

# Низкотемпературный фазовый переход в монокристаллах $\alpha'$ -(BEDT–TTF) $_2$ IBr $_2$ , детектируемый методом ЭПР

© М.В. Кирман, А.И. Дмитриев, А.С. Черенькая, Р.Б. Моргунов

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

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 27 октября 2010 г.)

В монокристаллах  $\alpha'$ -(BEDT–TTF) $_2$ IBr $_2$  в диапазоне температур 15–30 К обнаружен гистерезис спектров электронного парамагнитного резонанса, свидетельствующий о наличии фазового перехода первого рода. В спектрах электронного парамагнитного резонанса наблюдаются две линии, соответствующие высокотемпературной и низкотемпературной фазам.

## 1. Введение

Органические металлы на основе молекул бис(этилендитио)тетрафлуорваленов (BEDT–TTF) интересны тем, что проявляют вигнеровское упорядочение носителей зарядов [1], сверхпроводимость [2], фотоиндуцированные фазовые переходы [3], нелинейные оптические явления [4]. Слоистая структура этих соединений обеспечивает сильную анизотропию электрической проводимости, позволяя рассматривать кристаллы  $\alpha'$ -(BEDT–TTF) $_2$ IBr $_2$  как квазидвумерные системы (рис. 1, *a*). Молекула BEDT–TTF имеет строение, показанное на рис. 1, *b*. В [5–7] было обнаружено, что для кристаллов  $\alpha'$ -(BEDT–TTF) $_2$ IBr $_2$  характерно несколько критических температур. При температурах ниже 210 К наблюдается локализация носителей заряда — дырок, которая является электронным процессом и не сопровождается изменениями параметров кристаллической решетки [6]. Этот процесс детально описан в [8,9]. Еще один скачкообразный переход в этих кристаллах наблюдается при низкой температуре  $T \approx 30$  К. До начала настоящей работы он был обнаружен при помощи сверхпроводящего квантового интерференционного магнитометра (СКВИД-магнитометра) [8,9]. Было показано, что при охлаждении ниже 50 К в кристаллах  $\alpha'$ -(BEDT–TTF) $_2$ IBr $_2$  происходит резкое уменьшение магнитной восприимчивости. Из данных рентгеноструктурного анализа [10] известно, что в кристаллах  $\alpha'$ -(BEDT–TTF) $_2$ IBr $_2$  во всем диапазоне температур 4–300 К параметры решетки изменяются слабо и монотонно, не претерпевая скачков. В частности, методом рентгеновской дифракции не удастся обнаружить скачкообразные изменения параметров кристаллической решетки при температурах  $\sim 200$  и  $\sim 30$  К, при которых наблюдаются резкие изменения других физических свойств. Однако о наличии переходов в другие состояния свидетельствует то, что при циклическом нагревании и охлаждении кристаллов наблюдается гистерезис магнитной восприимчивости [11]. Метод СКВИД-магнетометрии, использованный в [11], не позволяет разделить вклады различных фаз, изучать их

по отдельности, определять их количества и свойства, различать вклады дефектов структуры. Цель настоящей работы заключалась в установлении закономерностей низкотемпературной спиновой динамики и разделении вкладов высокотемпературной и низкотемпературной фаз в магнитную восприимчивость  $\alpha'$ -(BEDT–TTF) $_2$ IBr $_2$  методом ЭПР-спектроскопии.

## 2. Методика

Поскольку фазовые переходы обычно чувствительны к изотопному замещению, в работе были исследованы три типа монокристаллов  $\alpha'$ -(BEDT–TTF) $_2$ IBr $_2$ : 1) с изотопами углерода  $^{12}\text{C}$  и водорода  $^1\text{H}$  в молекулах BEDT–TTF (рис. 1, *b*); 2) обогащенные изотопами углерода  $^{13}\text{C}$  и водорода  $^1\text{H}$ ; 3) обогащенные изотопами углерода  $^{12}\text{C}$  и дейтерия  $^2\text{H}$  (D). Далее используются следующие обозначения этих типов образцов:  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ , D соответственно. Монокристаллы представляли собой ромбовидные пластинки с естественной ограни-

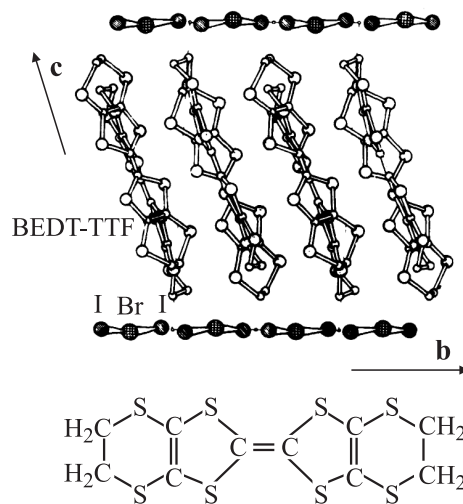


Рис. 1. *a*) Кристаллическая структура  $\alpha'$ -(BEDT–TTF) $_2$ IBr $_2$ . Проекция вдоль оси *a*. *b*) Структура молекулы BEDT–TTF.

кой. Размеры кристалла  $^{12}\text{C} \sim 2.2 \times 1 \times 0.3 \text{ mm}$ , кристалла  $^{13}\text{C} \sim 1 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}$ , кристалла  $D \sim 3 \times 1 \times 0.2 \text{ mm}$ .

В работе был использован спектрометр электронного парамагнитного резонанса Bruker E 500, работающий в X-диапазоне частоты ( $\sim 9.4 \text{ GHz}$ ), с прямоугольным резонатором типа  $H_{102}$ , частотой модуляции  $100 \text{ kHz}$ , диапазоном развертки постоянного магнитного поля  $0-14 \text{ kOe}$ . Амплитуда модуляции магнитного поля была  $3 \text{ Oe}$  при  $T > 40 \text{ K}$  и  $0.5 \text{ Oe}$  при  $T \leq 40 \text{ K}$ . Микроволновая мощность составляла  $0.64 \text{ mW}$ , добротность резонатора варьировалась в диапазоне  $Q = 3800-4100$ .

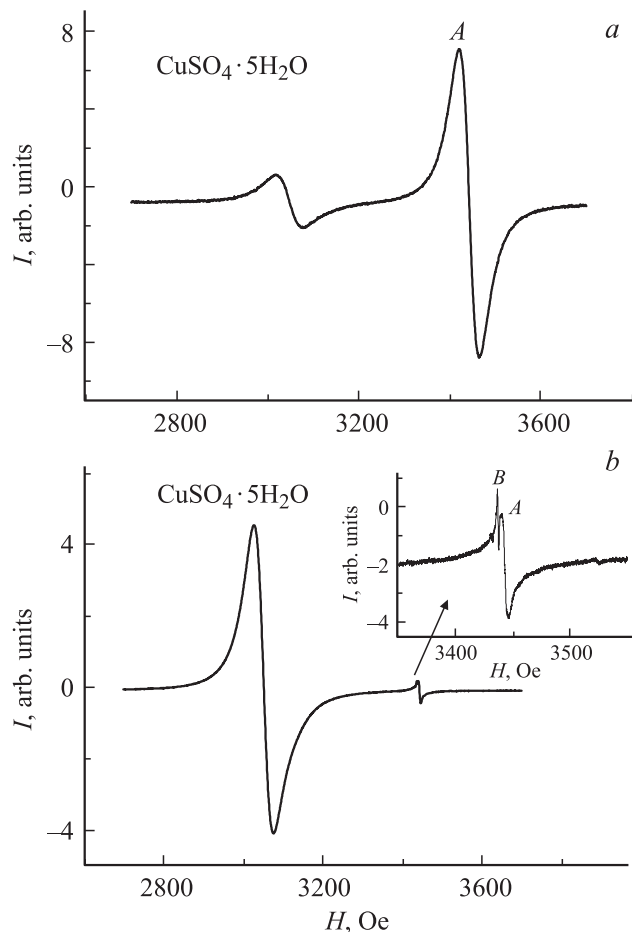
Спектры ЭПР записывались в виде зависимостей первой производной поглощения микроволновой мощности по магнитному полю  $dP/dH$ . Разложение спектра на сигнал дисперсии и поглощения при  $300 \text{ K}$  показало, что доля сигнала дисперсии зависит от ориентации образца и не превышает  $1.5\%$  величины [8]. Таким образом, сигналом дисперсии можно было пренебречь во всем температурном диапазоне исследований.

В экспериментах температура изменялась в диапазоне от  $4$  до  $280 \text{ K}$  с относительной точностью  $\pm 0.5 \text{ K}$  в криостате ESR 900 Oxford Instruments. Охлаждение образца в криостате ESR 900 происходило со скоростью  $0.1-0.5 \text{ K/min}$  при  $T \leq 30 \text{ K}$  и со скоростью  $1-2.5 \text{ K/min}$  при  $T > 30 \text{ K}$ . Чувствительность спектрометра нормировалась на калибровочную кривую резонатора. В трубке с исследуемыми образцами (в термическом контакте с ними) находился калибровочный образец  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , позволяющий учитывать изменение чувствительности резонатора с температурой, а также рассчитывать абсолютные значения магнитной восприимчивости и числа спинов в образце с точностью  $50-60\%$ .

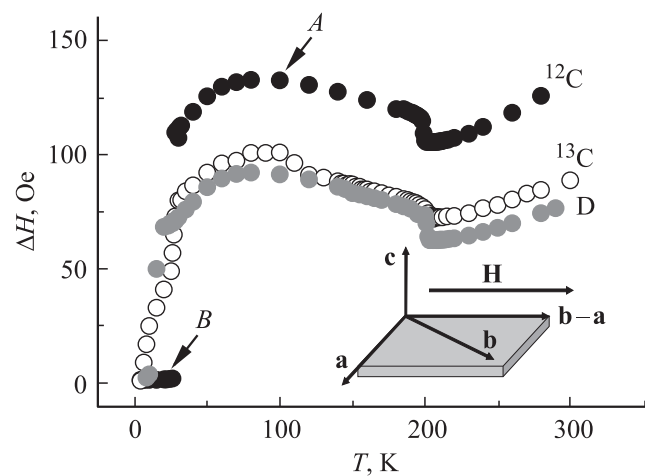
### 3. Экспериментальные результаты

Спектры ЭПР во всех типах кристаллов  $\alpha'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{IBr}_2$  при высоких температурах  $30-300 \text{ K}$  представляли собой одиночную линию A лоренцевой формы (рис. 2, a). При  $T < 30 \text{ K}$  в спектрах кристаллов на фоне широкой линии A (ширина линии  $\sim 70-100 \text{ Oe}$ ) появлялась узкая дополнительная линия B (ширина линии  $\sim 2 \text{ Oe}$ ) (рис. 2, b).

Ширины линий  $\Delta H$  были определены из аппроксимации спектра функцией Лоренца. На рис. 3 приведены зависимости ширин линий  $\Delta H(T)$  для всех типов кристаллов: ширины линии B, существующей при  $T < 30 \text{ K}$ , и ширины линии A, существующей при  $T > 30 \text{ K}$ . В температурном диапазоне  $T = 4-15 \text{ K}$  ширина линии B для всех типов кристаллов  $\alpha'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{IBr}_2$  почти не изменялась. В диапазоне температур  $29-70 \text{ K}$  ширины линий A для всех типов образцов возрастали. При температурах  $70-190 \text{ K}$  зависимости  $\Delta H(T)$  были убывающими. При температуре  $T \approx 200 \text{ K}$  (температура локализации дырок) [9] на зависимостях наблюдался скачок ширины линии. Как показано в [7,9], локализация



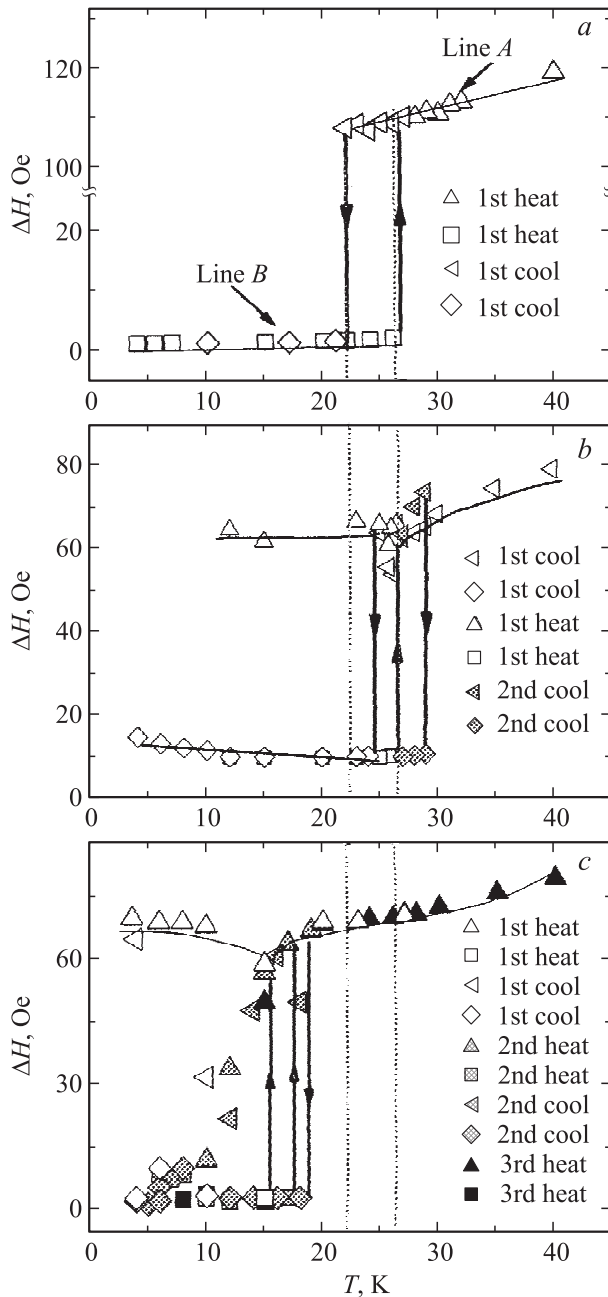
**Рис. 2.** Спектры ЭПР монокристалла  $\alpha'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{IBr}_2$ , в котором все атомы водорода замещены дейтерием, и калибровочного образца  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  при  $T = 290$  (a) и  $12 \text{ K}$  (b). Здесь и далее на рисунках магнитное поле спектрометра  $H$  параллельно плоскости  $ab$  кристаллов. На вставке показан увеличенный участок спектра, в котором различимы линии A и B.



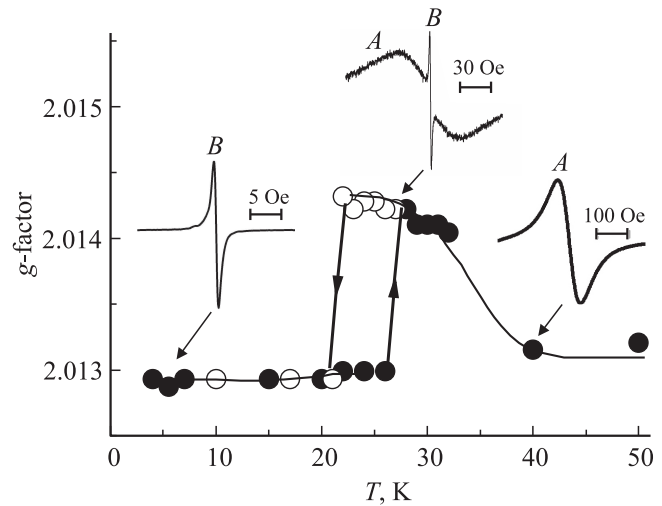
**Рис. 3.** Температурные зависимости ширин линий A и B в спектре ЭПР исследованных типов монокристаллов  $\alpha'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{IBr}_2$  (образцов  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  и D). Зависимости  $\Delta H(T)$  получены при нагревании кристаллов.

дырок в образцах сопровождается резкими изменениями параметров спектров. В диапазоне 210–300 К зависимости  $\Delta H(T)$  возрастали для всех типов кристаллов  $\alpha'$ -(BEDT-TTF) $_2$ IBr $_2$ .

В диапазоне температур 4–30 К для образцов  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ , D было проведено несколько циклов охлаждения и нагрева. Для всех типов образцов наблюдался темпера-



**Рис. 4.** Температурные зависимости ширины линии  $\Delta H$  спектров ЭПР монокристаллов  $\alpha'$ -(BEDT-TTF) $_2$ IBr $_2$  при термоциклировании. *a* — образец  $^{12}\text{C}$ , *b* — образец  $^{13}\text{C}$ , *c* — образец D. Треугольниками обозначены зависимости для линии A, четырехугольниками — для линии B. Светлые символы — первое термоциклирование, заштрихованные — второе, темные — третье.

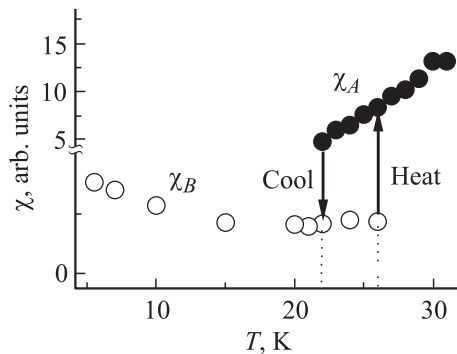


**Рис. 5.** Температурные зависимости  $g$ -факторов монокристалла  $\alpha'$ -(BEDT-TTF) $_2$ IBr $_2$  (образец  $^{12}\text{C}$ ) при термоциклировании. Темными кружками показаны зависимости, полученные при нагревании кристаллов, светлыми — при охлаждении. На вставках — спектры ЭПР при температурах  $T = 5.5, 26$  и  $40\text{ K}$ .

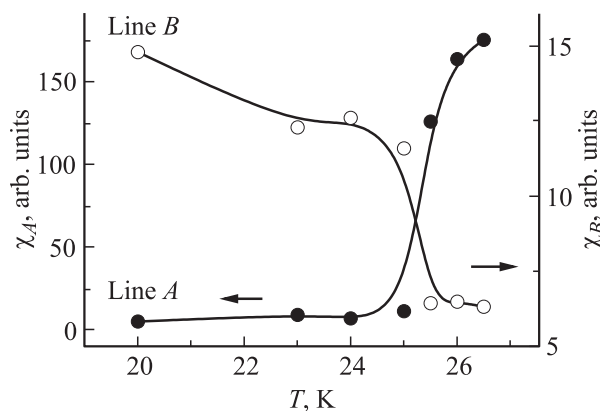
турный гистерезис ширины линий (рис. 4). Гистерезис заключался в том, что исчезновение и появление линий A и B происходило при разных температурах, зависящих от того, в режиме охлаждения или нагрева записывались спектры. Например, в кристалле  $\alpha'$ -(BEDT-TTF) $_2$ IBr $_2$  (с изотопами  $^{12}\text{C}$ ) линия B появлялась при 21 К в режиме охлаждения, а исчезала эта линия при последующем нагреве при 26 К, т.е. с задержкой по температуре. Для образца  $^{13}\text{C}$  диапазон температур, в котором наблюдался описанный гистерезис, составляет  $\sim 24$ –29 К, для образца D он составляет  $\sim 15$ –18 К.

Из аппроксимации спектров ЭПР функцией Лоренца были найдены резонансные поля, которые были пересчитаны в  $g$ -факторы для каждой температуры для всех типов кристаллов. На рис. 5 приведены температурные зависимости  $g$ -фактора для образца  $^{12}\text{C}$  при термоциклировании. Зависимости  $g$ -фактора от температуры для образцов  $^{13}\text{C}$  и D аналогичны показанным на рис. 5. При температурах  $T < 21\text{ K}$  значения  $g$ -фактора практически не изменялись. Термоциклирование приводит также к температурному гистерезису  $g$ -фактора в диапазоне 21–26 К.

На рис. 6 показан фрагмент зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  монокристаллов  $\alpha'$ -(BEDT-TTF) $_2$ IBr $_2$  с изотопами углерода  $^{12}\text{C}$  при термоциклировании. Зависимости суммарной магнитной восприимчивости  $\chi(T) = \chi_A(T) + \chi_B(T)$ , учитывающей вклады обеих линий A и B, были получены с помощью двукратного интегрирования спектров ЭПР. При охлаждении кристаллов в диапазоне температур 30–21 К наблюдалось уменьшение магнитной восприимчивости  $\chi$ . При температурах  $T < 21\text{ K}$  (когда линия A исчезла и наблюдалась только линия B)



**Рис. 6.** Фрагмент зависимости суммарной интегральной магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  монокристаллов  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> (образец <sup>12</sup>C) при термоциклировании. Темными кружками показана магнитная восприимчивость высокотемпературной фазы ( $\chi_A$ ), светлыми — магнитная восприимчивость низкотемпературной фазы ( $\chi_B$ ).



**Рис. 7.** Температурные зависимости высокочастотных интегральных магнитных восприимчивостей  $\chi_A(T)$  и  $\chi_B(T)$  монокристалла  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> (образец <sup>13</sup>C).

значения магнитной восприимчивости  $\chi$  не зависели от температуры. В температурном диапазоне 21–26 К наблюдался гистерезис магнитной восприимчивости. На рис. 7 приведены температурные зависимости магнитных восприимчивостей, соответствующих линиям A и B, для образца <sup>13</sup>C в диапазоне температур 20–26.5 К. С увеличением температуры вклад магнитной восприимчивости  $\chi_A$  увеличивается, а вклад  $\chi_B$  — уменьшается. Таким образом, рис. 7 позволяет судить по отдельности о температурных зависимостях вкладов линий A и B в магнитную восприимчивость кристалла.

#### 4. Обсуждение

Две резонансные линии A и B (рис. 2, b) мы относим к двум различным фазам, сосуществующим в диапазоне температур 21–26 К для <sup>12</sup>C, 24–29 К для <sup>13</sup>C, 15–18 К для D.

Вычисление количества спинов на ячейку показало, что в высокотемпературной фазе (при  $T = 290$  К) один спин приходится на  $0.7 \pm 0.4$  элементарные ячейки, а в низкотемпературной фазе (при  $T = 12$  К) один спин приходится на  $1.42 \pm 0.5 \cdot 10^8$  ячеек. Магнитная восприимчивость высокотемпературной фазы (при  $T = 290$  К) в  $10^7$  раз больше магнитной восприимчивости низкотемпературной фазы (при  $T = 12$  К). Можно было бы предположить, что при низких температурах сигнал ЭПР дают парамагнитные дефекты кристалла, образующиеся при термоциклировании. Однако при нагревании образца узкая линия обратимо исчезает, а при циклическом нагревании–охлаждении наблюдается гистерезис — задержка температуры появления узкой линии B для всех типов кристаллов <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C и D (рис. 6). Гистерезис невозможно было бы наблюдать для изолированных не взаимодействующих дефектов. Поэтому мы приписываем малое количество спинов низкотемпературной антиферромагнитной фазе соединения  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>. Ее образование и исчезновение при термоциклировании происходит с задержкой. Таким образом, мы имеем дело со структурным, а не магнитным гистерезисом.

Обсудим теперь различия температур фазового перехода для кристаллов <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C и D. Сдвиг температуры фазового перехода в принципе может быть связан с изотопным замещением углерода <sup>12</sup>C на <sup>13</sup>C или водорода <sup>1</sup>H на дейтерий D. Оценим сначала эту возможность для объяснения сдвига температур на рис. 4.

Изотопное замещение водорода на дейтерий  $H \rightarrow D$  (или  $^{12}C \rightarrow ^{13}C$ ) приводит к укорачиванию длины связи C–D (или C–C), что приводит к уменьшению объема элементарной ячейки  $V$  и увеличению интеграла перекрытия волновых функций соседних атомов в кристаллической решетке  $I$ . Оценим изменение температуры фазового перехода  $\Delta T$ , обусловленное изотопным замещением, по формуле [12]

$$\Delta T/T = \frac{[P\Delta T/(T\Delta P)]}{[P\Delta V/(V\Delta P)] \cdot [V\Delta I/(I\Delta V)]}. \quad (1)$$

Из анализа зависимостей электрического сопротивления  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> от внешнего прикладываемого гидростатического давления  $P$  в [6] был определен коэффициент

$$P\Delta T/(T\Delta P) = -6.5 \cdot 10^{-5}. \quad (2)$$

Из рентгеноструктурных изменений  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> под давлением в [13] определили другой коэффициент

$$P\Delta V/(V\Delta P) = -1.0 \cdot 10^{-5}, \quad (3)$$

который мы используем, имея в виду сходство кристаллической структуры  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> с исследуемой структурой  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>.

И последний коэффициент был вычислен по данным рентгеноструктурных измерений  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> в [10,12,13]

$$V\Delta I/(I\Delta V) = -11.2, \quad (4)$$

где  $\Delta I = I_{12C} - I_D$  — разность между интегралами перекрытия волновых функций для образцов <sup>12</sup>C [10] и D [13],  $V$  — объем элементарной ячейки <sup>12</sup>C,  $\Delta V = V_{12C} - V_D$  — изменение объема элементарной ячейки при изотопном замещении [12].

В результате подстановки (2), (3) и (4) в (1) получим  $\Delta T/T = 0.016$ ,  $\Delta T = 0.416$  К — сдвиг температуры фазового перехода для образца D при  $T = 21$  К.

Уменьшение объема при замещении <sup>12</sup>C на <sup>13</sup>C в  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>  $\Delta V/V = 0.0001$  [12] (что на порядок меньше, чем при замещении H на D), интегралы перекрытия волновых функций и коэффициенты теплового расширения для образцов <sup>12</sup>C и <sup>13</sup>C одинаковы по величине, поэтому для образца <sup>13</sup>C ожидаемое значение  $\Delta T \approx 0$  К.

Сдвиг температур фазового перехода, наблюдаемый в наших экспериментах, значительно больше расчетного значения: при замещении H на D и <sup>12</sup>C на <sup>13</sup>C сдвиг составляет  $\Delta T = -8$  и 4 К соответственно.

Кроме того, сдвиг температуры фазового перехода в кристаллах одного типа оказывается чувствительным к режиму нагревания и охлаждения. В кристаллах <sup>12</sup>C при охлаждении происходит уменьшение температуры фазового перехода на 5 К, в <sup>13</sup>C и D температура перехода увеличивается на 5 и 3–5 К соответственно.

На основании этих данных можно сделать вывод, что термическая предыстория и образование дефектов при термоциклировании играют определяющую роль в температурном гистерезисе. Эти факторы сильнее влияют на температуру фазового перехода  $T = 21$  К, чем изотопное замещение.

## 5. Заключение

В монокристаллах  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> всех типов (<sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C и D) при температурах 15–30 К наблюдается температурный гистерезис  $g$ -факторов, ширины линий, магнитных восприимчивостей. В образцах происходит фазовый переход первого рода. Высокотемпературная и низкотемпературная фазы дают разные сигналы ЭПР. Термическая предыстория и образование дефектов при термоциклировании в  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> играют определяющую роль в температурном гистерезисе. Эти факторы дают больший эффект, чем изотопное замещение.

Авторы выражают благодарность К. Yakushi (Osaka-Ohtani University, Japan) за предоставление образцов для исследований.

## Список литературы

- [1] K. Yamamoto, A.A. Kowalska, K. Yakushi. Appl. Phys. Lett. **96**, 122 901 (2010).
- [2] H. Wang, K. Carlson, U. Geiser, W.K. Kwok, M.D. Vashon, J.E. Thompson, N.F. Larsen, G.D. McCabe, R.S. Hulscher, J.M. Williams. Physica C **166**, 1–2, 57 (1990).
- [3] S. Iwati, K. Yamamoto, F. Hiramatsu, H. Nakaya, Y. Kawakami, K. Yakushi. Phys. Rev. B **77**, 125 131 (2008).
- [4] K. Yamamoto, S. Iwati, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi, K. Yakushi. J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 074 709 (2008).
- [5] Э.Б. Ягубский, И.Ф. Щеголев, Р.П. Шибаева, Д.Н. Федутин, Л.Р. Розенберг, Е.М. Согомоян, Р.М. Лобковская, В.Н. Лаухин, А.А. Игнатъев, А.В. Зварыкина, Л.И. Бураков. Письма в ЖЭТФ **42**, 167 (1985).
- [6] Y. Yue, C. Nakano, K. Yamamoto, M. Uruichi, R. Wojcichowski, M. Inokuchi, K. Yakushi. J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 044 701 (2009).
- [7] Р.Б. Моргунов, Р.П. Шибаева, Э.Б. Ягубский, Т. Kato, Y. Tanimoto. ЖЭТФ **129**, 139 (2006).
- [8] Р.Б. Моргунов, А.И. Дмитриев, А.С. Черненкокая, К. Якуши, К. Ямамото, Й. Танимото. ЖЭТФ **138**, 5, 970 (2010).
- [9] R. Morgunov, A. Dmitriev, A. Chernenkaya, K. Yamamoto, K. Yakushi, Y. Tanimoto. Physica B **405**, 11, 138 (2010).
- [10] M. Watanabe, M. Nishikawa, Y. Nogami, K. Oshima, G. Saito. J. Korean Phys. Soc. **31**, 95 (1997).
- [11] Y. Yue, K. Yamamoto, C. Nakano, M. Uruichi, K. Yakushi, M. Inokuchi, T. Hiejima, A. Kawamoto. Physica B **405**, 11, 232 (2010).
- [12] M. Uruichi. Report 06.05.2010. Institute for Molecular Sciences. Division of Electron Properties (K. Yakushi group).
- [13] I. Tamura, H. Kobayashi, A. Kobayashi. J. Phys. Chem. Solids **63**, 6–8, 1255 (2002).