

02,12,13

# Оптические исследования межмолекулярных электронных взаимодействий и „свободных“ носителей заряда в квазидвумерных органических проводниках и сверхпроводниках группы $\kappa$ -(BEDT–TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br<sub>x</sub>Cl<sub>1–x</sub>

© Р.М. Власова, Б.В. Петров, В.Н. СемкинФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 10 марта 2011 г.)

Проведен количественный анализ спектров отражения и спектров оптической проводимости кристаллов органических квазидвумерных проводников группы  $\kappa$ -(BEDT–TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br<sub>x</sub>Cl<sub>1–x</sub> с  $x = 0, 0.4, 0.73, 0.85$  и  $0.9$  в спектральной области ( $6 \text{ meV} - 0.74 \text{ eV}$ ) при  $T = 90 - 20 \text{ K}$  на основе комбинированной полумпирической модели, включающей кластерную (тетрамерную) теорию для сильно коррелированных электронов, взаимодействующих с внутримолекулярными колебаниями, и теорию свободных электронов Друде, с целью изучения межмолекулярных электронных взаимодействий и их влияния на формирование основного состояния в этих кристаллах. Установлено, что параметры, характеризующие перенос заряда между молекулами в димерах и тетрамерах, и константы электронно-колебательного взаимодействия (ЭКВ) практически одинаковы для исследования соединений. Большая величина эффективного кулоновского отталкивания  $U/t$  ( $1.3 - 1.5$ ) свидетельствует о сильных электронных корреляциях как в соединениях с переходом металл/диэлектрик (М/Д) ( $x = 0, 0.40$ ), так и с переходом металл/сверхпроводник (М/СП) ( $x = 0.85, 0.9$ ). Сделан вывод о том, что при  $x = 0$  электронные корреляции способствуют антиферромагнитному упорядочению спинов и переходу М/Д, в то время как у сверхпроводников ( $x = 0.85, 0.9$ ) переход М/Д затруднен вследствие структурного беспорядка, обусловленного разной ориентацией концевых CH<sub>2</sub>-групп молекулы BEDT–TTF. Показано, что квазисвободные носители заряда взаимодействуют с локализованными на кластерах электронами и не взаимодействуют с внутримолекулярными колебаниями. Отмечено, что сила осциллятора наблюдаемых электронных переходов в исходной металлической зоне ( $N_{\text{eff}} = 0.38 - 0.31$  на димер) значительно меньше соответствующего значения для свободных (невзаимодействующих) носителей ( $N = 1$ ), что указывает на определяющую роль кулоновских корреляций и ЭКВ в кинетических явлениях в исследованных молекулярных проводниках и сверхпроводниках.

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

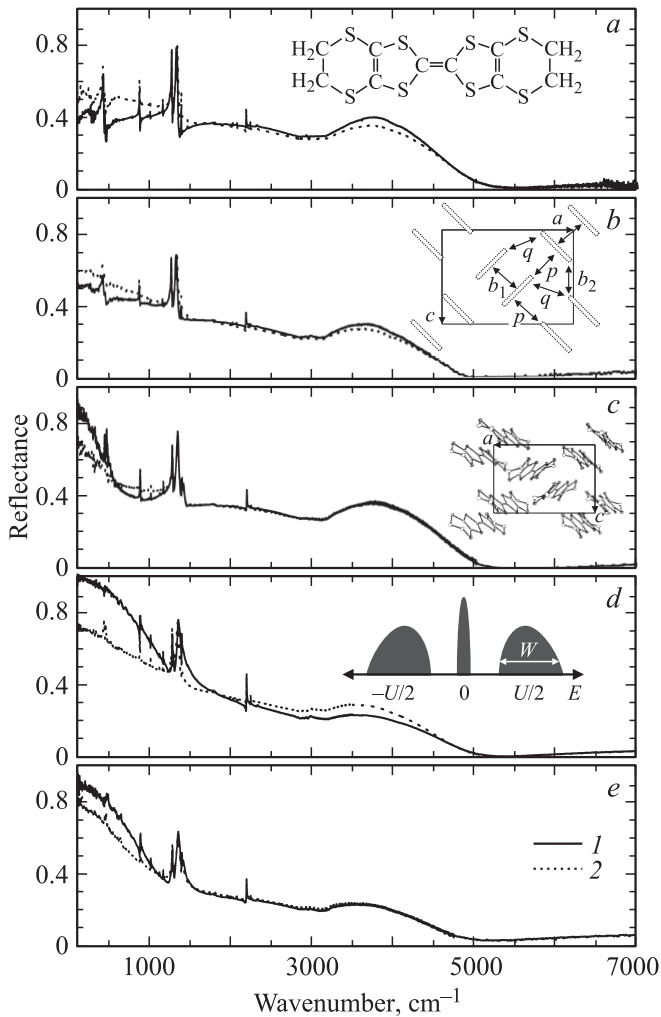
## 1. Введение

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. 1, *a*, вставка) с различными анионами и ее производных, так что в настоящее время получено большое число солей, среди которых имеются сверхпроводники с  $T_c = 12.5 \text{ K}$  при нор-

мальном давлении [5,6]. Оптические исследования этих соединений опубликованы в работах [7–15], 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 [16].

Группа изоструктурных солей  $\kappa$ -(BEDT–TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ ) была впервые представлена в работах [17–21]. Соль с Br является сверхпроводником при нормальном давлении с  $T_c = 11.6 \text{ K}$ ; соль с Cl имеет переход в диэлектрическое состояние ниже  $50 \text{ K}$  и становится сверхпроводником при  $T_c = 12.8 \text{ K}$  под давлением около  $0.3 \text{ kbar}$ ; соль с  $X = \text{Br}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  — сверхпроводник с  $T_c = 11.3 \text{ K}$ .

Кристаллы этих соединений относятся к ромбической сингонии, пространственная группа  $Pnma$ ,  $Z = 4$ . Структура состоит из параллельных плоскости ( $ac$ )



**Рис. 1.** Спектры отражения кристаллов  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  для  $x = 0$  (a), 0.4 (b), 0.73 (c), 0.85 (d), 0.9 (e) при  $T = 20$  (1) и 50 К (2) [4]. На вставках: a — структурная формула молекулы BEDT-TTF; b, c — структура проводящего слоя (BEDT-TTF)<sub>2</sub><sup>+</sup>: b — проекция слоя вдоль длинной оси молекулы (b<sub>1</sub> — интеграл перекрытия между верхними занятыми молекулярными орбиталями BEDT-TTF) внутри димера, p, q — между соседними перпендикулярными димерами, b<sub>2</sub> — между соседними параллельными димерами вдоль оси c [22]; c — проекция слоя перпендикулярно плоскости (ac) [21]; d — схематическое изображение плотности электронных состояний для хаббардовской модели (W — ширина зоны Хаббарда) [28].

слоев катион-радикалов BEDT-TTF<sup>+0.5e</sup>, чередующихся вдоль оси b со слоями полимерных анионов Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X<sup>-1e</sup>. Слои катион-радикалов состоят из димеров (BEDT-TTF)<sub>2</sub><sup>+1e</sup>, упакованных взаимно перпендикулярно друг другу характерным для  $\kappa$ -фазы способом [21,22] (рис. 1, b, c, вставки). Благодаря перекрытию верхних незаполненных  $\pi$ -орбиталей BEDT-TTF в плоскости (ac) в кристаллах образуется исходная квазидвумерная металлическая зона.

В работе [23] теоретически изучено влияние сильных электронных корреляций для металлической системы с наполовину заполненной зоной проводимости в случае, когда энергия хаббардовского взаимодействия  $U$  недостаточна для перехода в состояние моттовского изолятора. Показано, что в металлической фазе плотность электронных состояний  $\rho(\omega)$  содержит пики при энергиях  $\omega = -U/2$  и  $+U/2$ , соответствующие нижней и верхней зонам Хаббарда, в которых имеют место некогерентные возбуждения. В низкотемпературной области при температуре  $T < T_0$  на уровне энергии Ферми образуется квазичастичный пик в плотности состояний шириной  $T_0$ , в котором имеют место когерентные возбуждения (рис. 1, d, вставка). Спектральный вес этого пика исчезает при повышении температуры.

В работе [4] представлены экспериментальные спектры отражения и спектры оптической проводимости в поляризованном свете соединений  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> как функции температуры в диапазоне  $T = 20-300$  К и содержания Br ( $x = 0, 0.4, 0.73, 0.85$  и  $0.9$ ) и проведен их количественный анализ для  $x = 0.85$  в рамках „кластерной тетрамерной“ модели [24,25] с учетом переноса заряда только между соседними параллельными молекулами BEDT-TTF, образующими димер (BEDT-TTF)<sub>2</sub><sup>+</sup>. В рамках модели [24,25] нами проведен количественный анализ спектров оптической проводимости кристаллов этой группы с  $x = 0$  и  $0.9$  [26] с учетом как внутридимерного переноса заряда, так и переноса заряда между парой ортогональных димеров, который указывает на участие в переносе заряда двух типов носителей: 1) носителей, локализованных на двух взаимно ортогональных димерах (кластерах), и 2) квазисвободных носителей. 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 полностью симметричными колебаниями ( $A_g$ -ВМК), которые характеризуют также межмолекулярные электронные взаимодействия. Определены также плазменная частота и постоянная затухания квазисвободных (древеских) носителей.

Представляет интерес изучить указанные межмолекулярные взаимодействия в кластерах и свойства квазисвободных электронов для всей группы органических квазидвумерных проводников  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> 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  $x = 0, 0.4$  к промежуточному состоянию, близкому к моттовскому диэлектрику, для  $x = 0.73$  и сверхпроводящему состоянию для  $x = 0.85$  ( $T_c \sim 12$  К) и  $x = 0.9$  ( $T_c = 11.6$  К). Такие исследования представлены в настоящей работе. Для анализа выбраны спектры отражения

$R(\omega)$  и спектры оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  в поляризации  $\mathbf{E} \parallel c$ , поскольку в этой поляризации вследствие наклона длинной оси молекулы BEDT–TTF к плоскости ( $ac$ ) [21] и анизотропии интегралов перекрытия [22] более отчетливо проявляется внутридимерный перенос заряда (хорошо выраженный при низких температурах максимум вблизи  $3200\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ ) наряду с переносом заряда между четырьмя молекулами в тетрамере (широкий максимум при  $1500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ) [26].

Ранее в работе [27] проанализирован отклик свободных носителей заряда в низкочастотной части спектра материалов с Br при  $x = 0.73$  и  $0.85$  и проведено сравнение этих экспериментальных данных с расчетами по динамической теории среднего поля.

## 2. Эксперимент

Поляризованные спектры отражения  $R(\omega)$  монокристаллов указанных выше соединений в области от  $50$  до  $6000\text{ cm}^{-1}$  при температурах от  $20$  до  $300\text{ K}$  были получены с помощью ИК Фурье-спектрометра Bruker IFS 113v и гелиевого прокачанного криостата Конти и опубликованы ранее в работах [4,26]. 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  $9000\text{--}40\,000\text{ cm}^{-1}$  [13,14] и стандартная экстраполяция при более высоких частотах  $R \sim \omega^{-2}$ .

## 3. Результаты

3.1. Спектры отражения. На рис. 1,  $a\text{--}e$  представлены опубликованные в [4] спектры отражения  $R(\omega)$  кристаллов  $x\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$  для наиболее развитой грани ( $ac$ ), в которой расположены проводящие слои молекул BEDT–TTF, в поляризации  $\mathbf{E} \parallel c$  при  $T = 20$  и  $50\text{ K}$  для  $x = 0$  ( $a$ ),  $0.4$  ( $b$ ),  $0.73$  ( $c$ ),  $0.85$  ( $d$ ),  $0.9$  ( $e$ ) (далее приняты следующие обозначения: Br-0, Br-0.4, Br-0.73, Br-0.85 и Br-0.9).

На вставке  $d$  схематично показана плотность электронных состояний в исходной металлической зоне с сильными электронными корреляциями. Видно, что при указанных температурах у кристаллов с металлическим типом проводимости (рис. 1,  $c\text{--}e$ ) наблюдается увеличение отражения при уменьшении частоты только в самой низкочастотной области ( $50\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ ), что отличает их от обычных атомных металлов, у диэлектриков (рис. 1,  $a, b$ ) такого увеличения не наблюдается. При более высоких частотах ( $> 1000\text{ cm}^{-1}$ ) у всех кристаллов наблюдаются широкий максимум в области  $3500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  и интенсивные особенности в области

$400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , обусловленные взаимодействием электронной системы с  $A_g$ -ВМК (см. Введение). Следует отметить также пологий участок спектра  $R(\omega)$  в интервале  $1500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ .

3.2. Спектры оптической проводимости. На рис. 2 и 3 представлены спектры оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  этих кристаллов для  $\mathbf{E} \parallel c$  при температурах  $20$  и  $50\text{ K}$  соответственно. Видно, что указанные особенности  $R(\omega)$  проявляются в спектрах  $\sigma(\omega)$  наиболее отчетливо: 1) у кристаллов Br-0.9 и Br-0.85 (рис. 2,  $d, e$ ) наблюдается резкий рост  $\sigma$  в области низких частот ( $\omega < 500\text{ cm}^{-1}$ ), указывающий на металлический „квазидрудевский“ характер электропроводности в этой области, при этом у Br-0.73 (рис. 2,  $c$ ) низкочастотный рост  $\sigma$  гораздо более слабый; 2) для всех кристаллов (рис. 2,  $a\text{--}e$ ) 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 Br-0.9 и Br-0.85 постепенно переходит в „квазидрудевский“ рост  $\sigma$ . 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 Br-0.9 и Br-0.85 гораздо более слабая, чем у Br-0.73, Br-0.4 и Br-0.

## 4. Обсуждение результатов

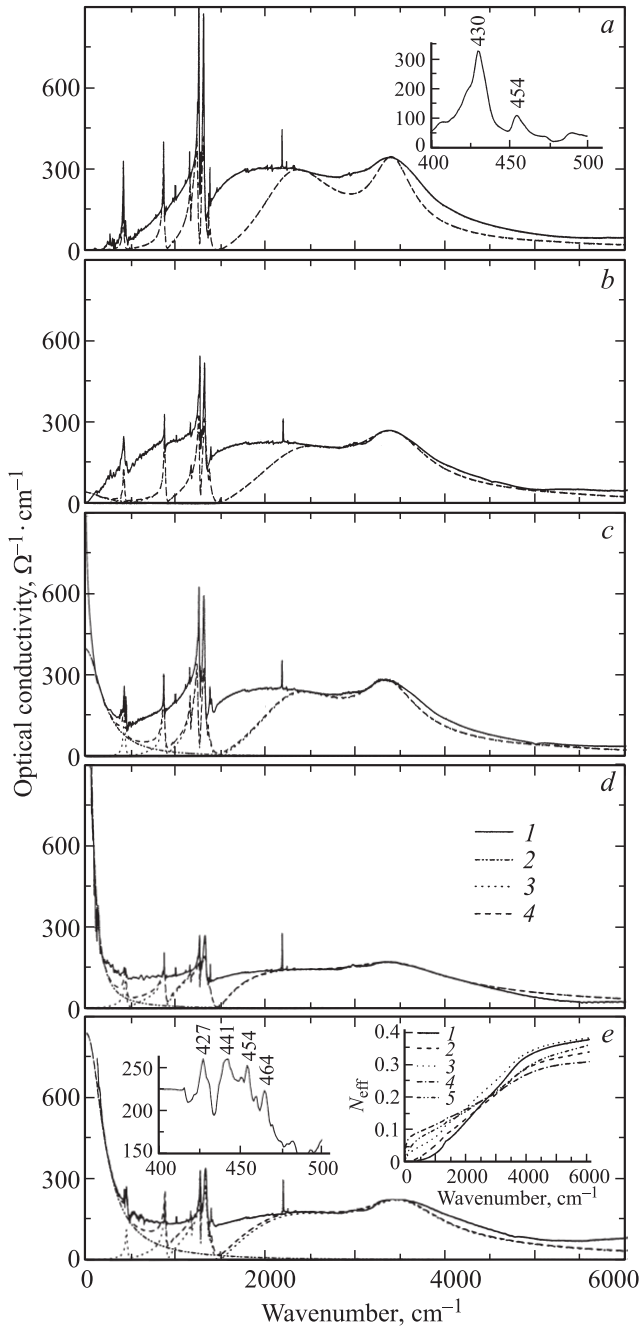
4.1. Теоретическая модель. В настоящее время существуют два теоретических подхода к анализу оптических спектров низкоразмерных молекулярных проводников.

1) „Кластерные“ модели [29–31], 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  $\sigma$  ( $\omega < 500\text{ cm}^{-1}$ ) и природу металлического состояния.

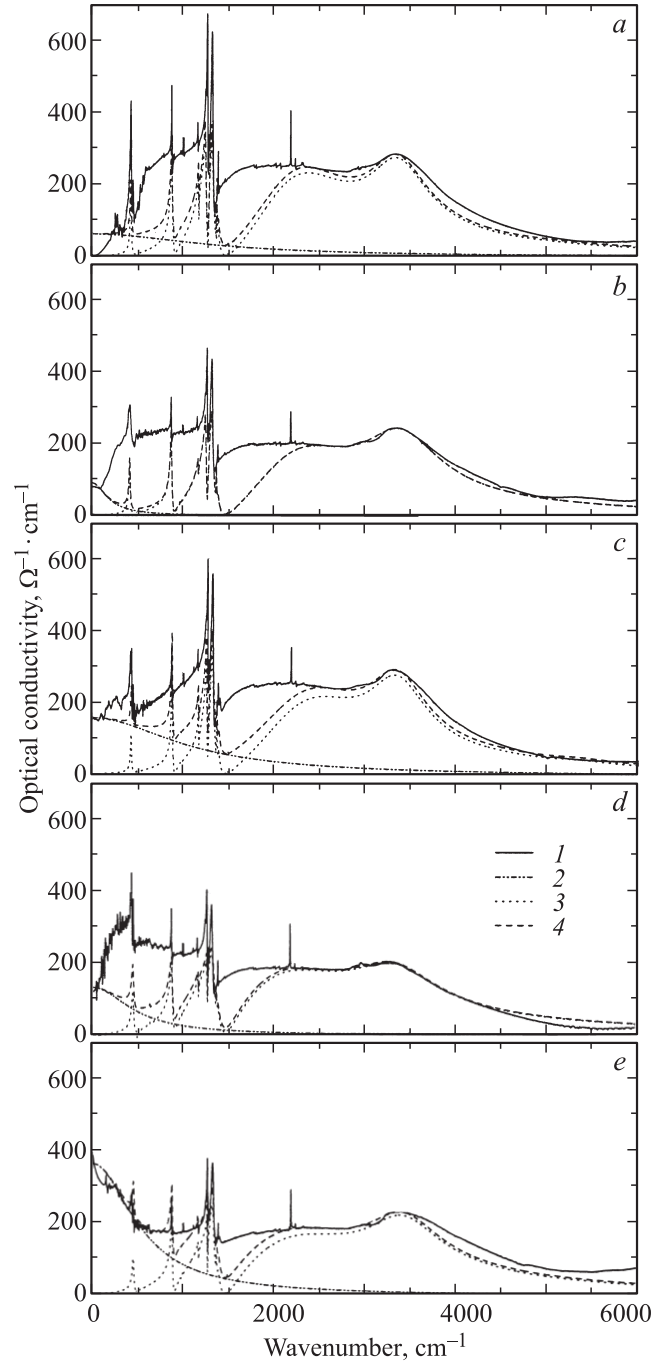
2) Теория, которая рассматривает случай металлической наполовину заполненной электронной зоны с сильными корреляциями, когда хаббардовское взаимодействие  $U$  меньше соответствующей величины, необходимой для перехода в состояние моттовского изолятора [23], и не рассматривает ЭКВ и природу наблюдаемых в спектрах максимумов в ИК-области.

На основании изложенного выше для количественного описания представленных на рис. 2 и 3 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 нами ранее для анализа оптических спектров молекулярного сверхпроводника  $x\text{-(BETS)}_4\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8$  [32], а также в [26] для описания

спектров Вг-0.9 и Вг-0 в поляризациях  $\mathbf{E} \parallel a$  и  $\mathbf{E} \parallel c$  и объяснения их анизотропии (для  $\mathbf{E} \parallel c$  мы приводим здесь уточненные результаты).



**Рис. 2.** Экспериментальные (1) и расчетные (2–4) спектры оптической проводимости кристаллов  $x$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br $_x$ Cl $_{1-x}$  в поляризации  $\mathbf{E} \parallel c$  для  $x = 0$  (a), 0.4 (b), 0.73 (c), 0.85 (d), 0.9 (e) при  $T = 20$  К. 1 —  $\sigma_{\text{exp}}(\omega)$ , 2 —  $\sigma_{\text{Drude}}(\omega)$ , 3 —  $\sigma_{\text{tetra}}(\omega)$ , 4 —  $\sigma_{\text{cryst}}(\omega)$ . На вставках: a — оптическая проводимость в растянутом интервале 400–500  $\text{cm}^{-1}$ ; e — 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) (справа) и оптическая проводимость в растянутом интервале 400–500  $\text{cm}^{-1}$  (слева).



**Рис. 3.** Экспериментальные (1) и расчетные (2–4) спектры оптической проводимости кристаллов  $x$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br $_x$ Cl $_{1-x}$  в поляризации  $\mathbf{E} \parallel c$  для  $x = 0$  (a), 0.4 (b), 0.73 (c), 0.85 (d), 0.9 (e) при  $T = 50$  К. 1 —  $\sigma_{\text{exp}}(\omega)$ , 2 —  $\sigma_{\text{Drude}}(\omega)$ , 3 —  $\sigma_{\text{tetra}}(\omega)$ , 4 —  $\sigma_{\text{cryst}}(\omega)$ .

Принятое нами кластерное приближение описывается уравнениями

$$H = H_e + H_V + \sum_{\alpha,i} g_{\alpha,i} n_i Q_{\alpha,i} - \mathbf{p} \times \mathbf{E}. \quad (1)$$

Здесь первые два члена описывают соответственно электроны (дырки) и внутримолекулярные 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

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

где  $U$  — энергия кулоновского отталкивания двух электронов (дырок) на одной молекуле BEDT–TTF,  $t$  и  $t'$  — интегралы переноса заряда между молекулами внутри димера и между димерами (можно полагать, что  $t$  определяется интегралом перекрытия  $b1$ ,  $t'$  — интегралами перекрытия  $p$  и  $q$ , рис. 1,  $b$ , вставка).

Расчет комплексной оптической проводимости кристаллов  $\sigma_{\text{cryst}}(\omega)$  с учетом анизотропии структуры и ориентации молекул в плоскости ( $ac$ ) описан нами более подробно в [24,25]. Общая проводимость кристалла для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  определялась как сумма оптической проводимости локализованных на димерах ( $\sigma_{\text{dim}}$ ) и тетрамерах ( $\sigma_{\text{tetra}}$ ) электронов (дырок) и проводимости квазисвободных „друдевских“ носителей заряда ( $\sigma_{\text{Drude}}$ )

$$\sigma_{\text{cryst}}(\omega) = (1 - \delta)\sigma_{\text{tetra}} + \delta\sigma_{\text{dim}} + \sigma_{\text{Drude}} \quad (\delta \leq 1). \quad (3)$$

Параметр  $\delta$  определяет долю внутридимерных переходов, для которых  $t' = 0$ .

4.2. Сравнение с экспериментом. На рис. 2 и 3 вместе с экспериментальными спектрами  $\sigma_{\text{exp}}(\omega)$  представлены полученные нами расчетные зависимости:  $\sigma_{\text{dim}}(\omega)$ ,  $\sigma_{\text{tetra}}(\omega)$ ,  $\sigma_{\text{Drude}}(\omega)$  и общей проводимости  $\sigma_{\text{cryst}}(\omega)$  (3) для кристаллов Br-0 ( $a$ ), Br-0.4 ( $b$ ), Br-0.73 ( $c$ ), Br-0.85 ( $d$ ) и Br-0.9 ( $e$ ) при  $T = 20$  и 50 К соответственно. Руководствуясь правилом сумм [33], мы рассчитали также для исследованного частотного диапазона силу осциллятора  $f$  наблюдаемых электронных переходов в исходной металлической зоне с сильными корреляциями, которая определяет эффективное число свободных электронов (дырок) на димер  $N_{\text{eff}}$ ,

$$f = N_{\text{eff}} = (2m/\pi Ne^2) \int_0^{\omega_0} \sigma(\omega) d\omega, \quad (4)$$

где  $m$  — масса свободного электрона,  $N$  — концентрация не взаимодействующих носителей в исходной „металлической“ зоне (равная концентрации димеров),  $\omega_0 = 6000 \text{ cm}^{-1}$  (верхний предел интегрирования, больший плазменной частоты не взаимодействующих носителей  $\omega_p$ ). Видно, что расчетные спектры  $\sigma_{\text{cryst}}(\omega)$  для всех

**Таблица 1.** Параметры электронных возбуждений в спектрах органических проводников  $x$ -(BEDT–TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br $_x$ Cl $_{1-x}$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ) при температуре 20 К для  $x = 0, 0.4, 0.73, 0.85, 0.9$

Параметр	$x$				
	0	0.4	0.73	0.85	0.9
$t$ , eV	0.205	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
$\Gamma_{\text{Drude}}$ , eV	–	0.03	0.027	0.008	0.027
$N_{\text{eff}}$	0.38	0.34	0.38	0.31	0.36
$m^*/m_0$	2.7	2.9	2.6	3.1	2.8 ( $\pm 10\%$ )
$n_{\text{Drude}}$ , $\text{cm}^{-3}$	0	$2.4 \cdot 10^{19}$	$1.7 \cdot 10^{20}$	$2.3 \cdot 10^{20}$	$3.4 \cdot 10^{20}$

Примечание.  $\Gamma_{\beta(\text{dim})}$ ,  $\Gamma_{\beta(\text{tetra})}$  — феноменологические коэффициенты затухания электронного возбуждения с переносом заряда между молекулами в димере и тетрамере; величина  $\omega_p(\text{Drude})$  определена для диапазона 150–240  $\text{cm}^{-1}$ .

**Таблица 2.** Параметры электронных возбуждений в спектрах органических проводников  $x$ -(BEDT–TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br $_x$ Cl $_{1-x}$  в поляризации ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ) при температуре 50 К 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
$\omega_p(\text{Drude})$ , eV	0.06	0.074–0.08	0.123	0.142	0.248
$\Gamma_{\text{Drude}}$ , eV	$\sim 0.06$	0.025–0.031	0.041	0.062	0.069
$N_{\text{eff}}$	0.37	0.34	0.39	0.32	0.35
$m^*/m_0$	2.7	2.9	2.7	3.1	2.9 ( $\pm 10\%$ )
$n_{\text{Drude}}$ , $\text{cm}^{-3}$	$\sim 2 \cdot 10^{19}$	$3.48 \cdot 10^{19}$	$9 \cdot 10^{19}$	$1.4 \cdot 10^{20}$	$3.9 \cdot 10^{20}$

кристаллов достаточно хорошо описывают  $\sigma_{\text{exp}}(\omega)$ : положение и интенсивность электронных ИК-максимумов, обусловленных переносом заряда между молекулами в димерах  $\sigma_{\text{dim}}$  и тетрамерах  $\sigma_{\text{tetra}}$ , проявление особенностей ЭКВ и их положение в спектрах, а также низкочастотный вклад „друдевских“ электронов. Следует отметить, однако, что в интервале 500–2000  $\text{cm}^{-1}$  расчетные значения  $\sigma_{\text{cryst}}(\omega)$  меньше экспериментальных  $\sigma_{\text{exp}}(\omega)$ . Полученные путем подгонки спектров величины  $t$ ,  $t'$ ,  $U$ ,  $\Gamma_{\beta(\text{dim})}$ ,  $\Gamma_{\beta(\text{tetra})}$ ,  $\omega_p$ ,  $\Gamma_{\text{Drude}}$ , а также  $N_{\text{eff}}$  приведены в табл. 1 и 2 для  $T = 20$  и 50 К соответственно. Из табл. 1, 2 видно, что параметры, характеризующие перенос заряда между молекулами в

димерах и тетрамерах, в том числе большая величина  $U/t$  (1.3–1.5), практически одинаковы для всех кристаллов (в пределах точности определения в рамках данной модели), что 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 нами энергия кулоновского отталкивания двух дырок на одной молекуле BEDT–TTF<sup>2+</sup>  $U = 0.30 \pm 0.01$  eV больше энергии отталкивания двух дырок на одном димере (BEDT–TTF)<sub>2</sub><sup>2+</sup>  $U = 0.25$  eV [4].) В [34] высказано мнение о том, что в  $\kappa$ -(BEDT–TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl (Br-0) 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 указывает на взаимодействие квазисвободных носителей заряда с локализованными на кластерах электронами и подтверждает полученный нами ранее вывод для Br-0.9 [26].

Представленные в таблицах значения  $f = N_{\text{eff}}$  (0.38–0.31) существенно меньше соответствующего значения для свободных (невзаимодействующих) носителей  $n_{\text{valent}} = 1$ . 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 нами ранее для BEDT–TTF<sub>4</sub>Hg<sub>2.89</sub>Br<sub>8</sub> и BEDT–TTF<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> в работе [11]. В табл. 1 и 2 приведены также оптическая эффективная масса носителей заряда  $m^*/m_0 = n_{\text{valent}}/N_{\text{eff}}$  ( $n_{\text{valent}} = 1$ ) и концентрация друдеских электронов  $n_{\text{Drude}}$ , определенная по значению  $\omega_p(\text{Drude})$  и  $m^*$ . Полученные значения  $n_{\text{Drude}} = 3.4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  при 20 К и  $3.9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  при 50 К для Br-0.9 совпадают с холловской концентрацией дырок в кристаллах  $\kappa$ -(BEDT–TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br в металлическом состоянии ( $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), определенной по эффекту Холла на постоянном токе и не зависящей от температуры [35]. (Следует отметить также, что для Br-0.85 значение  $m^*/m_0$  совпадает с тем, которое было получено в [27] по расширенной модели Друде для низкочастотной области.)

Зависимости  $N_{\text{eff}}(\omega)$  (вставка на рис. 2, *e*, справа) показывают, что в ряду Br-0.9–Br-0 сила осциллятора перетекает от низких частот (50–500  $\text{cm}^{-1}$ ) к более высоким в ИК-области, в результате чего увеличивается интенсивность максимумов  $\sigma_{\text{dim}}$  и  $\sigma_{\text{tetra}}$  (1500–5000  $\text{cm}^{-1}$ ), а также интенсивность особенностей взаимодействия

сильно коррелированной электронной системы с внутримолекулярными колебаниями (400–1500  $\text{cm}^{-1}$ ).

Сравнивая полученные нами результаты с выводами теоретической работы [23], а также работ [27,28], можно предположить, что величина  $n_{\text{Drude}}$  определяет концентрацию квазичастиц в пике плотности состояний, образуемому на уровне Ферми в исходной металлической зоне при температуре  $T < T_0$ , в котором имеют место когерентные возбуждения (рис. 1, *d*, вставка). Спектральный вес этого пика исчезает при повышении температуры. Действительно, при  $T = 90$  К низкочастотный друдеский 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  $\Gamma_{\text{Drude}} \cong \omega_p \text{Drude}$  (для краткости мы не приводим соответствующие спектры  $\sigma(\omega)$  при 90 К).

4.3. Электронно-колебательное взаимодействие. В табл. 3 приведены константы ЭКВ  $g_\alpha$  с полносимметричными внутримолекулярными колебаниями ( $A_g$ )-ВМК при 20 К. Для отнесения особенностей ЭКВ в спектрах  $\sigma(\omega)$  нами были традиционно использованы данные работ [9] для частот и формы  $A_g$ -ВМК плоской молекулы BEDT–TTF симметрии  $D_{2h}$  и иона (BEDT–TTF)<sup>+0.5e</sup>. Видно, что наибольшую константу ЭКВ имеют ( $A_g$ )-ВМК:  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_7$  и  $\nu_{10}$  для всех соединений. ЭКВ приводит к низкочастотному сдвигу колебательных особенностей в спектрах  $\sigma_{\text{exp}}(\omega)$  от приведенных в табл. 3 соответствующих рамановских частот (особенности  $\nu_2$  и  $\nu_3$  наблюдаются при 1267 и 1339  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_7$  — при 880,  $\nu_{10}$  — при 441  $\text{cm}^{-1}$ ).

Колебание  $\nu_5(A_g)$  проявляется как глубокий провал (антирезонанс) в наиболее интенсивных особенностях  $\nu_2$  и  $\nu_3$  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 (CH)<sub>2</sub>-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 C=C-связи (1150–1450  $\text{cm}^{-1}$ );  $\nu_{10}(A_g)$  — „дыхание“ скелетного кольца (880  $\text{cm}^{-1}$ );  $\nu_{13}(A_g)$  — валентные колебания C–S-связей и изгибные колебания концевых C–H-связей (вблизи 440  $\text{cm}^{-1}$ ) [4,8,36].

Рис. 2 и 3 и табл. 3 показывают, что положение в спектрах всех особенностей ЭКВ 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. 1 и 2),

**Таблица 3.** Константы электронно-колебательного взаимодействия  $g_\alpha$  ( $10^{-2}$  eV)  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> для  $x = 0, 0.4, 0.73, 0.85, 0.9$  при  $T = 20$  К

X	$\nu_\alpha(A_g)$				$\nu_{38}(B_{2g}) = 1174 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_\alpha(A_g)$		
	$\nu_2 = 1496 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_3 = 1468 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_4 = 1370 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_5 = 1276 \text{ cm}^{-1}$		$\nu_6 = 977 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_7 = 912 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{10} = 445, 432 \text{ cm}^{-1}$
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
0.4	3.0	8	1	1.6	0.6	0.2	3.3	3.4
0	1.2	8.3	1.1	2	0.6	0.2	3.2	3

Примечание. Отнесение особенностей ЭКВ для молекулы BEDT-TTF симметрии  $D_{2h}$  [9] (см. вставку на рис. 1,а):  $\nu_2, \nu_3$  — валентные колебания связей C=C;  $\nu_4, \nu_5, \nu_7$  — изгибные колебания связей H-C-H, C-C-H;  $\nu_{10}$  ( $\nu_{13}$  для симметрии молекулы  $C_{2h}$ ) — валентные колебания связей C-S и изгибные колебания концевых связей C-H согласно [36].

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, что указывает на взаимодействие квазисвободных носителей заряда с локализованными электронами.

Необходимо отметить существенное различие у Br-0 и Br-0.9 тонкой структуры особенности  $\nu_{10}(\nu_{13})(A_g)$  (вблизи  $440 \text{ cm}^{-1}$ ), обусловленной изгибными колебаниями C-H-групп (вставки на рис. 2,а и е (слева)): у Br-0 эта особенность имеет две компоненты: при  $430$  и  $454 \text{ cm}^{-1}$ , в то время как у Br-0.9 наблюдается четыре компоненты: при  $427, 441, 454$  и  $464 \text{ cm}^{-1}$  на фоне поглощения квазисвободными носителями. Мы полагаем, что это различие может быть обусловлено разной ориентацией C-H-групп относительно плоскости молекулы и их структурной разупорядоченностью [34]. По-видимому, 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. [16]). В этой связи необходимо отметить работу [36], 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  $4.2$  К интегральное отношение  $\int R(H)/R(H=0)$  для особенностей при  $880$  и  $1290 \text{ cm}^{-1}$ . Они обнаружили для Br-1.0, а также для аниона  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  систематические слабые изменения ( $\cong 3\%$ ) 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.

## 5. Заключение

В настоящей работе представлены теоретическая обработка и подробная интерпретация результатов изучения спектров отражения органических молекулярных проводников группы  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub>:  $x = 0, 0.4$  (металлов с переходом М/Д при  $T < 50$  К);  $x = 0.85$  и  $0.9$  (сверхпроводников с  $T_c = 11.6$  и  $11.3$  К) и  $x = 0.73$  (промежуточного состояния, близкого к моттовскому диэлектрику) — при  $20, 50$  и  $90$  К. Проведен количественный анализ спектров оптической проводимости в рамках комбинированной модели, основанной на участии в переносе заряда двух видов носителей: локализованных на димерах и тетрамерах молекул BEDT-TTF электронов (дырок) и квазисвободных носителей заряда. Для этой цели использованы „кластерная“ тетрамерная теория, основанная на гамильтониане Хаббарда для сильно коррелированных электронов, и модель Друде для квазисвободных носителей заряда. Определены физические параметры, характеризующие межмолекулярные электронные взаимодействия, в том числе энергия кулоновского отталкивания двух электронов (дырок) на одной молекуле, интегралы переноса между молекулами внутри димера и между ортогональными димерами, феноменологический коэффициент затухания электронного перехода между молекулами в димере и тетрамере. Установлено, что параметры, характеризующие перенос заряда между молекулами в димерах и тетрамерах, в том числе большая величина  $U/t$  ( $1.3-1.5$ ), практически одинаковы для всех кристаллов. Это обстоятельство свидетельствует о сильных электронных корреляциях в соединениях как с переходом М/Д (Br-0, Br-0.4), так и с переходом М/СП (Br-0.85, Br-0.9). В Br-0 сильные электронные корреляции способствуют антиферромагнитному упорядочению спинов и приводят к переходу в диэлектрическое состояние. У сверхпроводников Br-0.85, Br-0.9 переход М/Д затруднен вследствие структурного беспорядка, обусловленного разной ориентацией концевых C-H-групп относительно плоскости молекулы BEDT-TTF. У по-

следних наблюдается также более высокий коэффициент затухания электронов, локализованных на димерах и тетрамерах, по сравнению с Вг-0.4 и Вг-0, что указывает на взаимодействие квазисвободных носителей заряда с локализованными электронами. Показано, что сила осциллятора наблюдаемых электронных переходов в исходной металлической зоне ( $N_{\text{eff}} = 0.38-0.31$ ) значительно меньше соответствующего значения для свободных (невзаимодействующих) носителей ( $N = 1$ ). Данный факт указывает на то, что кулоновские корреляции и электронно-колебательное взаимодействие играют существенную роль в кинетических явлениях в исследованных молекулярных проводниках и сверхпроводниках.

Авторы (Р.М.В. и Б.В.П.) выражают благодарность Н.В. Дричко за полезные обсуждения при постановке работы. Авторы благодарны В.М. Ярцеву за построение теоретической кластерной модели ИК-спектров органических проводников, предоставление программы для их расчетов и полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] R.H. McKenzie. *Scienze* **278**, 821 (1997).
- [2] H. Seo, C. Hotta, H. Fukuyama. *Chem. Rev.* **104**, 5005 (2004).
- [3] M. Dressel, N. Drichko. *Chem. Rev.* **104**, 5689 (2004).
- [4] D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, N. Drichko, B. Petrov, V. Semkin, R. Vlasova, C. Meziere, P. Batail. *Phys. Rev. B* **76**, 165 113 (2007).
- [5] D. Jerome. In: *Organic conductors* / Ed. J.P. Farges. Dekker, N.Y. (1994). P. 405.
- [6] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito. *Organic superconductors*. 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin (1998). 848 p.
- [7] M.G. Kaplunov, E.B. Yagubskii, L.P. Rosenberg, Yu.G. Borodko. *Phys. Status Solidi A* **89**, 509 (1985).
- [8] M. Menegetti, R. Bozio, C. Pecile. *J. Phys. (Paris)* **47**, 1377 (1986).
- [9] J.E. Eldridge, Y. Xie, H. Wang, J.M. Williams, A.M. Kini, J.A. Schlueter. *Spectrochim. Acta A* **52**, 45 (1996); **A 51**, 947 (1995).
- [10] J.E. Eldridge, K. Kornelsen, H.H. Wang, J.M. Williams, A.V. Strieby-Crouch, D.M. Watkins. *Solid State Commun.* **79**, 583 (1991).
- [11] R.M. Vlasova, S.Ya. Prieв, V.N. Semkin, R.N. Lyubovskaya, E.I. Zhilyaeva, E.B. Yagubskii, V.M. Yartsev. *Synth. Met.* **48**, 129 (1992).
- [12] K. Kornelsen, J.E. Eldridge, H.H. Wang, H.A. Charlier, J.M. Williams. *Solid State Commun.* **81**, 343 (1992).
- [13] O.O. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova, N.D. Kushch, E.B. Yagubskii. *Synth. Met.* **64**, 17 (1994).
- [14] Р.М. Власова, О.О. Дроздова, В.Н. Семкин, Н.Д. Куш, Э.Б. Ягубский. *ФТТ* **38**, 869 (1996).
- [15] Р.М. Власова, О.О. Дроздова, В.Н. Семкин, Н.Д. Куш, Е.И. Жилиева, Р.Н. Любовская, Э.Б. Ягубский. *ФТТ* **41**, 897 (1999).
- [16] T. Ishiguro, K. Yamaji. *Organic superconductors*. Springer Ser. in Solid-State Sciences. Springer-Verlag (1990). 288 p.
- [17] A.M. Kini, U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, W.K. Kwok, K.G. Vandervoort, J.E. Thompson, D. Stupka, D. Jung, M.-H. Whangbo. *Inorg. Chem.* **29**, 2555 (1990).
- [18] H.H. Wang, A.M. Kini, L.K. Montgomery, U. Geiser, K.D. Carlson, J.M. Williams, J.E. Thompson, D.M. Watkins, W.K. Kwok. *Chem. Mater.* **2**, 482 (1990).
- [19] 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. Strieby-Crouch, W.K. Kwok, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung, M.-H. Whangbo. *Inorg. Chem.* **29**, 3272 (1990).
- [20] N.D. Kushch, L.I. Buravov, A.G. Khomenko, E.B. Yagubskii, L.D. Rozenberg, R.P. Shibaeva. *Synth. Met.* **53**, 155 (1993).
- [21] U. Geiser, A. Schultz, H.H. Wang, D.M. Watkins, D.L. Stupka, I.M. Williams, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung, J.J. Novoa, M.-H. Whangbo. *Physica C* **174**, 475 (1991).
- [22] T. Mori, H. Mori, S. Tanaka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 179 (1999).
- [23] J. Merino, R.H. McKenzie. *Phys. Rev. B* **61**, 7696 (2000).
- [24] V.M. Yartsev, O.O. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova. *J. Phys. I. (France)* **6**, 1673 (1996).
- [25] V.M. Yartsev, O.O. Drozdova, V.N. Semkin, R.M. Vlasova, R.N. Lyubovskaya. *Phys. Status Solidi B* **209**, 471 (1998).
- [26] 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**, 986 (2009).
- [27] J. Merino, M. Dumm, N. Drichko, M. Dressel, R.H. McKenzie. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 086 404 (2008).
- [28] M. Dressel, D. Faltermeier, M. Dumm, N. Drichko, B. Petrov, V. Semkin, R. Vlasova, C. Meziere, P. Batail. *Physica B* **404**, 541 (2009).
- [29] V.M. Yartsev. *Springer Proc. in Physics*. V. 81. Materials and measurements in molecular electronics / Eds K. Kajimura, S. Kuroda. Springer-Verlag, Tokyo (1996). P. 189.
- [30] V.M. Yartsev, R. Swietlik. *Rev. Solidi State Sci.* **4**, 69 (1990).
- [31] M.J. Rice. *Solid State Commun.* **31**, 93 (1979).
- [32] Р.М. Власова, Н.В. Дричко, Б.В. Петров, В.Н. Семкин, Е.И. Жилиева, Р.Н. Любовская, I. Olejniczak, A. Kobayashi, H. Kobayashi. *ФТТ* **46**, 1921 (2004).
- [33] Х. Филипп, Х. Эренрайх. В кн.: *Оптические свойства в области фундаментальной полосы поглощения* / Под ред. Р. Нилларсона, А. Бира. Мир, М. (1970).
- [34] K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa, K. Kanoda. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1174 (1995).
- [35] M.A. Tanatar, T. Ishiguro, H. Ito, M. Kubota, G. Saito. *Phys. Rev. B* **55**, 12 529 (1997).
- [36] R. Wesolowski, J.T. Haraldsen, J. Cao, J.L. Musfeldt, I. Olejniczak, J. Choi, Y.J.J.A. Schlueter. *Phys. Rev. B* **71**, 214 514 (2005).