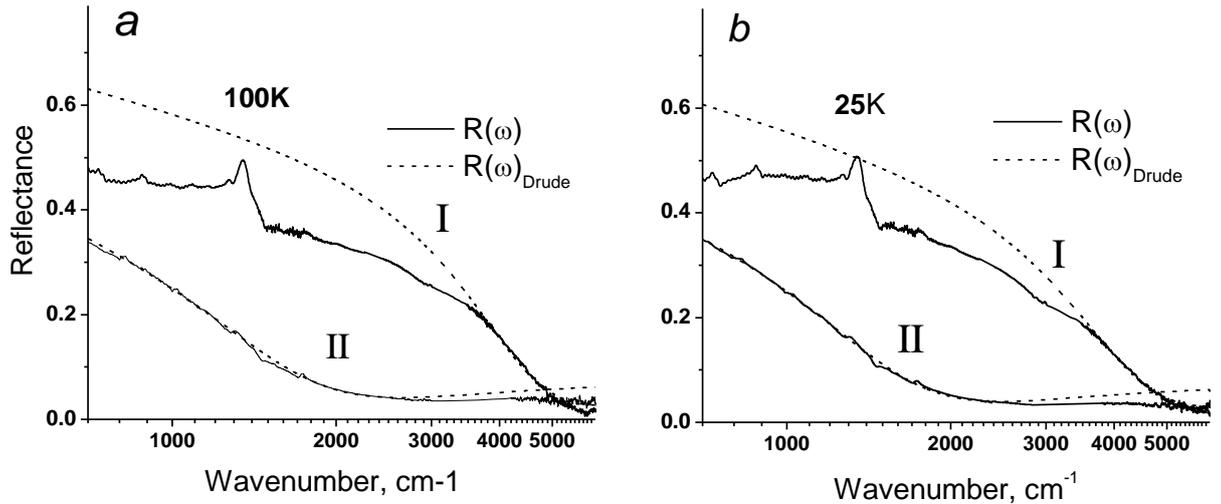


Рис. 3.4. Анализ экспериментальных спектров отражения $R(\omega)$ кристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ на основе модели Друде ($R(\omega)_D$) при $T=25\text{K}$ и 100K .

Расчет теоретических спектров $R(\omega)_{\text{Drude}}$, наиболее близких к экспериментальным спектрам $R(\omega)$ проводился методом наименьших квадратов. Для примера на рис.3.4 *a,b* приведены подгоночные расчетные спектры $R(\omega)_D$ для $T = 100$ и 25K .

Таблица 3.1. Друдевские параметры спектров ($R(\omega)_D$) кристалла $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$

T,	$E \parallel a$			$E \perp a$		
	ϵ_∞	ω_p, eV	Γ, eV	ϵ_∞	ω_p, eV	Γ, eV
35	3.0	0.96	0.37	3.0	0.37	0.20
100	3.0	0.98	0.34	3.0	0.39	0.22

В табл. 3.1 указаны полученные расчетом значения ω_p , Γ_e (для $\epsilon_\infty = 3$). Видно, что при указанных температурах ω_p и Γ_e , т. е. π -электронная проводящая система является сильно демпфированной. При более низких частотах ($\omega \leq 3500 \text{ cm}^{-1}$) расчетная зависимость $R(\omega)_D$ с указанными параметрами значительно отклоняется от экспериментального спектра $R(\omega)$ ($R(\omega)_{\text{Drude}} > R(\omega)$). По приведенным в табл. 3.1 значениям ϵ_∞ , ω_p и Γ_e мы оценили параметры исходной π -электронной металлической зоны: эффективную массу носителей заряда m (согласно формуле $\omega_p = 4\pi n e^2 / m^*$) и ширину зоны $W = 4t = 2\hbar / a^2 m^*$ (в простом приближении

сильной связи [35]), где t - интеграл переноса электронов между молекулярными π -орбиталями соседних молекул, а также их анизотропию (табл. 3.2).

Таблица 3.2 . Параметры исходной π -электронной металлической зоны в кристалле (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]

T, K	$(E \parallel a)$		$(E \perp a)$	
	$m^* = m/m_0$	W, eV	$m^* = m/m_0$	W, eV
35	1.95	0.67	13.2	0.084
100	1.85	0.71	12	0.08

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. 3.2). Как было отмечено выше (раздел 1.2.2), в стопках катион-радикалы упакованы парами [EDT-TTF]⁺² с укороченными (по сравнению с ван-дер-ваальсовыми) $S..S$ расстояниями внутри пары (3.63–3.69_Å), а между парами $S..S$ расстояния составляют 3.70Å. Эти расстояния существенно превышают расстояния в ступенчатых цепочках, идущих в направлении a (3.37–3.43_Å). Как отмечалось в 3.2, переход электронов в проводящем слое ab предпочтителен в направлении вдоль a , именно в этом направлении ($E \parallel a$) наблюдалось максимальное отражение. Напротив, переход электронов в направлении вдоль стопок (для $E \perp a$) может быть затруднен, что приводит к высокой анизотропии π -электронной проводящей системы в плоскости ab : $W_{\parallel a}$ шире $W_{\perp a}$ в 8–9 раз (см. табл. 3.2). При этом вдоль оси a образуется квазиодномерная наполовину заполненная металлическая зона, в которой металлическое состояние является неустойчивым [4]. На этом основании можно полагать, что наблюдаемый нами переход в спектрах отражения кристаллов (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈] подобен Пайерлсовскому диэлектрическому переходу, который происходит в системе π -электронов, связанных (спаренных) с внутримолекулярными колебаниями.

Аналогичные расчеты в рамках простой модели Друде были проделаны для кристаллов (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{0.973}. На рис. 3.5 представлены спектры отражения $R(\omega)$ и $R(\omega)_D$ сверхпроводящего кристалла (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x} в диапазоне 700–6000 cm^{-1} (0.087–0.74 eV) в поляризациях: $E \parallel a$ (E_{\max}) и $E \perp a$ (E_{\min}) при $T = 10\text{--}280$ К.

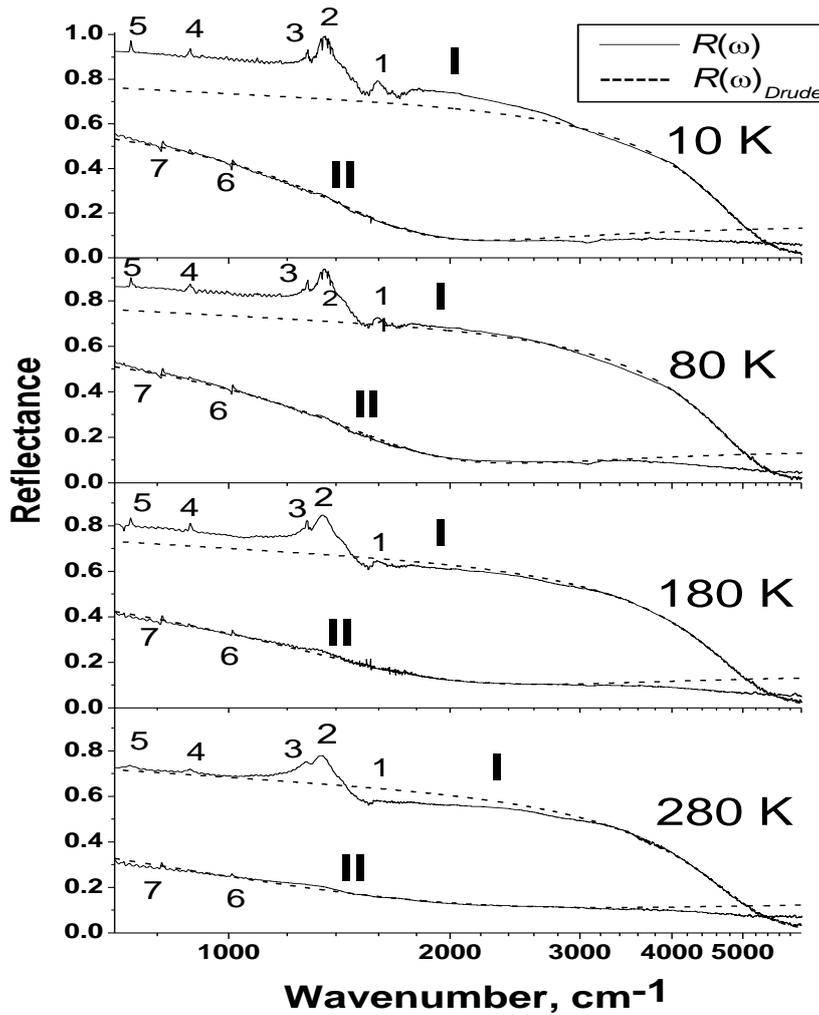


Рис. 3.5. Экспериментальные ($R(\omega)$) и рассчитанные по формуле Друде ($R(\omega)_{\text{Drude}}$) спектры отражения $R(\omega)$ кристалла $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ в диапазоне $700\text{-}6000\text{ cm}^{-1}$ в поляризациях: $E \parallel a$ (I) и $E \perp a$ (II) при температурах 280, 180, 80 и 10 К (цифрами 1 -7 отмечены особенности вибрационной структуры).

Полученные методом наименьших квадратов параметры модели Друде приведены в таблице 3.3.

T, K	$E \parallel a$					$E \perp a$				
	ϵ_∞	$\omega_p, \text{ eV}$	$\Gamma, \text{ eV}$	$m^* = m/m_0$	$W, \text{ eV}$	ϵ_∞	$\omega_p, \text{ eV}$	$\Gamma, \text{ eV}$	$m^* = m/m_0$	$W, \text{ eV}$
10	3.2	1.15	0.20	1.36	0.96	5.0	0.48	0.14	7.69	0.15
80	3.2	1.14	0.20	1.38	0.96	5.0	0.51	0.17	6.78	0.17
18	2.8	1.08	0.23	1.53	0.88	5.0	0.52	0.25	6.52	0.17

28	2.8	1.08	0.25	1.54	0.84	4.7	0.55	0.42	6.53	0.17
0										

Таблица 3.3. Друдевские параметры спектров ($R(\omega)_{\text{Drude}}$) кристалла $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ и параметры исходной π -электронной металлической зоны: эффективная масса носителей заряда m^* и ширину металлической зоны W .

Полученные результаты с учетом данных [12,36] 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):

$$\text{при } 280\text{K } W(\parallel a) / W(\perp a) = 4.9, \quad m^*(\perp a) / m^*(\parallel a) = 4.2, \quad \Gamma_e(\parallel a) / \Gamma_e(\perp a) = 0.59;$$

$$\text{при } 10\text{K } W(\parallel a) / W(\perp a) = 6.4, \quad m^*(\perp a) / m^*(\parallel a) = 5.7, \quad \Gamma_e(\parallel a) / \Gamma_e(\perp a) = 1.4.$$

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 ($E \perp a$), который уменьшается в 3 раза.

Необходимо отметить также, что при уменьшении T ширина исходной металлической зоны W для двух поляризаций изменяется по-разному: для $E \parallel a$ увеличивается, а для $E \perp a$ уменьшается, что связано с особенностями упаковки катион-радикалов в плоскости (001) (рис. 3.2, справа).

3.4.2 Учет электронно-колебательного взаимодействия

Как видно из рис.3.3, вибрационная структура, даже основная наиболее интенсивная ее особенность при 1330 cm^{-1} (особенность 2 на рис. 3.5), не наблюдается в поляризации $E \perp a$ (E_{min}). Предположительно этот факт связан с тем, что вибрационная структура обусловлена плоскостными валентными колебаниями связей $\text{C} = \text{C}$ и $\text{C}-\text{S}$, а в поляризации $E \perp a$ вектор E , как видно из рис. 3.2, 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.

2) Характерным для низкоразмерных органических проводников взаимодействием электронов с внутримолекулярными колебаниями, приводящим к образованию смешанных

электронно-колебательных состояний.

Чтобы выяснить происхождение вибрационной структуры, был проведен анализ экспериментальных спектров $R(\omega)$ (при $T = 180\text{K}$) по двум различным моделям:

1) модель Друде–Лоренца:

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

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

(ω_L и ω_T - продольная и поперечная частота внутримолекулярных колебаний для особенностей 1 - 5)

2) на основе теории [7], учитывающей электронно-колебательное взаимодействие - модели «фазовых фононов», первоначально разработанной для расчета оптических функций квазиодномерных органических проводников. Данный теоретический подход рассматривает систему линейных проводящих цепочек из N одинаковых органических молекул.

Гамильтониан такой системы имеет вид:

$$H = \sum_k E_k \Theta(E_e - |E_k|) a_k^+ a_k + V(\rho_{q_0} - \rho_{-q_0}) + \sum_n \sum_q [b_n^+(q) b_n(q) + 1/2] \omega_n(q) + N^{-1/2} \sum_n \sum_q g_n Q_n(q) \rho_{-q}, \quad (3.1)$$

k_F, v_F и a_k^+ обозначают соответственно волновой вектор электрона проводимости на уровне Ферми, его скорость и оператор рождения. Оператор $\rho_q = \sum_k a_k^+ a_{k+q}$ соответствует рождению флуктуаций электронной плотности с волновым вектором q .

Первые два члена в (1.1) описывают систему из n электронов проводимости на единицу длины с энергией $E_k = (|k| - k_F) v_F$, движущихся в периодическом потенциале V с волновым вектором $q_0 = 2k_F$. Потенциал V связан со статической периодической модуляцией молекулярных орбиталей, обусловленной наличием в кристаллической структуре цепочек донора. Учет только первых двух слагаемых в гамильтониане (3.1) соответствует простейшей модели полупроводника без учета ЭКВ.

Третий член в (3.1) описывает набор G невзаимодействующих фононов. $b_n^+(q)$ и $b_n(q)$ - операторы рождения и уничтожения, $\omega_n(q)$ - частота n -го фонона.

Полосы полносимметричных колебательных мод в ИК спектрах обусловлены взаимодействием внутримолекулярных колебаний (набором G фононных мод $n(n = 1, 2, 3, \dots, G)$) с электронами проводимости - четвертый член в (3.1). $Q_n(q) = b_n(q) + b_n^+(-q)$ обозначает безразмерный оператор нормальной моды, связанной с n -м фононом, g_n - константа ЭКВ.

Согласно [7], зависимость комплексной оптической проводимости $\tilde{\sigma}(\omega)$ в модели «фазовых фононов» определяется как:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi i \omega} \left[f(x) - f(0) - \lambda x^2 f^2(x) D_\varphi(x) \right], \quad (3.2)$$

$$\text{где } D_\varphi^{-1}(\omega) = D_0(\omega)^{-1} + 1 - V/\Delta + \lambda x^2 f(x) \quad D_0(\omega) = -\sum_{n=1}^N \left[\frac{\lambda_n}{\lambda} * \frac{\omega_n^2}{\omega_n^2 - \omega - i\omega\gamma_n} \right],$$

$$f(x) = \frac{ni + \ln\left(\frac{1-S}{1+S}\right)}{2Sx^2}; \quad S = \sqrt{1-x^2}; \quad x = \frac{\omega}{2\Delta}; \quad f(0) = 1; \quad \lambda_n = \frac{N(0)g_n^2}{\omega_n}.$$

Здесь 2Δ - щель в энергетическом спектре электронов; $2V$ – величина энергетической щели в отсутствие ЭКВ ($V < \Delta$); ω_p - плазменная частота; λ_α - безразмерные постоянные ЭКВ, $\lambda = \sum_{\alpha} \lambda_\alpha$; $N(0)$ - плотность состояний электронов на уровне Ферми исходной металлической зоны, ω_α и γ_α - частота и показатель затухания А_g-ВМК; введенный формальный параметр электронного затухания Γ_p преобразует функции $f\left(\frac{\omega}{2\Delta}\right)$ на

$$f\left(\frac{\omega}{2\Delta} + i\frac{\Gamma_p}{2\Delta}\right).$$

Выражения для комплексной диэлектрической проницаемости и коэффициента

$$\text{отражения: } \varepsilon_{EMV}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi i \tilde{\sigma}(\omega)}{\omega}; \quad R_{EMV}(\omega) = \frac{\left| \sqrt{\varepsilon_{EMV}(\omega)} - 1 \right|^2}{\left| \sqrt{\varepsilon_{EMV}(\omega)} + 1 \right|^2}.$$

(3.3)

Таким образом, модель «фазовых фононов» приводит к выражению для коэффициента отражения (3.3), который и будет сравниваться с экспериментальными данными.

Для сравнения экспериментальный и соответствующие расчетные подгоночные спектры $R(\omega)_{DL}$ и $R(\omega)_{EMV}$ приведены на рис. 3.6 а, b, параметры которых указаны в таблицах 3.5 и 3.6.

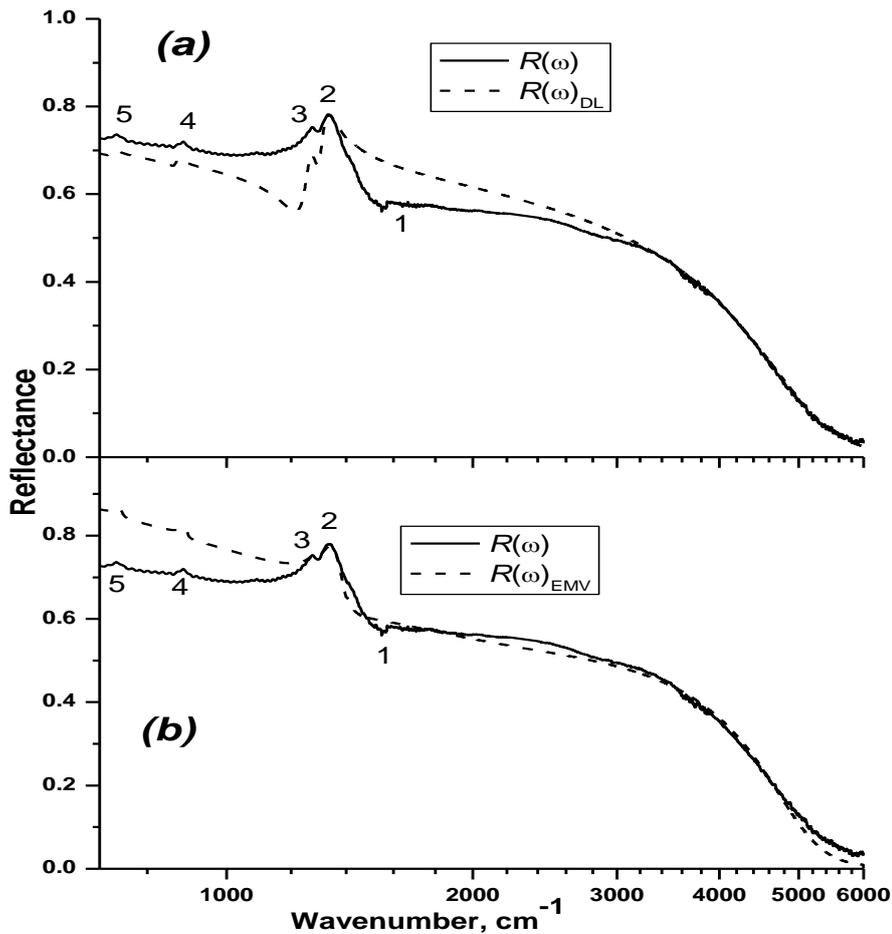


Рис. 3.6 Анализ экспериментальных спектров отражения $(\text{EDT-TTF})_4(\text{Hg}_3\text{I}_8)_{0.973}$ для поляризации E//a при $T=180\text{K}$ на основе (a) модели Друде-Лоренца ($R(\omega)_{DL}$) и (b) модели «фазовых фононов» ($R(\omega)_{EMV}$).

Из рис. 3.6 видно, что расчетные спектры по разному описывают форму главной вибрационной особенности (цифра 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 $R(\omega)_{EMV}$ указанные расхождения отсутствуют, расчетный спектр дает более точное описание формы этой особенности.

Для сравнения экспериментальный и соответствующие расчетные подгоночные спектры $R(\omega)_{DL}$ и $R(\omega)_{EMV}$ представлены на рис. 3,6 a, b, а их параметры приведены в табл. 3.5 и 3.6.

Таблица 3.5. Полученные параметры модели Друде-Лоренца
При $\epsilon_\infty = 2.8$ $\omega_p = 8580\text{ cm}^{-1}$ $\Gamma_e = 2075\text{ cm}^{-1}$

$\omega_m(\text{cm}^{-1})$	$\omega_{Ln}(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_n(\text{cm}^{-1})$
1410	100	10
1310	1100	35
1260	1100	40
870	220	15
725	200	15

Таблица 3.6. Параметры модели «фазовых фононов», соответствующие оптимальному совпадению спектра $R(\omega)_{EMV}$ и экспериментального $R(\omega)$.

$$V = 800 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta = 1020 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_p = 8000 \text{ cm}^{-1} \quad \Gamma_e = 1630 \text{ cm}^{-1} \quad N(0) = 0.0003 \text{ cm}$$

$\omega_n(\text{cm}^{-1})$	$\gamma_n(\text{cm}^{-1})$	λ_n
1500	100	0.02
1402	10	0.00005
1280	20	0.0001
745	20	0.001
895	20	0.0008

Следует отметить, что ширина линии вибрационной особенности 1330 cm^{-1} $\gamma_n = 100 \text{ cm}^{-1}$ (табл. 3.6, $\omega_n = 1500 \text{ cm}^{-1}$) оказывается больше, чем было получено ранее для сверхпроводника κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂Cl_{0.5}Br_{0.5}] [12] и проводника (BEDT-TTF)₄Hg₃Cl₈ [25] ($\gamma_n = 20\text{--}40 \text{ cm}^{-1}$). Более широкая линия собственной исходной моды у соединений (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. 1.2.2, b, слева). Такое дополнительное взаимодействие может приводить к уширению линии собственной моды для плоскостных валентных колебаний связей C=C катион-радикала EDT-TTF^{0.5+}.

Сравнив наблюдаемую вибрационную структуру в спектрах отражения $R(\omega)$ с рамановскими спектрами β -(EDT-DTDSF)₄Hg₃I₈, приведенными в работе [36], было сделано приблизительное отнесение ее особенностей (табл. 3.7).

№ в спектре $R(\omega)$	Частота*, cm^{-1} . Поляризация	Характер атомного смещения [26]
1	1580 (E a)	плоскостные валентные колебания C = C связей нейтральной молекулы EDT-TTF
2	1330 (E a)	плоскостные валентные колебания C = C связей катион-радикала EDT-TTF ^{0.5+}
3	1270 (E a)	Внеплоскостные изгибные колебания C - H связей

4	885	(E a)	плоскостные валентные колебания C – S связей
5	740	(E a)	плоскостные валентные колебания C – S связей
6	1015	(E ⊥ a)	плоскостные валентные колебания C – C связей
7	815	(E ⊥ a)	Внеплоскостные изгибные колебания C - H связей

Таблица 3.7. Частота и (возможное) отнесение вибрационных особенностей в спектре $R(\omega)$.

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

3.4.3 Сравнительный анализ в рамках модели «фазовых фононов»

В 3.4.2 был проведен количественный анализ спектров оптического отражения (EDT–TTF)₄[Hg₃I₈]_{0/973} в рамках модели Друде-Лоренца и модели «фазовых фононов» [7] при $T=180\text{K}$. В результате сравнения было получено, что модель «фазовых фононов», учитывающая ЭКВ, более подходит для описания спектров, в частности в области главной вибрационной особенности при 1330 cm^{-1} . Это дает основание провести подробные расчеты спектров отражения кристаллов с $x=0$ и $x=0.027$ по этой модели. Поскольку фазовые переходы металл – сверхпроводник и металл - диэлектрик наблюдаются в этих соединениях при низких температурах, то рассматривались поляризованные спектры оптического отражения, полученные в широком температурном интервале ($T=10\text{-}300\text{K}$).

Для подгонки рассчитанных спектров отражения к исходным экспериментальным был разработан алгоритм, реализованный в виде компьютерной программы. Метод итерационных приближений алгоритма позволил достичь одновременно наилучшего совпадения с экспериментальными спектрами как основного максимума ЭКВ (1330 cm^{-1}), так и спектров в области частот плазменного края. В процессе подгонки были получены энергетические параметры модели фазовых фононов, рассмотренные в разд. 3.2, а именно: потенциалы V и Δ ; $N(0)$ - плотность состояний электронов на уровне Ферми; ω_p - плазменная частота ; Γ_p - параметр электронного затухания. Результаты количественного анализа спектров отражения соединений (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈]_{1-x} в широком температурном диапазоне представлены на рис.3.7.

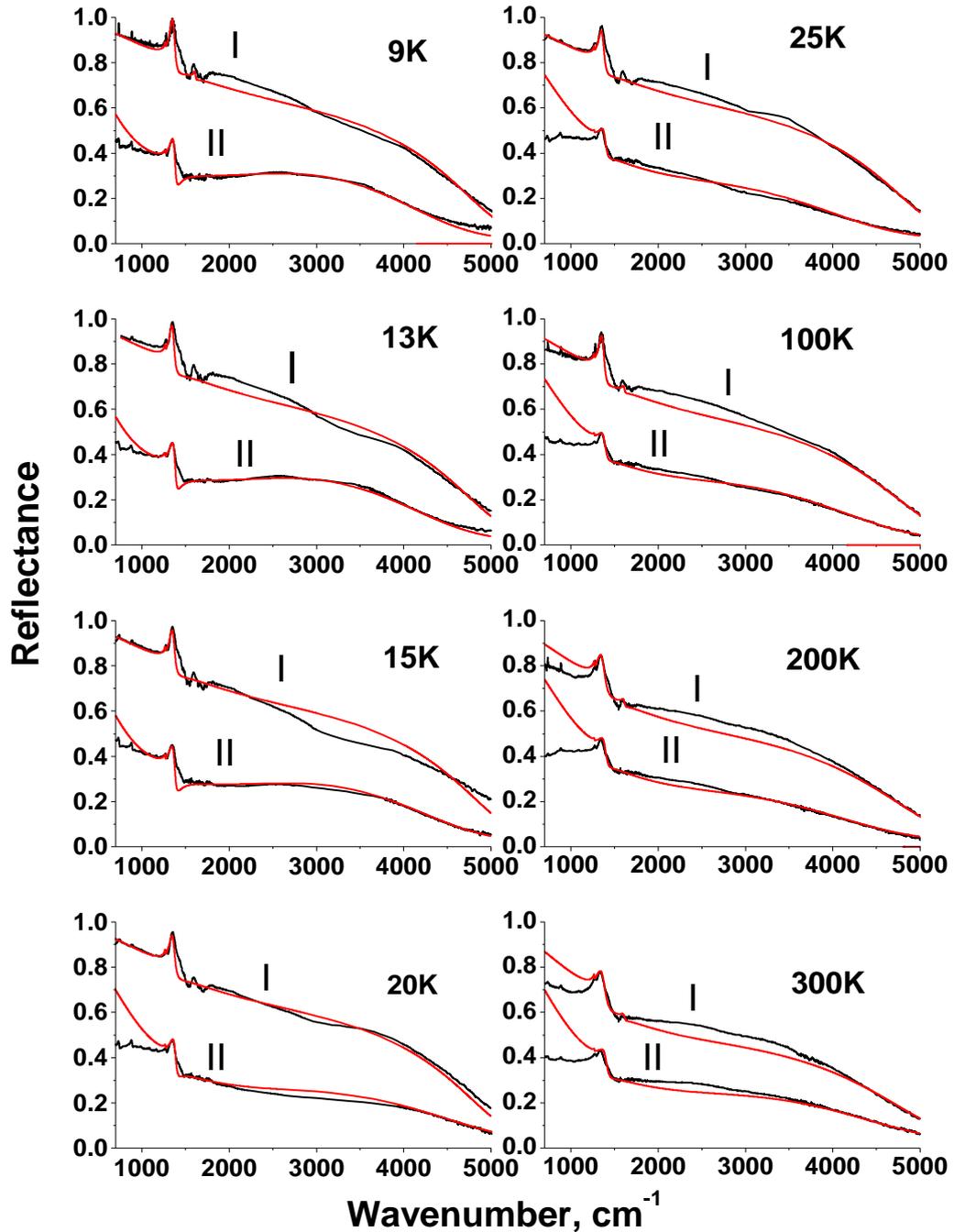


Рис.3.7 Экспериментальные (черным) и теоретические (красным) спектры оптического отражения кристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ (*I*-- $x=0.027$ и *II* -- $x=0$) в поляризации $E//a$ при $T=9\text{-}300\text{K}$.

Как видно из рис.3.7, получено хорошее совпадение теоретических и экспериментальных спектров, особенно при низких температурах ($T=9, 13, 15\text{ K}$). Спектры отражения при более высоких температурах ($T > 25\text{K}$) описываются моделью «фазовых фононов» несколько хуже, особенно область частот $\omega < 1000\text{ cm}^{-1}$. Расхождение спектров в этой области может быть

обусловлено использованием в модели феноменологического подхода к параметру затухания Γ_p , при котором частота (ω) заменяется на $(\omega + i\Gamma_p)$. В таком приближении расчеты не столь объективны для частот $\omega \leq \Gamma_p$.

3.4.4 Энергетические параметры π -электронной системы

Хорошее совпадение экспериментальных спектров и теоретических кривых модели «фазовых фононов» позволяет перейти к анализу энергетических параметров, полученных в результате подгонки. Такими параметрами, как было указано выше, являются: потенциал V , связанный со статической периодической модуляцией молекулярных орбиталей; Δ -периодический потенциал, являющийся суммой потенциала V и вклада в модуляцию ЭКВ; $N(0)$ - плотность состояний электронов на уровне Ферми исходной металлической зоны; ω_p - плазменная частота; Γ_p - параметр электронного затухания.

При проведении расчетов набор частот ω_α и константы ЭКВ λ_α брались из работы [32] одинаковыми как для соединения (М-СП), так и для соединения с переходом (М-Д) для всех температур, поскольку параметры элементарной ячейки практически одинаковы для всей группы $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$.

Энергетические параметры электронной системы, полученные в результате подгонки теоретических зависимостей к экспериментальным данным, представлены в таблице для различных температур.

Таблица 3.8. Энергетические параметры π -электронной системы $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$

T, К	(EDT-TTF) ₄ (Hg ₃ I ₈) (М/Д)					(EDT-TTF) ₄ (Hg ₃ I ₈) _{0.973} (М/СП)				
	V, cm ⁻¹	Δ , cm ⁻¹	ω_p , cm ⁻¹	Γ_p , cm ⁻¹	N(0)	V, cm ⁻¹	Δ , cm ⁻¹	ω_p , cm ⁻¹	Γ_p , cm ⁻¹	N(0)
9	1080	1240	3800	1090	0.00035	730	890	4760	2100	0.0004
13	1115	1280	3800	1110	0.00038	745	900	4770	2100	0.0004
15	1160	1340	3860	1170	0.00038	750	900	4830	2100	0.0004
20	1310	1490	4120	1540	0.00025	750	900	4800	2050	0.0004
25	1170	1310	3830	1630	0.0002	770	920	4800	2080	0.0004
100	1190	1340	3950	1580	0.0002	830	1000	4780	2040	0.00036
200	1270	1420	3870	1690	0.00021	910	1110	4780	2000	0.0004
300	1370	1510	4020	1580	0.00026	960	1150	4730	1850	0.0004

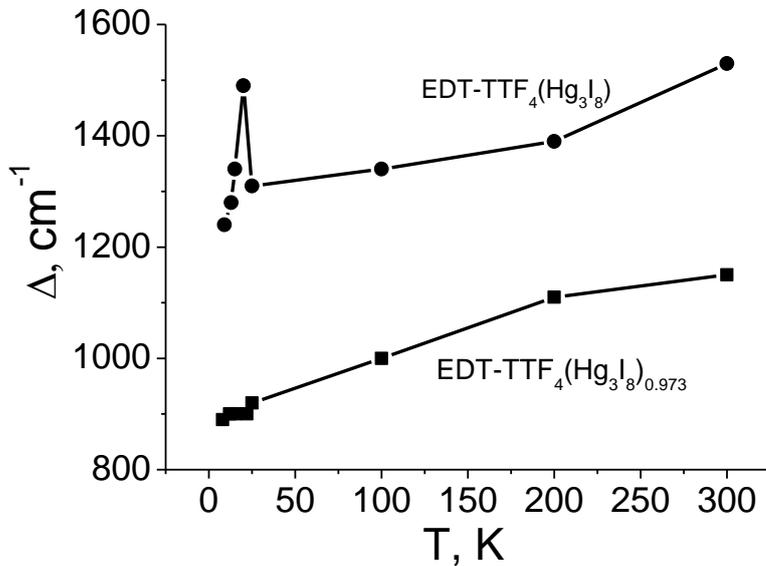


Рис.3.8. Зависимость параметра Δ модели «фазовых фононов» от температуры.

В процессе подгонки было замечено, что значения теоретического отражения $R(\omega)$ в области частот ($1000-1600 \text{ cm}^{-1}$) наиболее чувствительны к варьированию величин потенциалов V, Δ и величины затухания Γ_p . Таким образом, эти величины определяются при сопоставлении спектров с достаточно большой точностью. Из таблицы следует, что для соединения (М-СП) все три точно определенных параметра монотонно меняются с температурой, а для соединения (М-Д) наблюдается их скачок при температуре фазового перехода.

Для примера на рис. 3.8 построены температурные зависимости потенциала Δ как для кристаллов (М-Д), так и для (М-СП). В терминах модели «фазовых фононов» величина 2Δ несет определенный физический смысл – полупроводниковый зазор в энергетическом спектре электронов [7]. Скачок параметров V и, как следствие Δ (рис.3.8), наблюдаемый в спектрах кристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ при температуре 25К, указывает на изменение структуры проводящего слоя и соответствует переходу металл-диэлектрик пайерлсовского типа [4]. Стоит упомянуть, что энергетический зазор, который возникает на уровне Ферми при $T \leq 30\text{K}$, является псевдощелью, поскольку плотность состояний в нем $N(0)$ отлична от нуля вследствие образования в такой системе волны зарядовой плотности.

Напротив, у сверхпроводника $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{0.973}$ монотонная зависимость $\Delta(T)$ соответствует стабильности «металлического» состояния в области температур 10-300 К и

обусловлена наличием беспорядка в цепочках анионного слоя, параллельных оси a [6].

Следует обратить внимание на рост параметра Δ с температурой как у кристаллов (М-СП), так и у кристаллов с переходом (М-Д). Известно, что у полупроводников ширина запрещенной зоны уменьшается с ростом температуры, и это связано с размытием границ валентной и зоны проводимости. Однако у кристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ плотность состояний $N(0)$ не нулевая, и мы говорим о псевдощели на уровне Ферми, а зависимость Δ от температуры обусловлена иными механизмами, чем в полупроводнике. Возможно, наблюдаемый рост потенциала связан с выравниванием дистанций между молекулами EDT-TTF вдоль направления a (рис.3.2) с ростом температуры, что приводит к большей вариативности расстояний между «донорными» молекулами и анионами $\text{Hg}_2\text{I}_6^{2-}$.

У соединения (М-СП) значение потенциала V при температурах выше 100 К примерно на 20% меньше, чем у (М-Д). Поскольку в проводящем слое пропорции и расстояния вдоль оси c для $x=0$ и $x=0.027$ практически одинаковые, то, скорее всего, различия потенциала V связаны с отличающимся усредненным зарядом доноров EDT-TTF: +0.486 у сверхпроводника и +0.5 у диэлектрика [6]. Разная дефектность анионного слоя в кристаллах с различным стехиометрическим коэффициентом x может приводить к еще большей разнице потенциала V .

Изменение с температурой плазменной частоты ω_p , обратно пропорциональной эффективной массе носителей, происходит в пределах погрешности вычислений. Из данных таблицы следует, что у кристаллов с переходом (М-СП) плазменная частота больше, чем у (М-Д).

Значения плотности состояний на уровне Ферми $N(0)$ получены с точностью около 20%, и судить об их температурной зависимости затруднительно.

Глава 4. Оптические свойства низкоразмерных органических проводников с различно ориентированными проводящими слоями:



4.1 Введение

В данной главе представлены оптические исследования монокристаллов слоистых органических проводников на основе этилендитиотетратиафульвалена (EDT–TTF): (EDT–TTF)₃Hg₂Br₆ (кристалл **1**), у которого проводящие стопки в соседних слоях ориентированы почти перпендикулярно друг другу (угол между ними составляет 79–80° [21,22,24]), и (EDT–TTF)₃Hg(SCN)₃I_{0.5}(PhCl)_{0.5} (кристалл **2**), у которого проводящие стопки в соседних слоях ориентированы параллельно друг другу. Предварительные результаты оптических исследований этих кристаллов были опубликованы в [24]. Как уже упоминалось в главе 3, молекула EDT–TTF является несимметричной, в отличие от симметричной молекулы BEDT–TTF (бис(этилендитио)тетратиафульвален) и ее производных (симметрия D_{2h} в свободном состоянии), на основе которых получено большинство органических проводников. Влияние указанных структурных особенностей кристаллов 1 и 2 на электронную энергетическую структуру, межмолекулярные взаимодействия и процессы переноса заряда в кристаллах ранее не исследовалось.

4.2 Особенности кристаллической структуры

Кристаллы 1 и 2 были получены по методике, описанной в [24]. Состав установлен рентгеноспектральным микроанализом. Параметры элементарной ячейки кристаллов близки к полученным при 110К в [38]. Для соединения 1 — моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$, $a = 32.0\text{Å}$, $b = 8.9\text{Å}$, $c = 31.4\text{Å}$, $\beta = 104.2^\circ$, $V = 8728(3)\text{Å}^3$. При 295 К и $8546(3)\text{Å}^3$ при 110К, число структурных единиц (EDT–TTF)₆Hg₄Br₁₂ в элементарной ячейке $Z = 4$. Для соединения 2 — моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 15.9\text{Å}$, $b = 35.2\text{Å}$, $c = 16.2\text{Å}$, $\beta = 97.8^\circ$, $V = 8946(4)\text{Å}^3$ при 110К, число структурных единиц (EDT–TTF)₁₂[Hg₄(SCN)₁₂I_{2.2}] · 2C₆H₅Cl в элементарной ячейке $Z = 2$ [38]. Для определения концентрации «радикальных» электронов (дырок) n (см⁻³), плазменной частоты ω_p и силы осциллятора наблюдаемых электронных переходов в спектре, N_{eff} (в расчете на один тример), были использованы величины V и Z .

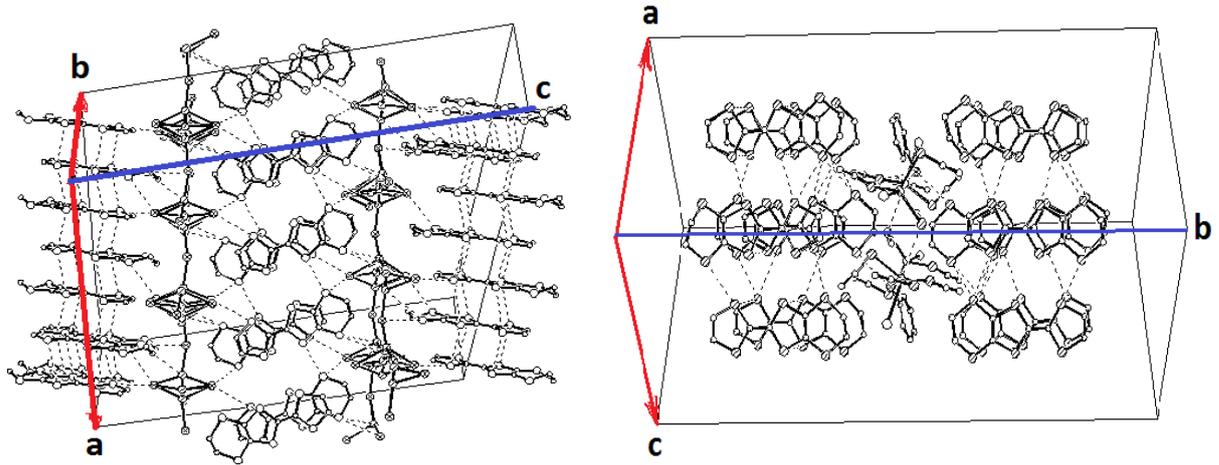


Рис. 4.1. Кристаллическая структура кристалла 1 $(\text{EDT})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ (слева) и кристаллическая структура кристалла 2 $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3 \text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$. Пунктиром обозначены укороченные межмолекулярные контакты.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа [38], в проводящих слоях кристаллов 1 и 2 катион-радикалы EDT-TTF⁺ образуют бесконечные стопки β -типа. Для кристаллов 1 стопки в соседних проводящих слоях идут вдоль векторных направлений $(\mathbf{a} - 3\mathbf{b})$ и $(\mathbf{a} + 3\mathbf{b})$ и образуют между собой угол $79-80^\circ$. Таким образом, в кристаллах 1 мы можем наблюдать две, практически ортогональные подсистемы стопок, встроенные друг в друга. В кристаллах 2 проводящие стопки в соседних слоях параллельны друг другу и идут вдоль векторного направления $(\mathbf{a} + \mathbf{c})$.

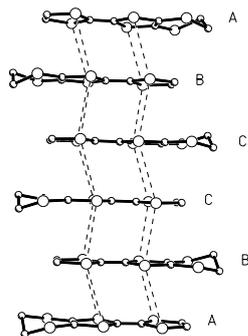


Рис. 4.2. Стопка доноров EDT в $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$

В кристаллах 1 стопки построены из повторяющихся в инверсном порядке тримеров EDT-TTF: $\dots ABC CBA \dots$, в кристаллах 2 стопки построены из гексамеров EDT-TTF: $ABCDEF ABCDEF$. Усредненный заряд на катион-радикалах EDT-TTF составляет $+0.67e$ для соединения 1 и $+0.5e$ для соединения 2. Электропроводность, измеренная на постоянном токе σ_{dc} в проводящей плоскости кристаллов 1 и 2, имеет активационный характер с

энергиями активации $E_a = 0.09$ и 0.01 eV соответственно. Для кристалла 1 при понижении температуры E_a уменьшается и при $T < 70$ К становится постоянной около ~ 0.01 eV, для кристалла 2 E_a при понижении температуры увеличивается до 0.025 eV [21].

4.3 Эксперимент

Поляризованные спектры отражения $R(\omega)$ измерялись на Фурье спектрометре Perkin-Elmer 1725X, оборудованном микроскопом с охлаждаемым азотом МСТ детектором, при нормальном падении света на наиболее развитые грани кристаллов ((001) и (010) в кристаллах 1 и 2, соответственно) в области $700\text{--}6000$ cm^{-1} в интервале температур $300\text{--}15$ К. Диаметр светового пучка 100 μm , разрешение 4 cm^{-1} , "golden wire"-поляризатор (методика более подробно описана в [39]). Ориентация кристалла 1 в поле световой волны показала, что максимальная анизотропия спектров $R(\omega)$ в области $700\text{--}6000$ cm^{-1} наблюдалась в поляризациях, когда электрический вектор **E** параллелен или перпендикулярен большей диагонали ромбической пластинки. Это означало, что **E** параллелен направлению стопок в соседних проводящих слоях, т. е. **E** параллелен векторным направлениям $(a - 3b)$ и $(a + 3b)$. Для кристалла 2 максимальное отражение наблюдалось в поляризации $E // (a + c)$ (параллельно направлению стопок EDT-TTF [23]). Спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ были получены с помощью соотношений Крамерса-Кронига (глава 2). При этом в низкочастотную область спектров (< 500 cm^{-1}) использовалась экстраполяция $R = \text{const}$, поскольку кристаллы имеют активационную температурную зависимость электропроводности на постоянном токе. Для высокочастотной экстраполяции (> 6000 cm^{-1}) использовались данные о спектрах отражения аналогичных материалов в видимой области [39], а на более высоких частотах зависимость $R \sim \omega^{-2}$.

4.4 Результаты

На рисунке 4.3 представлены спектры отражения $R(\omega)$ (*a*, *b*) и спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ (*c*, *d*) кристалла (EDT-TTF)₃Hg₂Br₆ для наиболее развитой проводящей грани (001) в спектральной области $700\text{--}6000$ cm^{-1} .

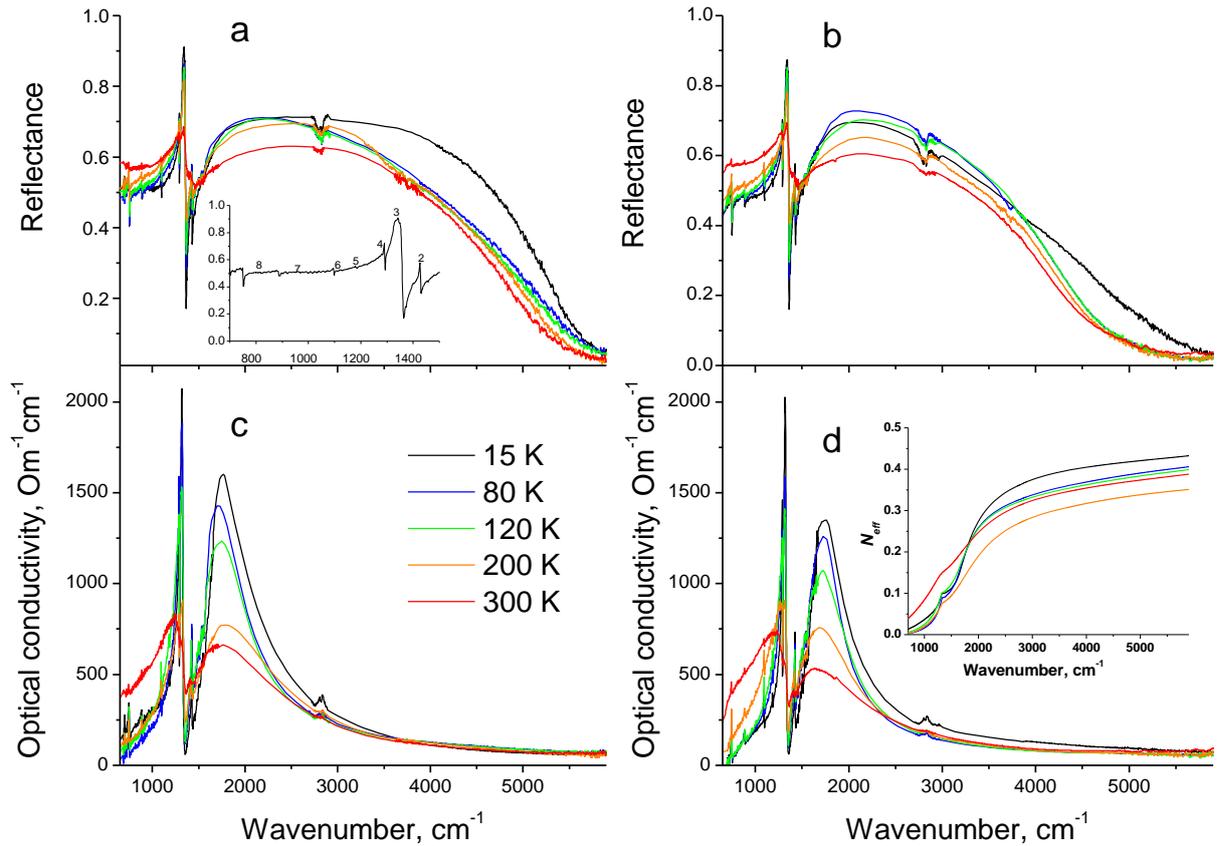


Рис.4.3. Спектры отражения (*a*, *b*) и оптической проводимости (*c*, *d*) кристалла $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$ (**1**) в поляризациях $\mathbf{E} \parallel (\mathbf{a-3b})$ (*a*, *c*) и $\mathbf{E} \perp (\mathbf{a-3b})$ (*b*, *d*) при $T = (15\text{K}-300\text{K})$. На вставках: *a* - спектр отражения в растянутом интервале $700-1650 \text{ cm}^{-1}$, цифрами (*n*) 1- 8 обозначены колебательные особенности, *d* – сила осциллятора N_{eff} для $\mathbf{E} \perp (\mathbf{a-3b})$.

В спектрах $R(\omega)$ в обеих поляризациях наблюдается широкая интенсивная полоса с размытым максимумом ($R = 0.6-0.7$) при $2000-2600 \text{ cm}^{-1}$, зависящим от поляризации и температуры. Высокочастотный край полосы и следующий за ним глубокий минимум ($R = 0.03-0.02$) при $5500-6000 \text{ cm}^{-1}$ находятся в области экранированной плазменной частоты системы n ”радикальных“ [9] дырок: $\omega_p = (4\pi n e^2 / m \epsilon_\infty)^{1/2} = 7300 \text{ cm}^{-1}$ для $n = 1.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ и $\epsilon_\infty = 3$, что позволяет отнести наблюдаемую полосу к электронному переходу в этой системе. Низкочастотный край полосы имеет интенсивную колебательную структуру, которая по положению в спектре и интенсивности аналогична ранее изученной колебательной структуре в спектрах низкоразмерных проводников на основе симметричных молекул TCNQ, BEDT-TTF и их производных (например, [25]), где она обусловлена взаимодействием электронов (дырок) с полносимметричными внутримолекулярными колебаниями (A_g -ВМК). На вставке

a рис. 4.3 эта область спектра ($700\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$) представлена в растянутом масштабе.

Сила осциллятора наблюдаемого электронного перехода (вставка **d** рис. 4.3) в исходной электронной зоне с сильными корреляциями вычислялась по формуле (для родственных структур см. в [40]):

$$f = N_{\text{eff}} = (2m/\pi N e^2) \int \sigma(\omega) d\omega,$$

где N — концентрация тримеров, $\omega_0 = 6000\text{ cm}^{-1}$, $f = N_{\text{eff}}$ представляет собой эффективное число невзаимодействующих носителей в расчете на один тример.

В спектрах $\sigma(\omega)$ (рис. 4.3, **c**, **d**) в обеих поляризациях наблюдается хорошо выраженный максимум в области $1650\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$, положение и интенсивность которого зависят от температуры: как видно из рисунка, при понижении температуры максимум сдвигается к более высоким частотам, значительно сужается, а его интенсивность увеличивается.

На рисунке 4.4 представлены спектры отражения $R(\omega)$ (**a**, **b**) и спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ (**c**, **d**) кристалла $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$ для наиболее развитой проводящей грани (010) при температурах 300, 200, 120, 80 и 15К в поляризациях $\mathbf{E} \parallel (\mathbf{a} + \mathbf{c})$ (**a**, **c**) и $\mathbf{E} \perp (\mathbf{a} + \mathbf{c})$ (**b**, **d**), т. е. параллельно и перпендикулярно направлению стопок EDT-TTF соответственно.

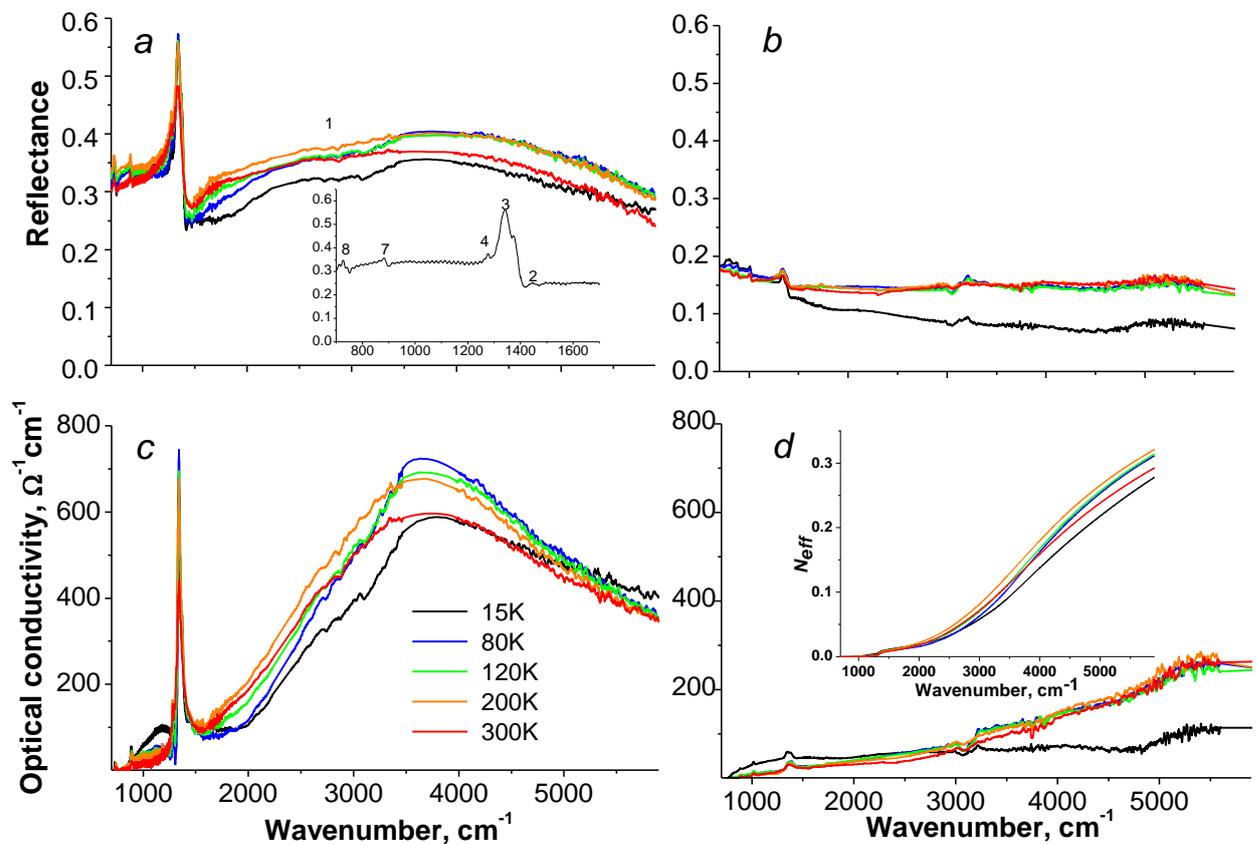


Рис.4.4. Спектры отражения (**a**, **b**) и оптической проводимости (**c**, **d**) кристалла (EDT-

TTF)₃Hg(SCN)₃I_{0.5}(PhCl)_{0.5} (**2**) в поляризациях $\mathbf{E} \parallel (\mathbf{a} + \mathbf{c})$ (*a, c*) и $\mathbf{E} \perp (\mathbf{a} + \mathbf{c})$ (*b, d*), при T = (15–300K). На вставках: *a* - спектр отражения в растянутом интервале 700–1650 cm⁻¹, цифрами (*n*) 2–4, 7, 8 обозначены колебательные особенности, *c* - сила осциллятора N_{eff} для $\mathbf{E} \parallel (\mathbf{a} + \mathbf{c})$.

Видно, что анизотропия спектров $R(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ у кристалла **2** существенно отличается от анизотропии для кристалла **1**: очень широкая полоса ($R = 0.4–0.3$) наблюдается только в поляризации $\mathbf{E} \parallel (\mathbf{a} + \mathbf{c})$ и охватывает всю спектральную область. В поляризации $\mathbf{E} \perp (\mathbf{a} + \mathbf{c})$ отражение имеет низкие значения и мало зависит от частоты ($R = 0.17–0.10$ в указанном интервале). В спектрах $\sigma(\omega)$ широкая электронная полоса с максимумом $\sigma = 600–700 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при 3600–3800 cm⁻¹ наблюдается только для $\mathbf{E} \parallel (\mathbf{a} + \mathbf{c})$. Для $\mathbf{E} \perp (\mathbf{a} + \mathbf{c})$ эта полоса отсутствует. Такая анизотропия спектров указывает на квазиодномерный характер электронной структуры кристаллов **2** в проводящей плоскости (например, [26]).

4.5 Обсуждение результатов

В кристалле **1** каждый проводящий слой состоит из параллельных друг другу стопок катион-радикалов EDT–TTF⁺. Расстояния между стопками в слое (3.627Å) больше расстояний между катион-радикалами в стопках (3.44, 3.44, 3.40 Å при 110K, ”плоскость к плоскости“) [38]. Вследствие этого стопки являются достаточно изолированными для переходов электронов между ними, что приводит к локализации электронов в стопках и одномерному характеру их движения в слое. На локализацию электронов указывают также низкие значения силы осциллятора наблюдаемого электронного перехода в спектрах, $N_{\text{eff}} = 0.5–0.7$ на тример (вместо $N_{\text{eff}} = 2$ для невзаимодействующих электронов) (вставка на рис.4.3, *d*).

Однако качественное отличие исходных спектров отражения кристаллов **1** и **2**, выраженное в слабой анизотропии для кристаллов **1**, обусловлено наличием двух ортогональных независимых квазиодномерных подсистем стопок, суммарный вклад которых в спектральную зависимость похож на спектры квазидвумерных соединений.

Согласно рентгеноструктурным данным [38], наблюдается некоторое альтернирование расстояний между катион-радикалами вдоль направления стопок, возможное альтернирование их положительного заряда. А также стехиометрия соединения **1**, кратная трем, позволяют для количественного описания экспериментальных спектров и анализа электронной структуры кристаллов использовать теоретическую модель, явно учитывающую электрон-электронные корреляции в приближении гамильтониана Хаббарда для тримеризующихся стопок [26]. Эта теория учитывает также ЭКВ и влияние анионного слоя на электронные состояния. Следует отметить, что ранее такой анализ применялся только к

анион-радикальным солям TCNQ с родственной упаковкой анион-радикалов в стопках в кластеры — по два, по три и по четыре [9,41,42].

4.5.1 Теоретическая модель

Поскольку изучаемые в этой главе кристаллы являются диэлектриками, а, следовательно, ЭКВ обусловлено делокализованными носителями заряда, было решено для описания физических процессов использовать кластерную модель, основанную на гамильтониане Хаббарда [9,41]. При таком подходе каждый тример с двумя "радикальными" дырками $(\text{EDT-TTF})_3^{2+}$ может быть описан гамильтонианом 4.1.

$$H = H_e^0 + H_v + \sum_{\alpha,i} g_{\alpha} n_i Q_{\alpha,i} - E \cdot p \quad (4.1)$$

где

$$H_e^0 = \Delta_c (n_1 + n_3) - 2\Delta_c n_2 + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} + t \sum_{\sigma} (c_{1,\sigma}^+ c_{2,\sigma} + c_{2,\sigma}^+ c_{1,\sigma} + c_{2,\sigma}^+ c_{3,\sigma} + c_{3,\sigma}^+ c_{2,\sigma}) \quad (4.2)$$

$$H_v = \sum_{i,\alpha} \frac{\omega_{\alpha}}{4} (\dot{Q}_{\alpha,i}^2 + Q_{\alpha,i}^2) \quad (4.3)$$

Первые два слагаемых (4.2 и 4.3) описывают, соответственно, «радикальные» дырки и A_g - ВМК в отсутствие взаимодействия, которое определяется третьим слагаемым в (4.1). Параметры U и t обозначают, соответственно, энергию кулоновского отталкивания двух дырок на одной молекуле и интеграл переноса электронов между молекулами в тримере; $n_i = \sum_{\sigma} n_{i,\sigma}$ - оператор числа электронов на узле i ; Δ_c - сдвиг энергии молекулярной орбитали (МО) в результате неэквивалентных положений анионов относительно молекул А и В в тримере. Нормальные (безразмерные) координаты колебаний с частотой ω_{α} , соответствующие α -ветви A_g -ВМК молекулы i обозначены через $Q_{\alpha,i}$. Набор констант g_{α} обозначает постоянные электронно-колебательного взаимодействия. Последнее слагаемое в (4.1) описывает взаимодействие электрического дипольного момента p тримера, наведенного смещением «радикальных» дырок под действием электрического поля световой волны E . Когда ядра находятся в положении равновесия системы:

$$H_e = \Delta (n_1 - 2n_2 + n_3) - \frac{4}{3} E_p (n_1 + n_2 + n_3) + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} + t \sum_{\sigma} (c_{1,\sigma}^+ c_{2,\sigma} + c_{2,\sigma}^+ c_{1,\sigma} + c_{2,\sigma}^+ c_{3,\sigma} +$$

где $\Delta = \Delta_c + \frac{2}{3} \delta E_p$, $E_p = \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2}{\omega_{\alpha}}$ - энергия связи молекулярного полярона, $\delta = \bar{n}_2 - \bar{n}_3$

есть разность (смещение) заряда на молекулах в тримере.

Согласно [64], комплексная проводимость рассматриваемой электронно-колебательной системы может быть записана в виде

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{-i\omega N_t e^2 l^2}{\tilde{\chi}(\omega) - \sum_{\alpha} \frac{g_{\alpha}^2 \omega_{\alpha}}{\omega_{\alpha}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\alpha}}}, \quad (4.4)$$

где $\tilde{\chi}(\omega)$ - комплексная поляризуемость

$$\tilde{\chi}(\omega) = \sum_{\beta=2}^3 \left| \langle \beta | n_1 - n_3 | 1 \rangle \right|^2 \frac{2\omega_{\beta 1}}{\omega_{\beta 1}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_e}, \quad (4.5)$$

$\omega_{\beta 1} = E_{\beta} - E_1$, γ_e – феноменологический коэффициент затухания электронного перехода с энергией $\omega_{\beta 1} = E_{\beta} - E_1$.

Энергия оптических переходов

$$E_{\beta} = \frac{U + \Delta}{2} \pm \left(\left[\frac{U + \Delta}{2} \right]^2 + 2[\Delta^2 + t^2] + U\Delta \right)^{1/2}. \quad (4.6)$$

E_1 – энергия основного состояния.

Подробное описание решения системы уравнений (4.1) – (4.3) и вычисления оптической проводимости $\sigma_{theor.}(\omega)$ кристаллов приведено в [26].

4.5.2 Сравнение с экспериментом

При подборе параметров модели упор делался на максимально близкое совпадение построенных теоретических спектров оптической проводимости с экспериментальными в области электронного перехода (2000–2600 cm^{-1}) для кристалла 1 и (3600–3800 cm^{-1}) для кристалла 2 соответственно, а так же области электронно-колебательного взаимодействия (700–1650 cm^{-1}).

Расчет параметров кластерной «тримерной» модели проводился с помощью авторского приложения, имеющего графический интерфейс, что позволяло наблюдать совпадение теоретического и экспериментального спектров в режиме реального времени. Интерфейс программы показан в приложении 1.

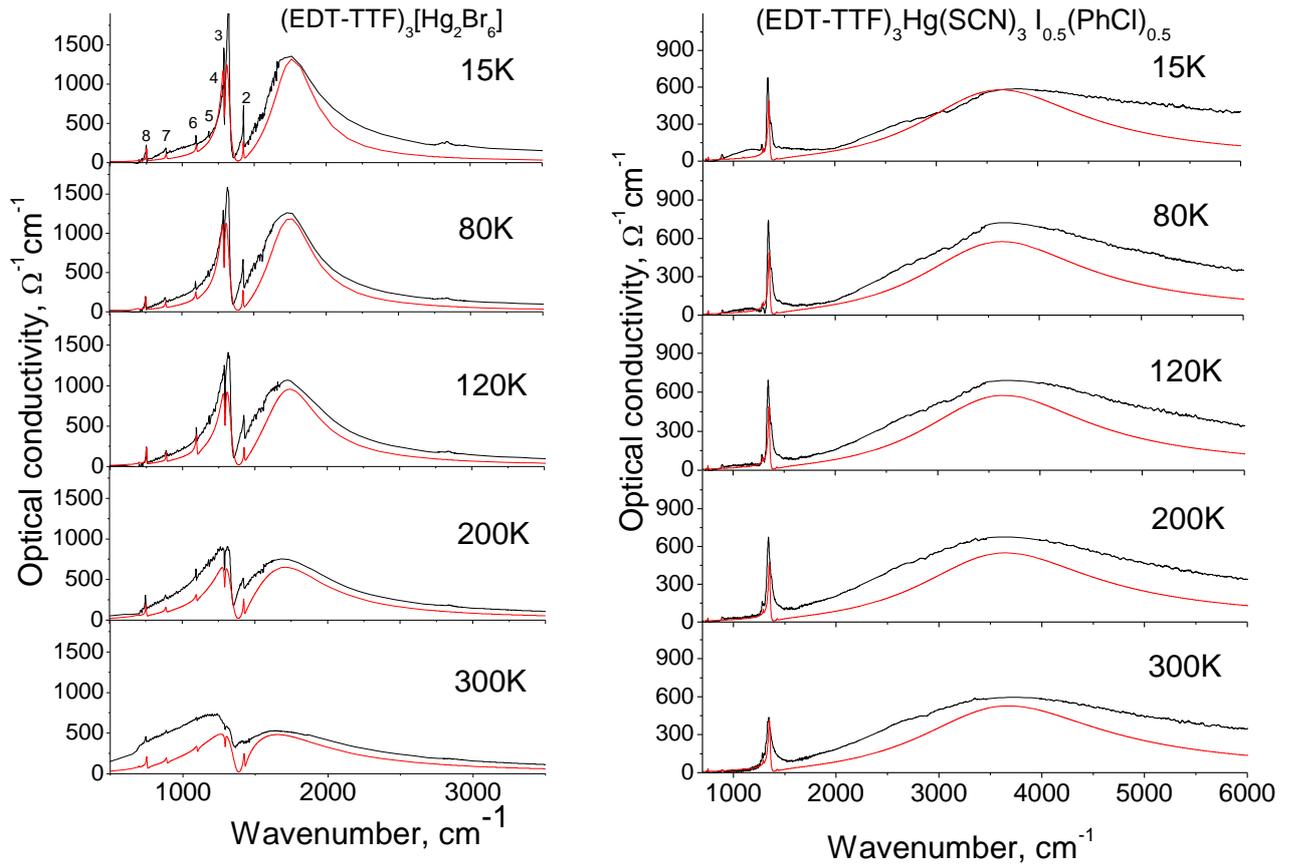


Рис.4.5. Теоретические $\sigma_{\text{theor.}}(\omega)$ (красным) и экспериментальные $\sigma(\omega)$ (черным) спектры кристалла **1** в поляризации $E \perp (a - 3b)$ (слева), и кристалла **2** в поляризации $E // (a + c)$ (справа) при различных температурах. На верхнем левом спектре цифрами (n) 1- 8 обозначены колебательные особенности.

На рис. 4.5 для кристаллов **1** (слева) и **2** (справа) представлены рассчитанные теоретические спектры $\sigma_{\text{theor.}}(\omega)$ вместе с экспериментальными спектрами $\sigma(\omega)$ в поляризации $E \perp (a - 3b)$ и $E // (a + c)$ соответственно для ряда температур. Используемая теоретическая модель достаточно точно описывает экспериментальные спектры в исследованной спектральной области. Полученные путем итерационного приближения $\sigma_{\text{theor.}}(\omega)$ к экспериментальному спектру $\sigma(\omega)$ хаббардовские параметры электронной структуры t и γ_e для обоих кристаллов при соответствующих температурах приведены на рис. 4.6 (a и b).

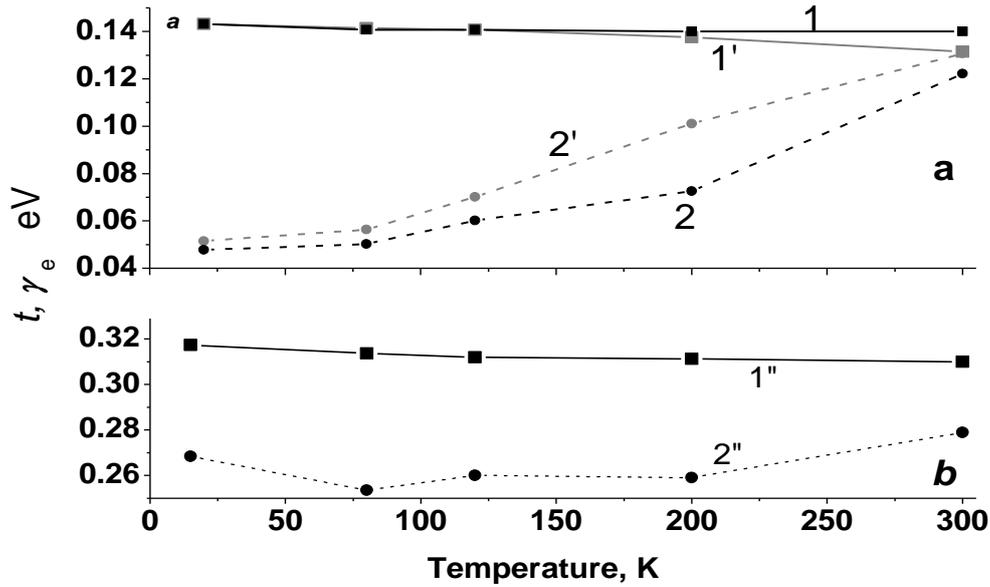


Рис.4.6. Параметры электронной структуры t (1,1'), γ_e (2,2') кристалла **1** (a) для $\mathbf{E} \parallel$ (a - 3b) (1,2) и $\mathbf{E} \perp$ (a - 3b) (1',2') при $U = 1.1$ eV, $\Delta = 0.006$ eV (a) и кристалла **2** для $\mathbf{E} \parallel$ (a + c), $U = 2.7$ eV, $\Delta = 0.012$ eV, при температурах 300, 200, 120, 80 и 15 K.

Видно, что наблюдается существенное различие как в анизотропии спектров, так и в найденных электронных параметрах кристаллов с параллельным (EDT–TTF)₃Hg(SCN)₃I_{0.5}(PhCl)_{0.5} и почти ортогональным (EDT–TTF)₃Hg₂Br₆ направлением проводящих стопок катион-радикалов EDT–TTF в соседних проводящих слоях. В кристалле **2** анизотропия спектров и электронная структура кристаллов имеют квазиодномерный характер, когда перенос заряда в электрическом поле световой волны \mathbf{E} возможен только вдоль стопок катион-радикалов, в перпендикулярном направлении перенос электронов не обнаружен, электроны (дырки) полностью локализованы на стопках. В кристалле **1** кажущаяся квазидвумерная анизотропия спектров в проводящей плоскости обусловлена взаимно ортогональным направлением стопок в соседних проводящих слоях, в каждом из которых, как было показано выше, электроны локализованы в стопках и их движение одномерное.

Следует отметить, что в родственных ион-радикальных проводниках квазидвумерный характер электронной структуры обусловлен переносом зарядов между соседними стопками в проводящем слое (например, [13,43]). Из рис. 4.6 (a и b) видно, что интеграл переноса электронов t и феноменологический коэффициент затухания соответствующего электронного перехода γ_e у кристалла **2** больше, чем у кристалла **1** во всем температурном интервале в 2–2.5 раза. Резкое уменьшение коэффициента затухания γ_e при уменьшении T в

кристалле 1 указывает на то, что величины γ_e определяются электрон-фононным взаимодействием. В кристалле 2 ширина линии и γ_e не зависят от температуры. Качественно этот результат можно объяснить двумя причинами:

а) различием упаковки катион-радикалов EDT-TTF в стопках в проводящих слоях и различием противоионов у кристаллов 1 и 2;

б) различием электронного взаимодействия между проводящими слоями этих кристаллов.

Рассмотрим случай а) подробнее. В кристалле 1 ($t = 0.14$ eV) в молекулярной структуре аниона в непроводящем анионном слое имеет место чередование дианионов $[\text{Hg}_2\text{Br}_6]^{2-}$ и анионов $[\text{HgBr}_3]^-$ вдоль проводящих стопок катион-радикалов EDT-TTF.

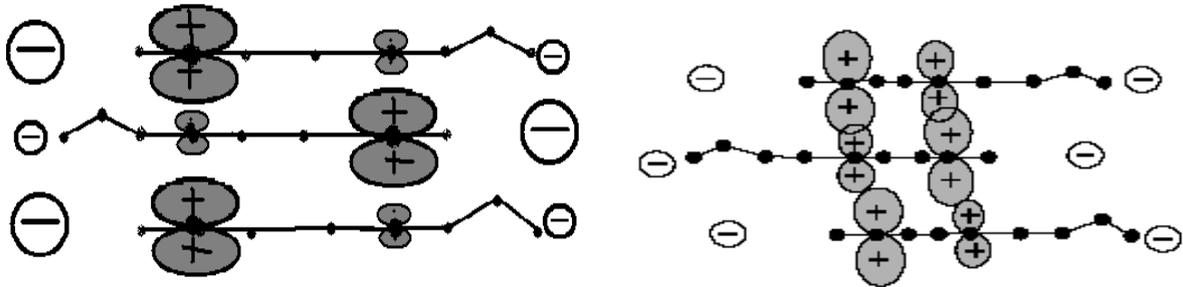


Рис. 4.7 Схематическое изображение π -молекулярных орбиталей тримера $(\text{EDT-TTF})_3^{2+}$ и расположенных рядом противоионов $[\text{HgBr}_3]^-$, $[\text{Hg}_2\text{Br}_6]^{2-}$ кристалла 1. (Слева)

Схематическое изображение π -молекулярных орбиталей тримера $(\text{EDT-TTF})_3^{1.5+}$ и расположенных рядом противоионов $[\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}]^{1.5-}$ кристалла 2. (Справа)

Соседние молекулы в тримерах $(\text{EDT-TTF})_3^{2+}$ в стопках поляризованы со сдвигом электронной плотности на верхней наполовину занятой π -молекулярной орбитали к противоположным концам этих молекул (рис. 4.7, слева), что приводит к уменьшению интегралов перекрытия π -молекулярных орбиталей соседних катион-радикалов и, следовательно, к уменьшению интегралов переноса t . В кристалле 2 ($t = 0.32$ eV) в анионном слое отсутствует, по-видимому, чередование разнозаряженных групп анионов вдоль проводящих стопок, поэтому влияние анионных слоев на поляризацию π -молекулярных орбиталей соседних молекул EDT-TTF в тримере должно быть меньше, чем в кристалле 1 (рис. 4.7, справа). В этом случае интегралы перекрытия π -молекулярных орбиталей соседних катион-радикалов, а также интегралы переноса в кристалле 2 больше, чем в кристалле 1.

Для обоих кристаллов энергия кулоновского отталкивания двух электронов (дырок) на одной молекуле ($U = 1.1$ eV для кристалла 1 и $U = 2.7$ eV для кристалла 2) значительно

больше, чем соответствующая величина для кристаллов на основе молекулы BEDT–TTF ($U = \sim 0.3 \text{ eV}$) [44]. Это различие обусловлено тем, что длина плоского сопряженного скелета у молекулы EDT–TTF меньше, чем у молекулы BEDT–TTF. Поскольку положительные заряды двух дырок на одной молекуле, которые появляются при переносе заряда между молекулами в электрическом поле \mathbf{E} , располагаются на противоположных концах плоского сопряженного скелета молекулы, величина U у кристаллов на основе EDT–TTF больше чем у кристаллов на основе BEDT–TTF. Вместе с тем длина плоского сопряженного скелета у молекулы EDT–TTF в кристалле **2**, по-видимому, меньше, чем в кристалле **1**, так как все молекулы в стопках кристалла **2** в разной степени отклонены от плоскости [38] (т. е. несколько деформированы). Поэтому U в случае кристалла **2** (2.7 eV) больше, чем U для кристалла **1** (1.1 eV). Следует отметить, однако, что при больших значениях U слабо влияет на теоретический спектр $\sigma_{\text{theor}}(\omega)$.

Тот факт, что Δ в кристалле **2** (0.012 eV) больше величины Δ в кристалле **1** (0.006 eV), обусловлен тем, что в кристалле **2** минимальные расстояния между проводящими стопками EDT–TTF и анионным слоем (3.24–3.59 Å) меньше, чем в кристалле **1** (3.49–3.70 Å) [38]. Следовательно, влияние анионного слоя на проводящие стопки в случае кристалла **2** больше, чем в случае кристалла **1**.

Различия в величине и температурной зависимости коэффициентов затухания электронного перехода γ_e у кристаллов **1** и **2** ($\gamma_e=0.05$ и 0.27 eV соответственно) определяются разными механизмами. В кристалле **1** γ_e определяется электрон-фононным взаимодействием, что подтверждается его уменьшением при уменьшении температуры. В кристалле **2** коэффициент затухания γ_e обусловлен другим механизмом, а именно: большой диапазон расстояний между катион-радикалами в стопках и углов между плоскостями катионов [38], а также различная степень их компланарности определяют большую ширину максимума соответствующего электронного перехода и, следовательно, большую величину коэффициента затухания γ_e этого перехода и его независимость от температуры.

Характерной особенностью кристалла **1** является увеличение интеграла переноса электронов t при понижении температуры (наиболее заметное для $\mathbf{E} \perp (\mathbf{a} - 3\mathbf{b})$ (рис. 4.6)). Предположительно, увеличение t при понижении температуры связано с уменьшением расстояний между молекулами A, B, C в стопках при охлаждении кристалла (3.47, 3.49, 3.46 Å) при 295K и (3.44, 3.44, 3.40 Å) при 110K. Это обстоятельство приводит к увеличению интегралов перекрытия соседних молекулярных π -орбиталей и, следовательно, к увеличению интеграла переноса.

Рассмотрим случай b . На различие рассматриваемых параметров электронной системы в кристаллах **1** и **2** может влиять также различное направление проводящих стопок в соседних

проводящих слоях этих кристаллов. В кристалле **1**, с ортогональным направлением стопок в соседних слоях каждый слой более изолирован, электроны в нем более локализованы. В кристалле **2**, с параллельным направлением стопок в соседних слоях возможно взаимодействие параллельных электрических дипольных моментов кластеров в проводящих стопках соседних слоев.

(EDT-TTF) ₃ Hg ₂ Br ₆			κ -(BEDT-TTF) ₂ (Cu[N(CN) ₂])Cl				
N	ω_n^*		$g_n \cdot 10^{-2}, \text{eV}$	$\omega_\alpha, \text{cm}^{-1}$	$\nu_\alpha(\text{A}_g)$	$g_\alpha \cdot 10^{-2}, \text{eV}$	характер ВМК
	cm^{-1}	eV					
1	2830	0.35	~ 0.05	2919	ν_1	-	C-H валентные
2	1428	0.177	1.0	1496	ν_2	1.2	C=C валентные
3	1350	0.167	2.7	1468	ν_3	8.3	C=C валентные
4	1293	0.160	0.37	1370	ν_4	1.1	H-C-H деформационные
5	1180	0.146	0.19	1276	ν_5	2.0	H-C-H деформационные
6	1100	0.136	0.31	977	ν_6	0.2	C-C валентные C-H деформационные
7	890	0.110	0.41	912	ν_7	3.2	C-C валентные C-H деформационные
8	755	0.094	0.62	-	-	-	

Таблица 4.1 Константы электронно-колебательного взаимодействия кристаллов (EDT-TTF)₃Hg₂Br₆ (g_n) и кристаллов κ -(BEDT-TTF)₂(Cu[N(CN)₂])Cl (g_α) [17], а также их вероятное отнесение.

Удовлетворительная подгонка $\sigma_{\text{theor}}(\omega)$ к экспериментальному спектру $\sigma(\omega)$ (рис. 4.5) в области особенностей ЭКВ (700–1600 cm^{-1}) позволила также оценить константы ЭКВ (g_n) в кристаллах в рамках теории [26]. Для кристалла **1** полученные результаты при 15K приведены в таблице. Для идентификации наблюдаемых особенностей ЭКВ ($n = 1-8$) в таблице приведены также константы взаимодействия электронной системы с A_g -ВМК для органического проводника κ -(BEDT-TTF)₂(Cu[N(CN)₂])Cl при 20K, определенные в работе [17], их отнесение и характер ВМК по данным работ [60,66,46].

Из таблицы 4.1 видно, что величины g_n для валентных колебаний связей C=C в кристалле (EDT-TTF)₃Hg₂Br₆ ($n = 2, 3$) сравнимы с величинами g_α , которые были определены для молекулярных проводников на основе BEDT-TTF [30,44]. Однако особенности, связанные с

изгибными колебаниями связей Н–С–Н ($n = 4, 5$), и валентными и изгибными колебаниями связей С–С и С–С–Н ($n = 6, 7$) в спектрах кристалла **1**, значительно более слабые (рис. 4.3, а) и соответствующие величины g_n значительно меньше. Это различие должно быть связано с разной симметрией молекул. Плоская сопряженная молекула BEDT–TTF имеет симметрию $D2h$, и наблюдаемое разрешенное по симметрии ЭКВ в спектрах проводников на основе этой молекулы относится к Ag -колебаниям [45,61]. В случае молекулы EDT–TTF к Ag -симметрии могут относиться только валентные колебания центральной и внешних связей С=С ее плоского сопряженного скелета. Поэтому особенностям $n = 2$ и 3 соответствуют наибольшие константы взаимодействия g_n .

По приведенным в таблице значениям g_n для кристалла **1** была определена энергия связи молекулярного полярона $E_p = \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 / \omega_{\alpha} = 45 \text{ cm}^{-1} = 0.006 \text{ eV}$ ($T = 20 \text{ K}$). Обращает на себя внимание тот факт, что полученная величина E_p близка к энергии активации проводимости на постоянном токе $E_a \approx 0.01 \text{ eV}$ для $T < 70 \text{ K}$ [24]. Это означает, что в электронной структуре кроме локализованных на кластерах (тримерах) электронов (дырок), имеются "блуждающие" [16] носители заряда, которые определяют проводимость на постоянном токе σ_{dc} . Полученный результат (то, что E_a близка к E_p) наводит на мысль, что такими носителями являются молекулярные поляроны, обусловленные взаимодействием носителей с внутримолекулярными валентными колебаниями центральной и внешних связей С=С молекулы EDT–TTF.

Глава 5. Оптические исследования межмолекулярных электронных взаимодействий и «свободных» носителей заряда в квазидвумерных органических проводниках и сверхпроводниках группы κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂Br_xCl_{1-x}]

5.1 Введение

Квазидвумерные органические проводники представляют собой слоистые ион-радикальные молекулярные слои с верхней неполностью заполненной электронной зоной с сильными электронными корреляциями и взаимодействием носителей заряда с внутримолекулярными колебаниями. Благодаря этому такие соли обладают необычными электронными свойствами, отличающими их от элементарных металлов. Основным состоянием у них может быть металлическое состояние, конкурирующие моттовский изолятор, магнитоупорядоченное или сверхпроводящее состояния в зависимости от ширины и заполнения исходной металлической зоны и характера электрон-фононных взаимодействий [1–4]. Среди этих соединений наибольший интерес исследователей вызывают катион-радикальные соли молекулы BEDT-TTF (bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene, рис. 5.1, сверху) с различными анионами и ее производных, так что в настоящее время получено большое число солей, среди которых имеются сверхпроводники с $T_c = 12.8$ К при нормальном давлении [46–48]. Оптические исследования этих соединений опубликованы в работах [15,32,43,49,50], в которых впервые было обнаружено электронно-колебательное взаимодействие (ЭКВ) в виде аномальных интенсивных особенностей в спектрах и ИК-области и проявление электрон-электронных кулоновских взаимодействий. Роль ЭКВ в электропроводности и появлении сверхпроводимости в органических проводниках, так же как и другие свойства этих материалов, представлены в [51].

Группа изоструктурных солей κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]_x ($X = \text{Cl}, \text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$) была впервые представлена в работах [46,47,48,52]. Соль с Br является сверхпроводником при нормальном давлении с $T_c = 11.6$ К; соль с Cl имеет переход в диэлектрическое состояние ниже 50 К и становится сверхпроводником при $T_c = 12.8$ К под давлением около 0.3 kbar; соль с $X = \text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ — сверхпроводник с $T_c = 11.3$ К.

Кристаллы этих соединений относятся к ромбической сингонии, пространственная группа $Pnma$, $Z = 4$. Структура состоит из параллельных плоскости (ac) слоев катион-радикалов BEDT-TTF^{+0.5e}, чередующихся вдоль оси b со слоями полимерных анионов Cu[N(CN)₂]_x^{-1e}. Слои катион-радикалов состоят из димеров (BEDT-TTF)₂^{+1e}, упакованных взаимно перпендикулярно друг другу характерным для κ -фазы способом (рис.5.1, снизу). Благодаря перекрытию верхних незаполненных π -орбиталей BEDT-TTF в плоскости (ac) в

кристаллах образуется исходная квазидвумерная металлическая зона.

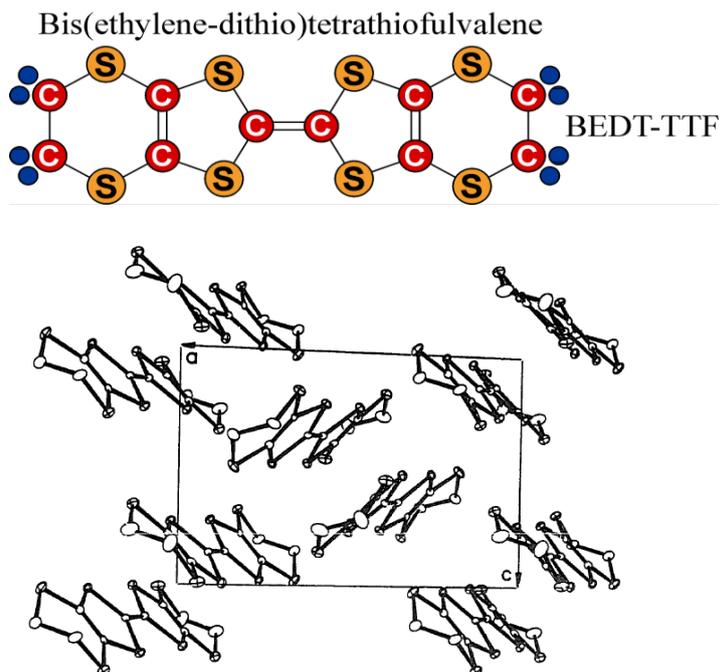


Рис 5.1 Молекула BEDT-TTF (сверху) и структура проводящих слоев соединений группы κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]_x (снизу).

В главе представлены экспериментальные спектры отражения и спектры оптической проводимости в поляризованном свете соединений κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} как функции температуры в диапазоне $T = 20-300$ К и содержания Br ($x = 0, 0.4, 0.73, 0.85$ и 0.9). Наличие в группе солей κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} переходов как в сверхпроводящее состояние, так и в диэлектрическое состояние, а так же наблюдаемые в спектрах сильные полосы ЭКВ позволили предположить, что в переносе заряда участвуют носители двух типов: носители, локализованные на двух взаимно ортогональных димерах (кластерах), и квазисвободные носители.

В диссертации был проведен количественный анализ спектров проводимости для ($x = 0, 0.4, 0.73, 0.85$ и 0.9) в рамках «кластерной тетрамерной» модели [63]. Определены физические параметры, характеризующие данные электронные переходы: энергия кулоновского отталкивания двух электронов (дырок) на одной молекуле, интегралы переноса электронов между молекулами внутри димера и между ортогональными димерами, константы взаимодействия электронов с полносимметричными колебаниями (A_g -ВМК), которые характеризуют также межмолекулярные электронные взаимодействия. Определены также плазменная частота и постоянная затухания квазисвободных (друдевских) носителей.

Представляет интерес изучить указанные межмолекулярные взаимодействия в кластерах и свойства квазисвободных электронов для всей группы органических квазидвумерных

проводников κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} с $x = 0, 0.4, 0.73, 0.85$ и 0.9 и проследить за их изменением при увеличении содержания Br в анионе и соответствующем изменении основного состояния от диэлектрического состояния при $x = 0$ и 0.4 к промежуточному состоянию, близкому к моттовскому диэлектрику, для $x = 0.73$ и сверхпроводящему состоянию $x = 0.85$ ($T_c = 12\text{K}$) и $x = 0.9$ ($T_c = 11.6\text{K}$). Для анализа были выбраны спектры отражения $R(\omega)$ и спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. В этой поляризации вследствие наклона длинной оси молекулы BEDT-TTF к плоскости (ac) [28] и анизотропии интегралов перекрытия [29] более отчетливо проявляется внутридимерный перенос заряда (хорошо выраженный при низких температурах максимум вблизи $3200\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$) наряду с переносом заряда с димера на димер в кластере (широкий максимум при $1500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) [30].

5.2. Эксперимент

Поляризованные спектры отражения рис 5.2 монокристаллов группы κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} в области от 50 до 6000 cm^{-1} при температурах от 20 до 300 K были получены с помощью ИК Фурье-спектрометра Bruker IFS 113v и гелиевого прокачанного криостата Конти [16,30].

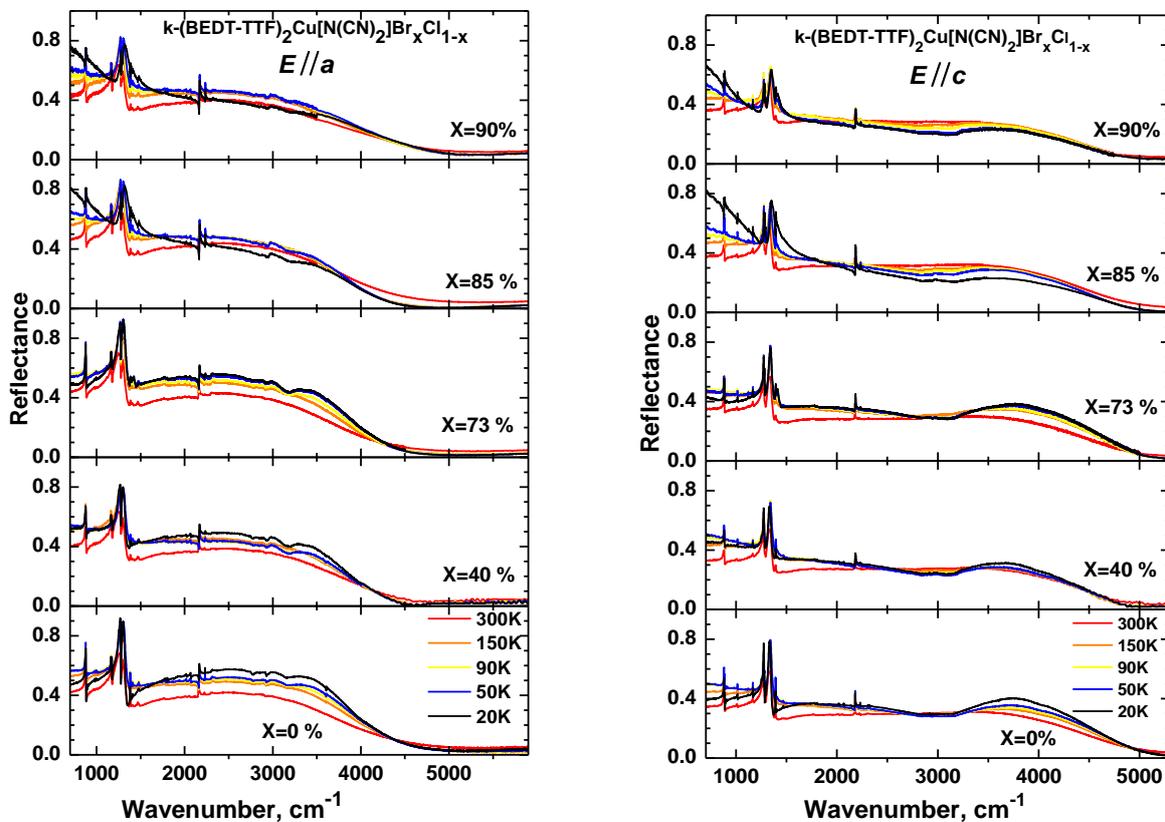


Рис 5.2 Спектры отражения кристаллов κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} с различным стехиометрическим коэффициентом (x) в поляризациях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ при $T = 20\text{--}300\text{K}$.

Видно, что при указанных температурах у кристаллов с металлическим типом проводимости ($x=0.73, 0.85, 1$) наблюдается увеличение отражения при уменьшении частоты только в самой низкочастотной области ($50-1000 \text{ cm}^{-1}$), что отличает их от обычных атомных металлов, у диэлектриков ($x=0, 0.4$) такого увеличения не наблюдается. При более высоких частотах ($> 1000 \text{ cm}^{-1}$) у всех кристаллов наблюдаются широкий максимум в области $3500-3700 \text{ cm}^{-1}$ и интенсивные особенности в области $400-1500 \text{ cm}^{-1}$, обусловленные взаимодействием электронной системы с A_g -ВМК (см. Введение). Необходимо отметить также пологий участок спектра $R(\omega)$ в интервале $1500-3000 \text{ cm}^{-1}$.

Следует обратить внимание на наличие второго широкого максимума в области плазменной частоты $3500-4500 \text{ cm}^{-1}$ в поляризации $\mathbf{E} // \mathbf{c}$ для всех x . Возможно, анизотропия экспериментальных спектров $R(\omega)$ в плоскости (ac) может быть обусловлена различной ориентацией молекул BEDT-TTF относительно осей a и c и зависимостью интегралов перекрывания от диэдрального угла θ между плоскостями молекул в структуре k -фазы (рис 5.1). Поскольку длинная ось молекулы BEDT-TTF наклонена под острым углом к оси a ($\sim 56^\circ$), мы полагаем, что интеграл перекрытия между соседними ортогональными димерами вдоль оси a больше соответствующего интеграла вдоль оси c , в то время как внутримерные интегралы перекрытия вдоль осей a и c близки.

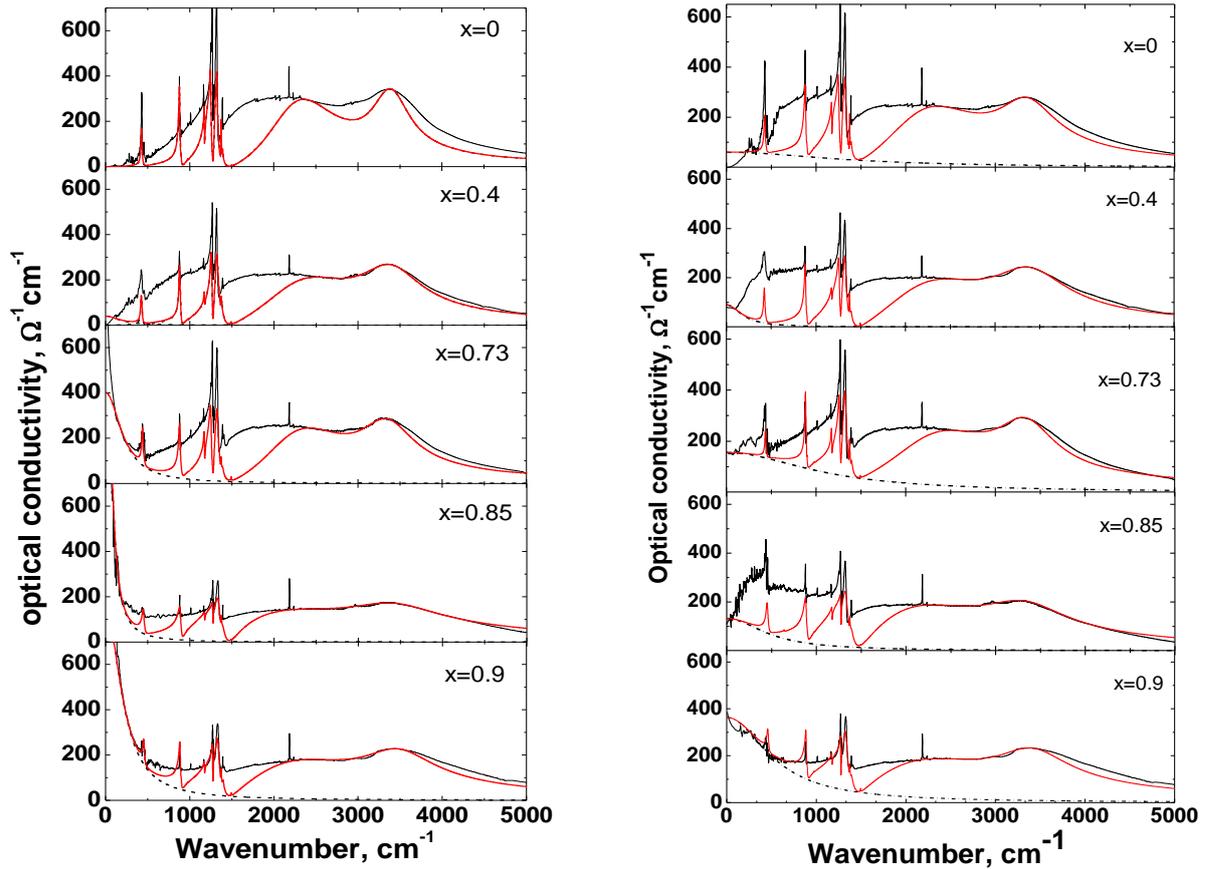


Рис.5.3 Экспериментальные (черным) и расчетные (красным) спектры оптической проводимости кристаллов κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br $_x$ Cl $_{1-x}$ в поляризации $E//c$ для различных x при $T=20$ К (слева) и $T=50$ К (справа). Пунктиром – расчетный вклад в оптическую проводимость квазисвободных носителей.

Спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ были получены с помощью соотношений Крамерса–Кронига. При этом в низкочастотной области спектров ($< 100 \text{ cm}^{-1}$) использовалась экстраполяция Хагена–Рубенса для кристаллов с «металлическим» типом проводимости и $R = \text{const}$ для диэлектриков. Для высокочастотной экстраполяции ($> 10\,000 \text{ cm}^{-1}$) использовались экспериментальные данные о спектрах отражения $R(\omega)$ аналогичных материалов в области $9000\text{--}40\,000 \text{ cm}^{-1}$ [43] и стандартная экстраполяция при более высоких частотах.

На рис. 5.3 представлены спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ этих кристаллов для $E//c$ при температурах 20 и 50 К соответственно. Видно, что указанные особенности $R(\omega)$ проявляются в спектрах $\sigma(\omega)$ наиболее отчетливо: 1) у кристаллов Vg-0.9 и Vg-0.85 наблюдается резкий рост σ в области низких частот ($\omega < 500 \text{ cm}^{-1}$), указывающий на металлический «друдевский» характер электропроводности в этой области, при этом у Vg-0.73 (рис. 2, *c*) низкочастотный рост σ гораздо более слабый; 2) для всех кристаллов в ИК-спектрах кроме заметного максимума при $3200\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$ проявляется второй, гораздо более размытый максимум в области $1500\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ (где спектр $R(\omega)$ имеет пологий вид), который у Vg-0.9 и Vg-0.85 постепенно переходит в «друдевский» рост σ . Положение указанных максимумов практически не зависит от температуры. Обращает на себя внимание тот факт, что интенсивность полос ЭКВ (область $400\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$) у Vg-0.9 и Vg-0.85 гораздо более слабая, чем у Vg-0.73, Vg-0.4 и Vg-0.

5.3. Обсуждение результатов

5.3.1 Теоретическая модель

На рис. 5.3 представлены спектры оптической проводимости $\sigma(\omega)$ этих кристаллов для $E//c$ при температурах 20 и 50 К соответственно. Видно, что указанные особенности $R(\omega)$ проявляются в спектрах $\sigma(\omega)$ наиболее отчетливо: 1) у кристаллов Vg-0.9 и Vg-0.85 наблюдается резкий рост σ в области низких частот ($\omega < 500 \text{ cm}^{-1}$), указывающий на металлический «друдевский» характер электропроводности в этой области, при этом у Vg-0.73 (рис. 2, *c*) низкочастотный рост σ гораздо более слабый; 2) для всех кристаллов в ИК-спектрах кроме заметного максимума при $3200\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$ проявляется второй, гораздо более размытый максимум в области $1500\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ (где спектр $R(\omega)$ имеет пологий вид), который у Vg-0.9 и Vg-0.85 постепенно переходит в «друдевский» рост σ . Положение указанных максимумов практически не зависит от температуры. Обращает на себя внимание тот факт, что интенсивность полос ЭКВ (область $400\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$) у Vg-0.9 и Vg-0.85 гораздо более слабая, чем у Vg-0.73, Vg-0.4 и Vg-0.

В настоящее время существуют два теоретических подхода к анализу оптических спектров низкоразмерных молекулярных проводников.

1. Теория, которая рассматривает случай металлической наполовину заполненной электронной зоны с сильными корреляциями, когда хаббардовское взаимодействие U меньше соответствующей величины, необходимой для перехода в состояние моттовского изолятора [53], и не рассматривает ЭКВ и природу наблюдаемых в спектрах

максимумов в ИК-области.

2. «Кластерные» модели [9,40,54], которые описывают в приближении гамильтониана Хаббарда перенос заряда между соседними молекулами, образующими димеры, тримеры и тетрамеры (кластеры) в проводящих стопках или слоях в структуре кристаллов, и взаимодействие этого электронного перехода с A_g -ВМК. Указанная модель не описывает низкочастотного резкого роста $\sigma(\omega < 500 \text{ см}^{-1})$ и природу металлического состояния. Но наблюдаемую в k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} анизотропию экспериментальных спектров можно объяснить в именно рамках кластерного подхода.

Наблюдаемые в спектрах всего семейства кристаллов k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} интенсивные полосы электронно-колебательного взаимодействия ($700\text{-}1600\text{ см}^{-1}$) и их соотношение позволили сделать предположение об участии в переносе заряда двух видов носителей заряда: локализованных на тетрамерах дырок и квазисвободных. К тому же в терминах кластерного подхода становится возможным объяснить наличие в спектрах $\sigma(\omega)$ в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ широкого максимума области $3200 - 3300 \text{ см}^{-1}$ кластере (хорошо выражен при низких температурах). Предполагается, что этот пик связан с внутримоллекулярным переносом заряда.

На основании изложенного выше для количественного описания представленных на рис. 5.4 спектров $\sigma(\omega)$ и получения информации о межмолекулярных взаимодействиях в кристаллах и о свободных носителях заряда мы использовали комбинацию кластерной теории и модели Друде $\varepsilon = \varepsilon_\infty - \omega_p^2 / (\omega^2 + i \Gamma_D \omega)$ аналогично тому, как это было сделано в [55] для анализа оптических спектров молекулярного сверхпроводника k -(BETS)₄Hg_{2.84}Br₈, а также в [17] для описания спектров Br-0.9 и Br-0 в поляризациях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и объяснения их.

Принятое нами кластерное приближение описывается уравнениями

$$H = H_e + H_V + \sum_{\alpha,i} g_{\alpha,i} n_i Q_{\alpha,i} - \mathbf{p} \times \mathbf{E}. \quad (5.1)$$

Здесь первые два члена описывают соответственно электроны (дырки) и внутримоллекулярные колебания каждой молекулы в отсутствие ЭКВ, третий член описывает ЭКВ в линейном приближении, где $g_{\alpha,i}$ обозначает константы ЭКВ электронной плотности дырок n_i на молекуле i и моды $\alpha(A_g)$ колебаний этой молекулы с безразмерной координатой $Q_{\alpha,i}$. Последний член представляет энергию взаимодействия электрического дипольного момента \mathbf{p} тетрамера, наведенного смещением электронной плотности дырок во внешнем электрическом поле \mathbf{E} .

Электронный гамильтониан H_e принимается в приближении Хаббарда

$$H_e = \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} - t \sum_{\sigma} (c_1^+ c_2 + c_3^+ c_4 + h.c.) - t' \sum_{\sigma} (c_2^+ c_3 + c_2^+ c_4 + h.c.) \quad (5.2)$$

где U — энергия кулоновского отталкивания двух электронов (дырок) на одной молекуле BEDT-TTF, t и t' — соответственно интегралы переноса заряда между молекулами внутри димера и между димерами.

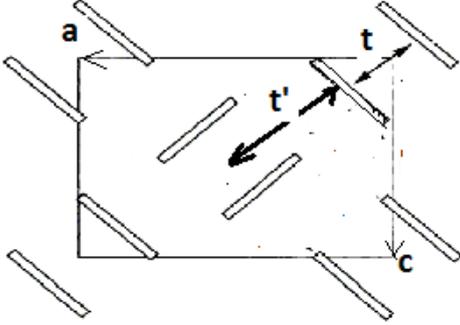


Рис 5.4 Схематическое изображение кластера из двух ортогональных димеров с соответствующими интегралами (энергиями) переноса заряда с молекулы на молекулу BEDT (t) и с димера на димер (t').

Расчет комплексной оптической проводимости кристаллов $\sigma_{\text{cryst}}(\omega)$ с учетом анизотропии структуры и ориентации молекул в плоскости (ac) описан более подробно в [63,64]. Общая проводимость кристалла для поляризации $E \parallel c$ определяется как сумма оптической проводимости локализованных на димерах (σ_{dim}) и тетрамерах (σ_{tetra}) электронов (дырок) и проводимости квазисвободных «друдевских» носителей заряда (σ_{Drude})

В этом упрощенном предположении общая проводимость кристалла определяется выражениями:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{cryst}}(\omega) &= \sigma_{\text{tetra}} + \sigma_{\text{Drude}} && \text{для } E \parallel a \\ \sigma_{\text{cryst}}(\omega) &= (1-\delta) \sigma_{\text{tetra}} + \delta \sigma_{\text{Drude}} + \sigma_{\text{Drude}} && \text{для } E \parallel c \end{aligned} \quad (5.3)$$

Параметр δ определяет долю внутридимерных переходов, для которых $t' = 0$,

Величина σ_{tetra} определяется из выражения

$$\sigma_{\text{tetra}}(\omega) = -i\omega N(\mathbf{p}, [\mathbf{I} - \mathbf{X} \text{diag} \mathbf{D}]^{-1} \mathbf{X} \mathbf{p}) \quad (5.4)$$

$$\text{где } \mathbf{p} = \begin{pmatrix} e(a + a') \\ ea \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

$$\mathbf{D} \text{ - диагональная матрица } D_{ii}(\omega) = \sum_{\alpha} \frac{2g_{\alpha i}^2 \omega_{\alpha i}}{\omega_{\alpha i}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\alpha i}} \quad (5.6)$$

$\omega_{\alpha i}$, $\gamma_{\alpha i}$ — частота и коэффициент затухания α -моды A_g — ВМК,

\mathbf{X} означает матрицу электронных поляризуемостей с элементами

$$X_{ij} = \sum_{\beta} \frac{\langle 1 | n_i | \beta \rangle \langle \beta | n_j | 1 \rangle}{\omega_{\beta 1}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{\beta}} 2\omega_{\beta 1} \quad (5.7)$$

Где Γ_{β} – феноменологический коэффициент затухания электронного возбуждения с переносом заряда с энергией $\omega_{\beta 1} = E_{\beta} - E_1$; E_{β} и $|\beta\rangle$ – собственные величины и собственные функции электронного гамильтониана 5.2.

5.3.2 Результаты расчетов

На рис. 5.3, 5.5 вместе с экспериментальными спектрами $\sigma_{\text{exp}}(\omega)$ представлены полученные расчетные зависимости: $\sigma_{\text{dim}}(\omega)$, $\sigma_{\text{tetra}}(\omega)$, $\sigma_{\text{Drude}}(\omega)$ и общей проводимости $\sigma_{\text{cryst}}(\omega)$ для кристаллов Br-0, Br-0.4, Br-0.73, Br-0.85 и Br-0.9 при $T = 20$ и 50 К соответственно. Для достижения наилучшего совпадения экспериментальных спектров проводимости и теоретических зависимостей использовалось графическое приложение собственной разработки, в котором поиск оптимальных параметров модели осуществлялся методом последовательных итераций. Интерфейс программы более подробно представлен в приложении 1.

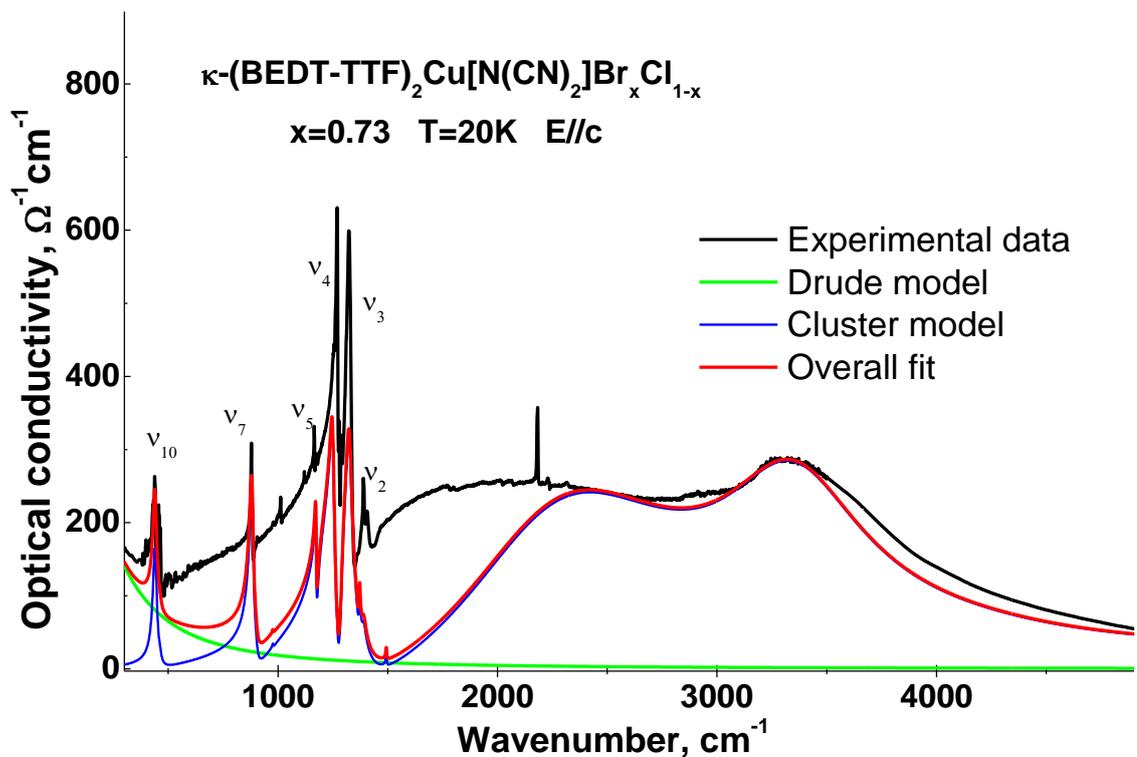


Рис 5.5 Экспериментальные и расчетные спектры оптической проводимости κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br $_x$ Cl $_{1-x}$ ($x=0.73$) в поляризации E//c при T=20K.

Экспериментальные данные- черным, вклад в $\sigma(\omega)$ локализованных на кластере носителей заряда - синим, вклад квазисвободных носителей - зеленым, результирующая теоретическая кривая- красным. Особенности ЭКВ - ν_i

Следует обратить внимание на то, что во всей серии спектров (рис 5.3) наблюдается хорошее соответствие теории и эксперимента как в низкочастотной области ($\omega < 600 \text{cm}^{-1}$), так и в диапазоне электронных переходов и плазменного края ($2500 \text{cm}^{-1} - 6000 \text{cm}^{-1}$). Однако область частот ($700-2000 \text{cm}^{-1}$) описывается предложенной комбинированной моделью не так точно. Для наглядности приведен пример подгонки спектра оптической проводимости проводника $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ ($x=0.73$) (рис 5.5), где подробно продемонстрированы области хорошего и удовлетворительно соответствия. Действительно, высокочастотная область спектров ($\omega > 2500 \text{cm}^{-1}$) прекрасно описывается кластерной «тетрамерной» моделью. Но часть спектра, содержащая ЭКВ, совпадает с экспериментом лишь качественно. Построенная теоретическая кривая (красным) имеет отрицательную производную в интервале ($500-800 \text{cm}^{-1}$), а экспериментальная кривая оптической проводимости (черным) имеет тенденцию расти вплоть до 1500cm^{-1} .

Одной из причин невозможности достичь высокой точности совпадения теоретических кривых с экспериментальными в области ЭКВ является одномерность «кластерной» модели. Действительно, учет двумерности в гамильтониане Хаббарда (5.1) дал бы в расчетах более размытые максимумы ЭКВ ($\nu_{1...7}$), что лучше бы соответствовало экспериментальным спектрам проводимости. Вторая причина – это принятое в «комбинированной» модели упрощение: отсутствие взаимодействия квазисвободных носителей заряда (модель Друде) и молекулярных колебаний. Как показано в главе 3, учет взаимодействия квазисвободных носителей заряда и ВМК позволил бы поднять базовую линию теоретических спектров в области ($700-1500 \text{cm}^{-1}$), что привело бы к лучшему совпадению теории и эксперимента. Но в таком случае, количество параметров теоретической модели возросло бы вдвое, что негативно сказалось бы на точности вычисления параметров металлической зоны.

Руководствуясь правилом сумм [56], для исследованного частотного диапазона, была рассчитана сила осциллятора f наблюдаемых электронных переходов в исходной металлической зоне с сильными корреляциями, которая определяет эффективное число свободных электронов (дырок) на димер,

$$f = N_{eff} = (2m/\pi N e^2) \int \sigma(\omega) d\omega \quad (5.8)$$

где m — масса свободного электрона, N — концентрация невзаимодействующих носителей в исходной «металлической» зоне (равная концентрации димеров), $\omega_0=6000\text{cm}^{-1}$ (верхний предел интегрирования, больший плазменной частоты невзаимодействующих носителей ω_p).

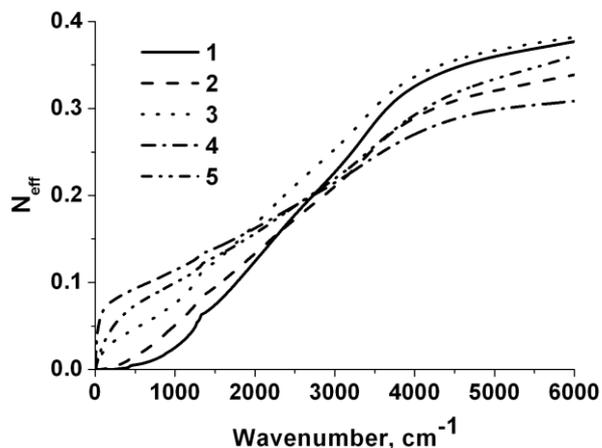


Рис 5.6 Сила осциллятора $N_{\text{eff}}(\omega)$ соответствующих электронных переходов $\sigma_{\text{exp}}(\omega)$ для: $x=0$ (1), 0.4 (2), 0.73 (3), 0.85 (4), 0.9 (5)

Как уже говорилось, расчетные спектры $\sigma(\omega)$ для всех хкристаллов достаточно хорошо описывают: положение и интенсивность электронных ИК-максимумов, обусловленных переносом заряда между молекулами в димерах σ_{dim} и тетраметрах σ_{tetra} , проявление особенностей ЭКВ и их положение в спектрах, а также низкочастотный вклад «друдевских» электронов (рис.5.3, 5.5). Полученные путем сравнения спектров величины t , t' , U , $\Gamma_{\beta(\text{dim})}$, $\Gamma_{\beta(\text{tetra})}$, ω_p , Γ_{Drude} , а также N_{eff} приведены в табл. 5.1 и 5.2 для $T = 20$ и 50 К соответственно.

Параметр	X				
	0	0.4	0.73	0.85	0.9
t , (eV)	0.205	0.206	0.203	0.210	0.213
t'/t	0.62	0.64	0.66	0.53	0.59
t' , (eV)	0.127	0.132	0.134	0.111	0.126
U , (eV)	0.291	0.310	0.286	0.297	0.285
$\Gamma_{\beta(\text{dim})}$, (eV)	0.07	0.12	0.105	0.273	0.180
$\Gamma_{\beta(\text{tetra})}$, (eV)	0.15	0.19	0.184	0.310	0.270
$\omega_{p(\text{Drude})}$, (eV)	0	0.062	0.165	0.192	0.238
Γ_{Drude} , (eV)	--	0.03	0.027	0.008	0.027
N_{eff}	0.38	0.34	0.38	0.31	0.36
m^*/m_0	2.7	2.9	2.6	3.1	2.8 (+ 10%)
$n_{\text{Drude}} \text{ cm}^{-3}$	0	2.4×10^{19}	1.7×10^{20}	2.3×10^{20}	3.4×10^{20}

Таблица 5.1. Параметры электронных возбуждений в спектрах органических проводников κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ Br $_x$ Cl $_{1-x}$] ($E \parallel c$) при температуре 20К для $x = 0, 0.4$,

0.73, 0.85, 0.9

Параметр	X				
	0	0.4	0.73	0.85	0.9
t , (eV)	0.203	0.206	0.203	0.202	0.208
t'/t	0.62	0.63	0.71	0.574	0.585
t' , (eV)	0.126	0.131	0.144	0.115	0.122
U , (eV)	0.288	0.298	0.290	0.286	0.291
$\Gamma_{\beta(\text{dim})}$, (eV)	0.10	0.131	0.10	0.146	0.171
$\Gamma_{\beta(\text{tetra})}$, (eV)	0.18	0.22	0.19	0.27	0.28
$\omega_{\text{p-Drude}}$, (eV)	0.06	0.074-0.08 [□]	0.123	0.142	0.248
Γ_{Drude} , (eV)	~0.06	0.025-0.031	0.041	0.062	0.069
N_{eff}	0.37	0.34	0.39	0.32	0.35
$(m^*/m_{\text{opt}})_{\text{dispersial}}$	2.7	2.9	2.7	3.1	2.9 ($\pm 10\%$)
n_{Drude} cm ⁻³	$\sim 2 \cdot 10^{19}$	$3.48 \cdot 10^{19}$	$9 \cdot 10^{19}$	$1.4 \cdot 10^{20}$	$3.9 \cdot 10^{20}$

Таблица 5.2. Параметры электронных возбуждений в спектрах органических проводников κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} в поляризации ($E \parallel c$) при температуре 50 К для $x = 0, 0.4, 0.73, 0.85, 0.9$

Из табл. 5.1, 5.2 видно, что параметры, характеризующие перенос заряда между молекулами в димерах и тетрамерах, в том числе значение величины U/t (1.3–1.5), практически одинаковы для всех кристаллов (в пределах точности определения в рамках данной модели). Это факт свидетельствует о сильных электронных корреляциях как в соединениях с переходом металл/диэлектрик (М/Д) (Br-0, Br-0.4), так и с переходом металл/сверхпроводник (М/СП) (Br-0.85, Br-0.9). Следует отметить, что полученная энергия кулоновского отталкивания двух дырок на одной молекуле BEDT-TTF²⁺ $U = 0.30 \pm 0.01$ eV больше энергии отталкивания двух дырок на одном димере (BEDT-TTF)₂²⁺ $U = 0.25$ eV.

В [57] высказано мнение о том, что в κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl антиферромагнитное упорядочение спинов и переход в диэлектрическое состояние скорее обусловлены сильными электронными корреляциями, чем образованием волны спиновой плотности, характерным для квазиодномерных соединений.

Из табл. 1 и 2 видно также, что у сверхпроводников Br-0.85, Br-0.9, у которых имеется интенсивный низкочастотный вклад «двудевских электронов» в $\sigma(\omega)$, коэффициенты затухания электронных переходов между молекулами в кластере $\Gamma_{\beta(\text{dim})}$ и $\Gamma_{\beta(\text{tetra})}$ имеют большие значения, чем у Br-0, Br-0.4. Этот результат объясняется наличием структурного беспорядка в соединениях с переходом М/СП (Br-0.85, Br-0.9) и указывает на взаимодействие квазисвободных носителей заряда с локализованными на кластерах электронами.

Представленные в таблицах значения $f=N_{\text{eff}}$ (0.38–0.31) существенно меньше соответствующего значения для свободных (невзаимодействующих) носителей $N_{\text{eff}} = 1$. Это обстоятельство указывает на то, что кулоновские корреляции и ЭКВ играют существенную роль в кинетических явлениях в исследованных молекулярных проводниках и сверхпроводниках.

Этот вывод имеет общий характер для молекулярных проводников на основе молекулы BEDT–TTF и был сделан ранее для BEDT–TTF₄Hg_{2.89}Br₈ и BEDT–TTF₂Cu(NCS)₂ в работе [58]. В табл. 5.1 и 5.2 приведены также оптическая эффективная масса носителей заряда $m^*/m_0 = n_{\text{valent}}/N_{\text{eff}}$ ($n_{\text{valent}} = 1$) и концентрация друдевских электронов n_{Drude} , определенная по значению $\omega_p(\text{Drude})$ и m^* . Полученные значения $n_{\text{Drude}} = 3.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при 20 К и $3.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при 50 К для Br-0.9 совпадают с холловской концентрацией дырок в кристаллах κ -(BEDT–TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br в металлическом состоянии ($3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), определенной по эффекту Холла на постоянном токе и не зависящей от температуры [59]. (Следует отметить также, что для Br-0.85 значение m^*/m_0 совпадает с тем, которое было получено в [60] по расширенной модели Друде для низкочастотной области.)

Зависимости $N_{\text{eff}}(\omega)$ (рис. 5.5) показывают, что в ряду Br-0.9–Br-0 сила осциллятора перетекает от низких частот ($50\text{--}500 \text{ см}^{-1}$) к более высоким в ИК-области, в результате чего увеличивается интенсивность максимумов σ_{dim} и σ_{tetra} ($1500\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$), а также интенсивность особенностей взаимодействия сильно коррелированной электронной системы с внутри-молекулярными колебаниями ($400\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$).

Сравнивая полученные результаты с выводами теоретической работы [53], а также работ [30,60], можно предположить, что величина n_{Drude} определяет концентрацию квазичастиц в пике плотности состояний, образующемся на уровне Ферми в исходной металлической зоне при температуре $T < T_0$, в котором имеют место когерентные возбуждения. Спектральный вес этого пика исчезает при повышении температуры. Действительно, при $T = 90 \text{ К}$ низкочастотный друдовский вклад в $\sigma_{\text{exp}}(\omega)$ для Br-0.85, Br-0.9 отсутствует, но возникает слабо зависящий от частоты вклад в этот спектр, который можно связать с некогерентными возбуждениями в зонах Хаббарда. Величина T_0 приблизительно определяется температурой, при которой $\Gamma_{\text{Drude}} \approx \omega_p(\text{Drude})$ (для краткости не приводятся соответствующие спектры $\sigma(\omega)$ при 90К).

5.3.3 Электронно-колебательное взаимодействие

Проведенный количественный анализ спектров оптической проводимости так же позволил получить константы ЭКВ для различных температур и поляризаций. Для примера в таблице 5.3 приведены константы ЭКВ g_α полностью симметричных внутримолекулярных колебаний (A_g)-ВМК при 20 К.

X	$\nu_\alpha (A_g)$				$\nu_{38} B(2g)$ 1174cm ⁻¹	$\nu_\alpha (A_g)$		
	ν_2 1496cm ⁻¹	ν_3 1468 cm ⁻¹	ν_4 1370cm ⁻¹	ν_5 1276cm ⁻¹		ν_6 977 cm ⁻¹	ν_7 912 cm ⁻¹	ν_{10} 445, 432 cm ⁻¹
0.9	2	8	0.6	1	0.6	0.2	3.2	3
0.85	1	8	0.6	1	0.6	0.2	3.2	3.3
0.73	2.5	8	0.6	2	0.7	0.2	3.1	3.7
0.40	3.0	8	1	1.6	0.6	0.2	3.3	3.4
0.0	1.2	8.3	1.1	2	0.6	0.2	3.2	3

Таблица 5.3. Константы электронно-колебательного взаимодействия g_α ($10^{-2} eV$) κ - $(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br_xCl_{1-x}$ для $x = 0, 0.4, 0.73, 0.85, 0.9$ при $T = 20$ К в поляризации $E//c$.

П р и м е ч а н и е. Отнесение особенностей ЭКВ для молекулы BEDT-TTF симметрии D_{2h} [60]: ν_2, ν_3 — валентные колебания связей C=C; ν_4, ν_5, ν_7 — изгибные колебания связей H-C-H, C-C-H; ν_{10} (ν_{13} для симметрии молекулы C_{2h}) — валентные колебания связей C-S и изгибные колебания концевых связей C-H согласно [96].

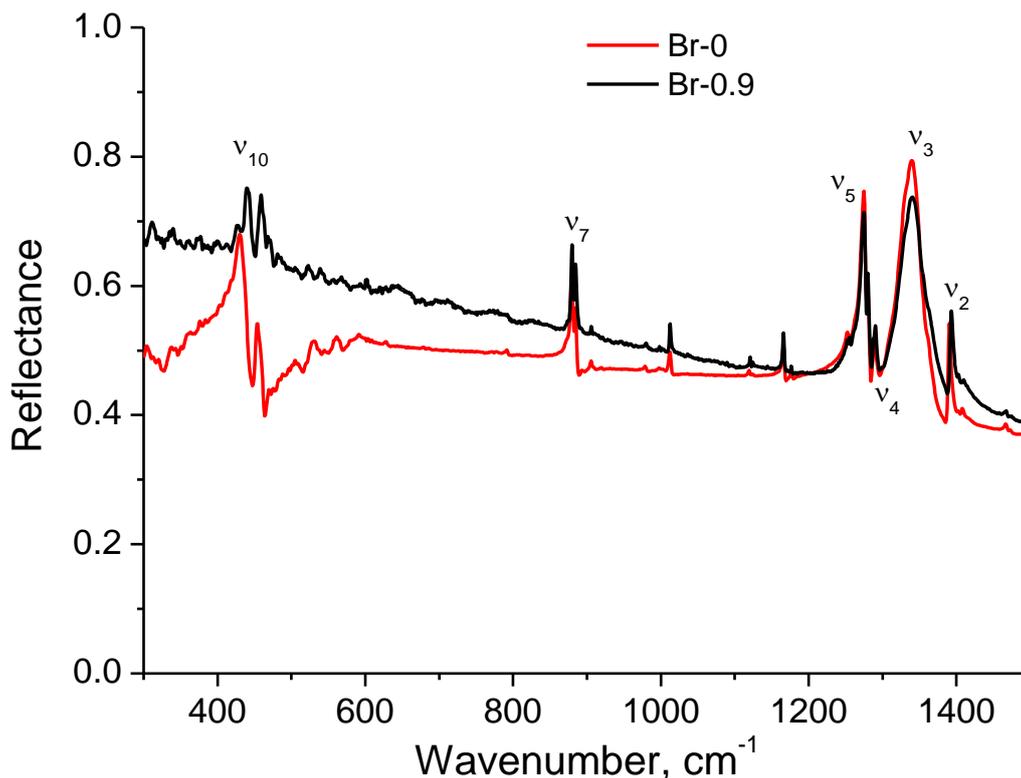


Рис 5.7 Колебательные особенности в спектрах отражения Br-0 и Br-0.9 в поляризации $E//c$ при $T=50\text{K}$.

Для отнесения особенностей ЭКВ в спектрах $\sigma(\omega)$ были использованы данные работ [45] для частот и формы A_g -ВМК плоской молекулы BEDT-TTF симметрии D_{2h} и иона $(\text{BEDT-TTF})^{+0.5e}$. Видно, что наибольшую константу ЭКВ имеют (A_g) -ВМК: ν_2 , ν_3 , ν_7 и ν_{10} для всех соединений.

ЭКВ приводит к низкочастотному сдвигу колебательных особенностей в спектрах $\sigma(\omega)$ от приведенных в табл.5.3 соответствующих рамановских частот (особенности ν_2 и ν_3 наблюдаются при 1267 и 1339 cm^{-1} , ν_7 — при 880, ν_{10} — при 441 cm^{-1}).

Колебание $\nu_5(A_g)$ проявляется как глубокий провал (антирезонанс) в наиболее интенсивных особенностях ν_2 и ν_3 без изменения частоты. Необходимо указать, что в кристаллах симметрия плоской молекулы BEDT-TTF D_{2h} понижается до C_{2h} или D_2 вследствие отклонения концевых $(\text{CH})_2$ -групп от плоскости молекулы в зависимости от их взаимного расположения. Для симметрии C_{2h} наиболее интенсивные особенности в спектрах отнесены к $\nu_4(A_g)$ — валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ -связи (1150–1450 cm^{-1}); $\nu_{10}(A_g)$ — «дыхание» скелетного кольца (880 cm^{-1}); $\nu_{13}(A_g)$ — валентные колебания $\text{C}-\text{S}$ -связей и изгибные колебания концевых $\text{C}-\text{H}$ -связей (вблизи 440 cm^{-1}) [16,61,62].

Отметим, что положение в спектрах всех особенностей ЭКВ (рис 5.7) и соответствующие им константы у исследованных кристаллов с различным содержанием Br в анионе и различным основным электронным состоянием (в пределах точности определения) одинаковы. Видно, однако, что интенсивность ЭКВ у сверхпроводников Br-0.9, Br-0.85 меньше, чем у кристаллов с переходом М/Д Br-0.4, Br-0. Эти экспериментальные факты указывают на то, что квазисвободные электроны не взаимодействуют с внутримолекулярными колебаниями.

Как было отмечено выше (табл. 5.1 и 5.2), у сверхпроводников Br-0.85, Br-0.90 наблюдается заметное увеличение коэффициента затухания электронов, локализованных на димерах и тетрамерах, по сравнению с Br-0.4 и Br-0. Также в спектрах наблюдается существенное различие у Br-0 и Br-0.9 тонкой структуры особенности $\nu_{10}(\nu_{13})(A_g)$ (вблизи 440 cm^{-1}), обусловленной изгибными колебаниями C–H-групп (рис 5.7) у Br-0 эта особенность имеет две компоненты: при 430 и 454 cm^{-1} , в то время как у Br-0.9 наблюдается четыре компонента: при 427 , 441 , 454 и 464 cm^{-1} на фоне поглощения квазисвободными носителями. Возможно, так различие может быть обусловлено разной ориентацией C–H-групп относительно плоскости молекулы и их структурной разупорядоченностью [93]. Не исключено, что этот факт препятствует переходу М/Д в кристаллах Br-0.9 и Br-0.85 и способствует сохранению металлического состояния при низких температурах и переходу М/СП.

Роль ЭКВ в появлении сверхпроводимости вызывает большой интерес исследователей (см. [51]). В этой связи необходимо отметить работу [62], в которой авторы изучали влияние магнитного поля на спектры $R(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ для Br-0 и Br-1.0 (в нашем обозначении) и установили, что индуцированные магнитным полем изменения вибрационных особенностей $R(\omega, H)$ и $\sigma(\omega, H)$ очень малы и не проявляются в этих спектрах непосредственно. Чтобы обойти эту проблему и увеличить чувствительность к возможным изменениям спектров $R(\omega, H)$, авторы изучали при 4.2 K интегральное отношение $\int R(H)/R(H=0)$ для особенностей при 880 и 1290 cm^{-1} . Они обнаружили для Br-1.0, а также для аниона $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ систематические слабые изменения ($\approx 3\%$) в приложенном магнитном поле, зависящие от критической температуры T_c и поля H_{c2} . Для Br-0 такие изменения не наблюдались. Полученные результаты позволили заключить, что ЭКВ наряду с другими взаимодействиями вносит определенный вклад в механизм спаривания в слоистых органических сверхпроводниках.

Заключение

1. Измерены в широком температурном интервале (10-300К) спектры отражения трех групп органических соединений с качественно различающейся структурой проводящих слоев, и, как следствие, с разными электрическими свойствами:

а) монокристаллов группы $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$, демонстрирующих при низких температурах сверхпроводящие ($x=0.027$) или диэлектрические ($x=0$) свойства.

б) монокристаллов $(\text{EDT-TTF})_6[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}]$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$, обладающих полупроводниковым характером температурной зависимости проводимости с изменяющимися энергиями активации.

в) монокристаллов соединений $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$ ($x=0..0.9$), среди которых есть как сверхпроводники ($x=0.9$ $T_c=11.3\text{K}$), так и диэлектрики ($x=0$ $T<50\text{K}$).

2. Для монокристаллов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$ обнаружено существенное изменение структуры спектров при уменьшении температуры ниже 35К в области $2500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, обусловленное появлением энергетической щели на уровне Ферми в спектре электронных состояний при переходе металл-диэлектрик пайерлсовского типа. Для монокристаллов с малым $x=0.027$ указанный переход не наблюдался, что соответствует сохранению металлического состояния в данной системе до самых низких температур.

3. Использование модели «фазовых фононов» позволяет адекватно описывать оптические функции низкоразмерных органических проводников и получать энергетические параметры электронной системы. Количественный анализ спектров $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ позволил связать наиболее интенсивную вибрационную особенность в спектрах отражения ($\omega_n = 1330\text{ cm}^{-1}$) с плоскостными валентными колебаниями двойной C=C связи. С высокой точностью были получены значения периодического потенциала V , связанного со статической модуляцией молекулярных орбиталей. Сравнение этой величины для кристаллов с разным стехиометрическим коэффициентом $x=0$ и $x=0.027$ и соответственно различными проводящими свойствами позволило сделать вывод о зависимости периодического потенциала от усредненного заряда одной молекулы EDT.

5. Для кристаллов с однонаправленными стопками $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$ установлена сильная зависимость спектров отражения от поляризации. Для кристаллов $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ анизотропия незначительна, что обусловлено наличием в структуре двух чередующихся независимых ортогональных подсистем стопок, разделенных слоем изолятора. Оптический отклик подобной структуры схож с откликом «квазидвумерной» электронной системы.

6. Показано, что кластерная (тримерная) модель позволяет количественно описать особенности спектров $(\text{EDT-TTF})_3[\text{Hg}_2\text{Br}_6]$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$, связанные

как с электронно-колебательным взаимодействием, так и с электронными переходами внутри тримера. Проанализированы различия положения полос электронного перехода в спектрах отражения этих соединений. Установлено, что величина интеграла переноса t (определяет положение широкого максимума в спектрах) сильно зависит от взаиморасположения противоионов относительно молекул EDT проводящего слоя. Напротив, значение константы взаимодействия (g_a) для плоскостного колебания двойной центральной C=C связи молекулы EDT-TTF мало отличаются для этих двух соединений.

7. В спектрах группы кристаллов k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} в поляризации E//c для всех x и температур (20-300К) в области частот 3500 см⁻¹ обнаружен дополнительный широкий максимум, связанный с преобладанием электронных переходов внутри димеров.

8. Анализ интенсивности полос электронно-колебательного взаимодействия (700-1600см⁻¹) для всего семейства кристаллов k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} позволил сделать вывод об участии в переносе заряда двух видов носителей: локализованных на «тетрамерах» дырок и квазисвободных носителей.

9. Полученные из соотношений Крамерса-Кронига спектры оптической проводимости группы кристаллов k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x} использовались для количественного описания проводящей системы в рамках кластерного подхода. Расчет значений энергетических параметров тетрамерной модели (описывает кластер из двух ортогональных димеров) и параметров электронно-колебательного взаимодействия показал, что:

а) У соединений с переходом М/СП ($x=0.85, 0.9$) наблюдается заметно больший коэффициент расчетного затухания электронных переходов по сравнению с величинами для соединений с $x=0, x=0.4$, что предопределено степенью структурного беспорядка. В кристаллах ($x=0.85, 0.9$) концевые СН₂-группы сильнее и хаотичнее отклонены от плоскости молекулы BEDT-TTF, что затрудняет переход М/Д пайерлсовского типа.

б) константа взаимодействия плоскостного колебания двойной центральной C=C связи молекулы BEDT оказалась близкой по значению к полученной в работе для соединения (EDT-TTF)₃[Hg₂Br₆].

Список публикаций автора по теме диссертации

1. Оптические исследования квазидвумерных органических металлов $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$ ($x=0$ и 0.027) --- сравнительный анализ в рамках модели "фазовых фононов". Петров Б.В., Волков М.П. (2022), Оптика и спектроскопия, т. 130, 11, страница: 1653
2. Оптические исследования фазового перехода металл/диэлектрик в органическом низкоразмерном проводнике $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]$. Власова Р.М., Петров Б.В., Жилиева Е.И., Торунова С.А., Любовская Р.Н. (2014), ФТТ, т.56, 8 страницы: 1564-1570.
3. Оптические свойства низкоразмерных органических проводников с различно ориентированными проводящими слоями: $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}_2\text{Br}_6$ и $(\text{EDT-TTF})_3\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{I}_{0.5}(\text{PhCl})_{0.5}$. Власова Р.М., Петров Б.В., Семкин В.Н., Жилиева Е.И., Торунова С.А. (2013), ФТТ, т.55, 1 страницы: 116-124.
4. Оптические исследования анизотропии π -электронной проводящей системы в кристаллах органического сверхпроводника $(\text{EDT-TTF})_4[\text{Hg}_3\text{I}_8]_{1-x}$. Власова Р.М., Петров Б.В., Семкин В.Н., Жилиева Е.И., Торунова С.А., Любовская Р.Н. (2013), ФТТ, т.55, 9 страницы: 1797-1803.
5. Оптические исследования межмолекулярных электронных взаимодействий и "свободных" носителей заряда в квазидвумерных органических проводниках и сверхпроводниках группы κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$. Власова Р.М., Петров Б.В., Семкин В.Н. (2011), ФТТ, т.53, 9 страницы: 1691-1698.
6. Процессы переноса заряда в ион-радикальных молекулярных проводниках κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$: сверхпроводнике ($x=0.9$) и проводнике с переходом металл-диэлектрик ($x=0$). Власова Р.М., Дричко Н.В., Петров Б.В., Семкин В.Н., Faltermeier D., Barz J., Dumm M., Dressel M., Mezier C., Batail P. (2009), ФТТ, т.51, 5 страницы: 986-996.
7. Disentangling the conductivity spectra of two-dimensional organic conductors. Dressel M., Faltermeier D., Dumm M., Drichko N., Petrov B., Semkin V., Vlasova R., Meziere C., Batail P. Physica B, v.404, 3-4 страницы: 541-544 7. (2009) ELSEVIER SCIENCE BV ISSN: 0921-4526 .
8. Bandwidth-controlled Mott transition in κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$: optical studies of localized charge excitations. Faltermeier D., Barz J., Dumm M., Dressel M., Drichko N., Petrov B., Semkin V., Vlasova R., Mezière C., Batail P. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. (2007) . Т. 76. № 16. С. 165113.
9. Оптические свойства новых органических проводников на основе молекулы BEDT-TSeF - сверхпроводника κ - $(\text{BETS})_4\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8$ и металла k - $(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$ --- при 300-15 К. Власова Р.М., Дричко Н.В., Петров Б.В., Семкин В.Н., Жилиева Е.И., Любовская Р.Н.,

Olejniczak I., Kobayashi A., Kobayashi H. 2004, ФТТ, т.46, 11 страницы: 1921-1929

10. A comparative mid-infrared study of superconductor $\text{BETS}_4\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8$ and metal $\text{BETS}_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$. Drichko N., Petrov B., Semkin V.N., Vlasova R.M., Bogdanova O.A., Zhilyaeva E.I., Lyubovskaya R.N., Olejniczak I., Kobayashi H., Kobayashi A. Journal de Physique IV (Proceedings) (2004) 114(1):305-307.

11. Электронные и электрон-фононные эффекты в квазидвумерном молекулярном проводнике $\theta\text{-(BETS)}_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$: оптические исследования при 300--15 К. Власова Р.М., Дричко Н.В., Петров Б.В., Семкин В.Н., Жилиева Е.И., Богданова О.А., Любовская Р.Н., Грайа А. (2002), ФТТ, т.44, 1 страницы: 9-16.

12. Electron-molecular vibrational coupling and electronic structure of $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{Cn})_2]\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$: Optical study at temperatures down to 15K. Petrov B.V., Semkin V.N., Vlasova R.M., Yartsev V.M., Kushch N.D., Graja A. В книге (сборнике): Molecular low dimensional and nanostructured materials for advanced applications, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, v.59 , p. 259-262, (2002) SPRINGER ISSN: 1568-2609 ISBN: 1-4020-0578-4.

13. A Semiconductor-Semiconductor Transition in $(\text{TSeT})_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ followed by Infrared Spectroscopy. N. Drichko, B. Petrov, V. N. Semkin, R. M. Vlasova, I. Olejniczak, E. B. Yagubskii, I. Shevyakova. В книге (сборнике) “Molecular Low Dimensional and Nanostructured Materials for Advanced Applications”, Editors A. Graja, B. R. Bulka, F. Kajzar, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, v. 59, p. 273-276, (2002). SPRINGER ISSN: 1568-2609 ISBN: 1-4020-0578-4.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю Волкову М.П. за колоссальную поддержку как в проведении исследований, так и в процессе написания диссертационной работы. Под его руководством и его участием были написаны статья и автореферат.

Отдельная благодарность коллективу «Лаборатории кинетических явлений в твердых телах при низких температурах» за конструктивное обсуждение результатов и ценные советы, которые позволили логически структурировать работу.

Автор выражает благодарность Н.В. Дричко за важные замечания, которые нашли свое отражение в настоящей диссертации в разделе «методика измерений». Полученные Н.В. Дричко экспериментальные данные, в частности, спектры оптического отражения кристаллов на основе молекулы BEDT, явились основой 5-ой главы диссертации.

Автор благодарен В.М. Ярцеву за предоставленные алгоритмы различных теоретических подходов, используемых в работе и обсуждении полученных результатов.

Список литературы.

1. W. A. Little Phys.Rev. 134 (1964) pp.A1416-1424
2. T. Ishiguro et al. Organic superconductors. SpringierVerlag, 1991
3. J. M. Williams et al. Organic Superconductors (Including Fullerenes): Synthesis, Structure, Properties, and Theory. (Prentice Hall: Engle-wood Cliffs, NJ, 1992), 367 pp
4. Р. Пайерлс. Квантовая теория твердых тел. М., 1956, 257 стр
5. 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. Metals, 140, 151 (2004).
6. E.I. Zhilyaeva, A.Y. Kovalevsky, R.B. Lyubovskii, S.A. Torunova, G.A. Mousdis, G.C. Papavassiliou, R.N. Lyubovskaya, Crystal Growth & Design, 7, № 12, p.2768 (2007).
7. M. J. Rice, Phys.Rev.Lett. 37, №1, с.36 (1976).
8. M. J. Rice, V. M. Yartsev, C. S. Jacobsen, Phys. Rev. B 21, 3437, (1980).
9. Rice M.J. // Sol. St. Comm. V. 31, N 2, p. 93-98 (1979)
10. Kaplunov M.G., Panova T.P. , Borodko U.G. , Phys. Stat. Sol. (a), 13, K67 (1972).
11. M. G. Kaplunov, E.B. Yagubskii, L.P. Rosenberg, and Yu.G. Borodko. Phys. stat. sol. (a) 89
12. Р.М. Власова, О. О. Дроздова, В. Н. Семкин, Н. Д. Куц, Э. Б. Ягубский, ФТТ, 35, в. 3, с. 795 (1993), Synthetic Metals 64, 17, (1994).
13. C. S. Jacobsen, D. B. Tanner, K. Bechgaard, Phys. Rev.Lett. 46, 1142 (1981).
14. K. Kornelsen, J. E. Eldridge, H. H. Wang, J. M. Williams, Phys. Rev. B 44, 5235 (1991).
13. Р.М. Власова, О.О. Дроздова, В.Н.Семкин, Н.Д. Куц, Е.И. Жилиева, Р. Н. Любовская, Э.Б. Ягубский, ФТТ, 41, в. 5, с. 897 (1999).
16. D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, N. Drichko, B. Petrov, V. N. Semkin, R. Vlaso, C. Mezier, P. Batail, Phys.Rev. B 76, 165113 (2007).
17. 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 в.5, 986 (2009).
18. 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, в. 1, с.9, (2002).
19. K. Kornelsen, J.E. Eldridge, H.H. Wang, H.A. Charlier and J.M. Williams. Solid State Commun. 81 343 (1992)
20. Р.М. Власова, Б.В. Петров, В.Н. Семкин, Е.И. Жилиева, С.А. Торунова, ФТТ 55, в.1 с. 116 (2013)
21. M. Kurmoo, A. W. Graham, et. al, J. Am. Chem. Soc., 117, 12209 (1995)
22. O.N. Kazheva, N.D. Kushch, O..A. Dyachenko, E. Canadell. J. Solid State Chem., 168, 457

(2002)

23. О. Н. Кажева, Автореф. канд. дис. Ин-т. проблем хим. физики РАН, Черногловка, 2002, 25 с., Дис. канд. Хим. наук, Ин-т. проблем хим. физики РАН, Черногловка, 2002, 155 с
24. 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. Известия АН. Сер. Хим. №7 1331 (2010)
25. Ishiguro, K. Yamaji, G.Saito, Organic Superconductors, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 548p.p. (1998).
26. В.Н.Семкин, Р.М.Власова, Н.Ф.Картенко, С.Я.Приев, О.А.Усов, В.М.Ярцев, Л.С.Агроскин, В.К.Петров, Г.Г.Абашев, В.С.Русских, ФТТ, 31, в. 8, с.89, (1989)
27. Н. Seo, C. Hotta and H. Fukuyama. Chem. Rev. (Washington, D.C.) 104, 5005 (2004)
28. U. Geiser, A. Schultz, H.H. Wang, D.M. Watkins, D.L. Stupka, J.M. Williams, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung, J.J. Novoa and M.-H. Whagbo, Physica C 174, 475 (1991)
29. Т.Мори, Н. Мори, and S.Танака, Bull. Chem. Soc. Jpn. 72, 179 (1999)
30. M. Dressel and N. Drichko. Chem. Rev. 104, 5689 (2004)
31. Dressel,M; Faltermeier,D; Dumm,M; Drichko,N; Petrov,B; Semkin,V; Vlasova,R; Meziere,C; Batail,P. Physica B, v.404, 3-4, 541-544 (2009)
32. Р.М. Власова, Б.В. Петров, Е.И. Жилиева, С.А. Торунова, Р.Н. Любовская. ФТТ, 56 (8) 1564 (2014).
33. R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva, S.A. Torunova, G.A. Mousdis, G.C. Papavassiliou, J.A. Perenboom, S.I. Pesotskii and R.B. Lyubovskii, Journal de Physique IV France 114, 463 (2004).
34. Оптические свойства полупроводников, перевод под ред. Р. Уиллардсона и А. Бира, Издательство «Мир» Москва с.с. 489 (1970).
35. А. И. Ансельм, Введение в теорию полупроводников, ФИЗМАТГИЗ, Москва- Ленинград, 1964 (417 стр.)
36. Andrzej Lapinski, Rimma N. Lyubovskaya, Elena I. Zhilyaeva, Chemical Physics 323,161 (2006)
37. М. G. Kaplunov, R. N. Lyubovskaya, M. Z. Aldoshina, Yu. G. Borodko, Phys. Stat. Sol. (a) 104, 833,(1987).
38. О. Н. Кажева, Дис. канд. хим. наук, Ин-т. проблем хим. физики РАН, Черногловка, 2002, 155 с.
39. 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, в. 1, с.9, (2002)
40. V.M.Yartsev, R.Swietlik, Reviews of Sol.State Science 4, № 1 69 (1990)
41. V. M. Yartsev, phys. stat, sol. (b) 126, 501 (1984)

42. Yartsev V. M., *phys. Stat. sol. (b)* 112, № 1, 279 (1982)
43. O. O. Drozdova, V. N. Semkin, R. M. Vlasova, N. D. Kusch, E. B. Yagubskii, *Synthetic Metals* 64, 17-26 (1994)
44. Р. М. Власова, Б. В. Петров, В. Н. Семкин, *ФТТ*, 53, в. 9, с.1691-1698, (2011)
45. J.E. Eldridge, Y. Xie, Hau H. Wang, Jack M. Williams, A.M. Kini, J.A. Schlueter. *Spectrochimica Acta Part A* 52 45 (1996), 51A 947 (1995)
45. J.E. Eldridge, Y. Xie, Hau H. Wang, Jack M. Williams, A.M. Kini, J.A. Schlueter. *Spectrochimica Acta Part A* 52 45 (1996), 51A 947 (1995)
47. H.H. Wang, A.M.Kini, L.K.Montgomery, U.Geiser, K.D. Karlson, J.M. Willias, J.E. Thompson,D.M. Watkins and W.K. Kwok, *Chem. Mater.*, 2 482, (1990)
48. J.M. Williams, A.M. Kini, . H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, L.K. Montgomery, G.J. Pyrka, D.M. Watkins, L.M.Kommers, S.J. Boryschuk A.V. A.V. Strieby Crouch W.K.Kwok, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung and M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 3272
49. J.E. Eldridge, K. Kornelsen, H.H. Wang, J.M. Williams, A.V. StriebyCrouch and D.M. Watkins. *Solid State Commun.*79, 583 (1991)
50. Р.М. Власова, О.О. Дроздова, В.Н. Семкин, Н.Д. Куш, Э.Б. Ягубский. *ФТТ* 38, №3, 869 (1996)
51. T. Ishiguro, K. Yamaji. *Organic Superconductors*. Springer-Verlag. Springer Series in Solid-State Sciences 88 288p.p. (1990)
52. N.D.Kushch, L.I. Buravov, A.G. Khomenko, E.B. Yagubskii, L.D. Rozenberg and R.P. Shibaeva, *Synth. Met.* 53 (1993) 155
53. Jaime Merino and Ross H. McKenzie, *Phys. Rev. B* 61 №12, 7696 (2000-II)
54. V.M.Yartsev. *Springer Proc. in physics. Vol.81. Materials and Measurements in Molecular Electronics* / Ed. K. Kajimura, S. Kuroda. Springer-Verlag, Tokyo (1996) P.189
55. Р.М.Власова, Н.В.Дричко, Б.В.Петров, В.Н.Семкин, Е.И.Жиляева, Р.Н.Любовская, I. Olejniczak, A. Kobayashi, H. Kobayashi, *ФТТ* 46 в.11, 1921 (2004)
56. Х. Филипп, Х Эренраих, *Оптические свойства в области фундаментальной полосы поглощения*, в книге под редакцией ред. Р. Нилларсона и А. Бира, издательство «МИР» Москва, 1970
57. K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa, K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.* 75, 6, 1174 (1995)
58. R.M. Vlasova, S.Ya. Prieв, V.N.Semkin, R.N.Lyubovskaya, E.I.Zhilyaeva, E.B.Yagubskii and M.Yartsev. *Synth.Met.*, 48, 129 (1992)
59. M.A.Tanatar, T.Ishiguro, H.Ito, M.Kubota, G.Saito, *Phys. Rev. B* 55, 12529 (1997-II)
60. J. Merino, M. Dumm, N. Drichko, M. Dressel und R. H. McKenzie. *Phys. Rev. Lett.* 100, 086404 (2008)

61. M. Meneghetti, R. Bozio, C. Pecile, *Physique* 47 (1986) 1377-1387
62. R. Wesolowski, J.T. Haraldsen, J.Cao, J.L. Musfeldt, I. Olejniczak, J. Choi, Y.J. J.A. Schlueter. *Phys. Rev. B* 71, 214514 (2005)
63. V.M. Yartsev, O.O. Drozdova, V.N. Semkin and R.M. Vlasova, *J.Phys. I France* 6 1673 (1996)
64. V.M. Yartsev, O.O. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova and R.N. Lyubovskaya, *Phys. stat. sol. (b)* 209, 471 (1998)
65. D. Jerome, in *Organic Conductors*, edited by J.p.Farges (Dekker, New York, 1994), p.405.
66. T.Ishiguro, K.Yamaji, G.Saito, *Organic Superconductors*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1998.

Приложение 1. Расчет теоретических спектров с использованием собственного программного продукта

В процессе анализа спектров изучаемых кристаллов с использованием применяемых в работе теоретических моделей возникла необходимость в написании программного модуля, позволяющего быстро вычислять и выводить на экран расчетные спектры отражения и проводимости. Сложные теоретические зависимости как оптической проводимости в кластерной модели, так и оптического отражения в модели «фазовых фононов», не позволяют применять для сравнения спектров такие распространенные программные продукты, как Origin или Mathcad.

Действительно, алгоритм расчета теоретических спектров в рамках кластерной тетерамерной модели содержит вычисления численными методами, которые невозможно воспроизвести в распространенных программных продуктах. Ниже для примера приведены этапы расчета оптической проводимости для органической структуры к-фазы (два ортогональных димера) в рамках кластерной модели.

$$H_e = \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} - T \sum_{\sigma} (c_1^+ c_2 + c_3^+ c_4 + h.c.) - t \sum_{\sigma} (c_2^+ c_3 + c_2^+ c_4 + h.c.) \quad 1.1$$

$$\sigma(\omega) = -i\omega N(\mathbf{p}, [\mathbf{I} - \mathbf{X} \text{diag} \mathbf{D}]^{-1} \mathbf{X} \mathbf{p}) \quad 1.2$$

$$\text{где } \mathbf{p} = \begin{pmatrix} e(a + a') \\ ea \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{D} - \text{диагональная матрица } D_{ii}(\omega) = \sum_{\alpha} \frac{2g_{\alpha i}^2 \omega_{\alpha i}}{\omega_{\alpha i}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{\alpha i}}$$

$\omega_{\alpha i}, \gamma_{\alpha i}$ – частота и коэффициент затухания α -моды Ag –ВМК,

\mathbf{X} означает матрицу электронных поляризуемостей с элементами

$$X_{ij} = \sum_{\beta} \frac{\langle 1 | n_i | \beta \rangle \langle \beta | n_j | 1 \rangle}{\omega_{\beta 1}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{\beta}} \quad 2\omega_{\beta 1}$$

Где Γ_{β} – феноменологический коэффициент затухания электронного возбуждения с переносом заряда с энергией $\omega_{\beta 1} = E_{\beta} - E_1$; E_{β} и $|\beta\rangle$ – собственные величины и собственные функции электронного гамильтониана.

Для вычисления величины оптической проводимости был необходим расчет собственных значений и собственных функций матрицы, соответствующей 1.1. В дальнейшем согласно 1.2 вычислялся теоретический спектр оптической проводимости.

Гамильтониан H_e в матричной форме имеет вид:

U				T						T					
	U			T			t	t		T			t	T	
		U					t		T				t	T	T
			U					t	T						T
T	T			0	t	t									
					0	T	T								
				T	T	0		T							
	t	t			T		0	T	T						
	t		t			T	T	0	T						
		T	T				t	t	0						
T	T									0	T	t			
										t	0	T	T		
										t	T	0		T	
	t	t									T		0	T	t
	t	T										T	T	0	t
		T	T										t	t	0

Проблема сложности подобных расчетов и их значительного количества (шаг в измерениях $\Delta\omega=1\text{cm}^{-1}$, т.е. около 5000 точек расчета) решалась написанием собственного графического приложения с простым интерфейсом, удобным для применения используемых в работе моделей. Программа была написана на языке Borland C++ Builder, в процессе работы постоянно совершенствовалась, добавлялись необходимые алгоритмы расчета теоретических кривых.

Отметим, что используемые в работе теоретические модели являются феноменологическими и к тому же применимы к веществам с одномерной оптической проводимостью, основное внимание при анализе уделялось совпадениям положений плазменного края спектров, положению электронных переходов, силе осциллятора ЭКВ, положению частот ЭКВ.

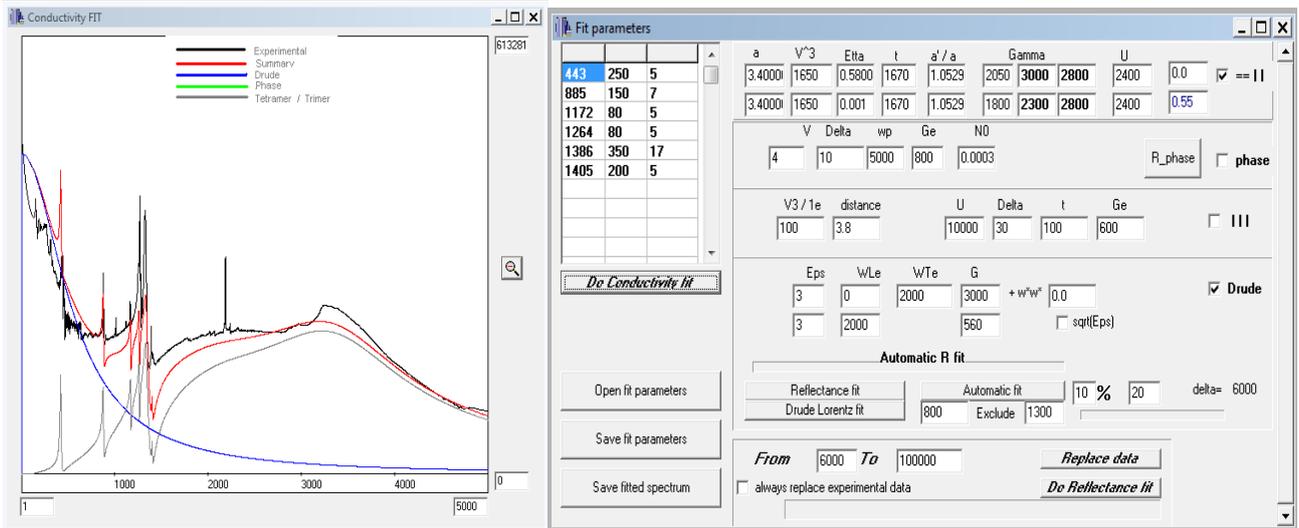


Рис 1.1 Графический интерфейс программы расчета спектров оптической проводимости. Справа окно ввода параметров модели, слева графическое окно с одновременным отображением экспериментального и расчетного спектров оптической проводимости для κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_{0.9}Cl_{0.1} при T=50K в поляризации **E** // **c**. Расчет ведется по кластерной «тетрамерной» модели.

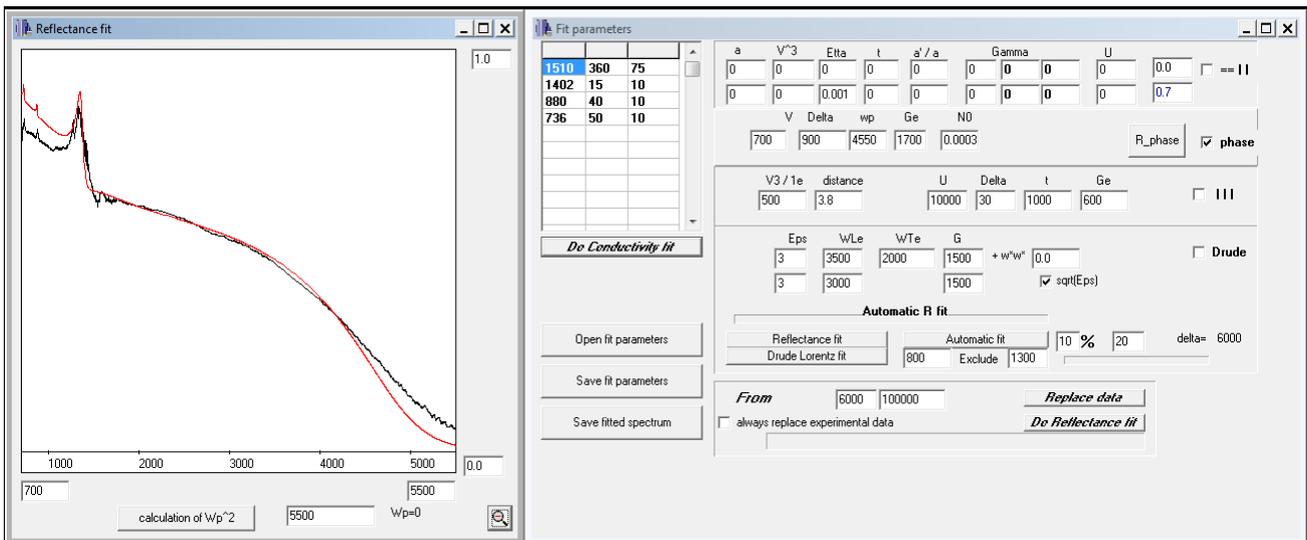


Рис 1.2 Графический интерфейс программы расчета спектров оптического отражения. Справа окно ввода параметров моделей, где активной является модель «фазовых фононов». Слева графическое окно с одновременным отображением экспериментального и расчетного спектров оптического отражения для (EDT-TTF)₄[Hg₃I₈] при T=180K в поляризации **E** // **a**.
Левое графическое окно позволяет увеличивать и уменьшать рассматриваемые области спектров, автоматически масштабировать и сглаживать кривые. Правое окно – окно выбора модели и диалогового ввода параметров.