

05,06

## Два типа центров локализации носителей заряда в монокристаллах $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4] \cdot \text{TCE}$

© А.С. Черненкокая, О.В. Коплак, А.И. Котов, Р.Б. Моргунов, Э.Б. Ягубский

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

E-mail: mrs.chernenkaya@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 27 апреля 2012 г.)

Методом ЭПР-спектроскопии обнаружено, что при температурах 5–70 К в кристаллах  $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4] \cdot \text{TCE}$  появляются дополнительные парамагнитные центры, симметрия кристаллического поля которых отличается от наблюдаемой для носителей заряда в интервале температур 70–300 К. Сопоставление температурных зависимостей электрического сопротивления с параметрами спектров ЭПР позволяет предполагать, что при 70 К происходит локализация носителей на двух типах позиций, различающихся кристаллическим окружением.

### 1. Введение

Электронные и магнитные свойства органических металлов зависят от молекулярной структуры донорных молекул и их упаковки в кристалле. Основным классом слоистых органических электропроводящих соединений являются катион-радикальные соли на основе одноэлектронного органического донора бис(этилендитио)тетрагидрофульвалена (BEDT-TTF или ET) [1,2]. В обширном классе этих соединений имеются органические полупроводники, металлы и сверхпроводники. Недавно были синтезированы новая несимметричная донорная молекула DOEO (1,4-(диоксандиил-2,3-дитио)этилендитиотетрагидрофульвален) и ее катион-радикальная соль  $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4] \cdot \text{TCE}$  (TCE — 1,1,2-трихлорэтан) [3,4]. Строение молекулы DOEO сходно с BEDT-TTF (наличие базового скелета тетрагидрофульвалена), но отличается присутствием некомпланарного объемного диоксанового фрагмента, вносящего коррективы в слоевую упаковку катион-радикалов (рис. 1).

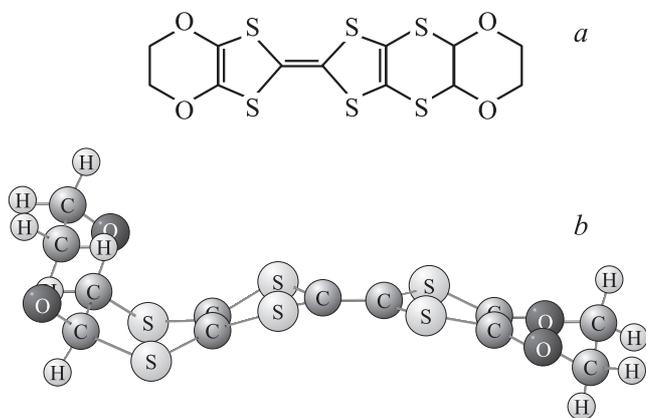


Рис. 1. а) Химическая структура молекулы DOEO. б) Пространственное расположение атомов в молекуле DOEO [3].

Ранее были исследованы оптические и проводящие свойства кристаллов  $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4] \cdot \text{TCE}$  [2,3]. При комнатной температуре проводимость монокристаллов  $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4] \cdot \text{TCE}$ , измеренная в плоскости  $ab$  кристалла, составляет  $\sigma_{\text{RT}} = 5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . При охлаждении образцов наблюдается увеличение сопротивления до максимума при  $T = 140 \text{ K}$ , а затем его уменьшение вплоть до  $T_{\text{el}} = 70 \text{ K}$ , где наблюдается минимум сопротивления  $R$ . При дальнейшем охлаждении сопротивление слабо возрастает в интервале температур 50–4.2 К. В [5] сообщалось, что возможным объяснением температурной зависимости сопротивления монокристаллов  $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4] \cdot \text{TCE}$  может быть локализация электронов проводимости, вызванная беспорядком в анионной и катионной подсистемах. По данным рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре наблюдаются следующие типы структурного беспорядка: в катионной подсистеме этиленовые группы молекулы DOEO могут занимать два неэквивалентных положения, молекулы растворителя и анионы также разупорядочены. При 30 К наблюдается частичное упорядочение каждой из упомянутых подсистем.

Измерение сопротивления не всегда дает прямую информацию о локализации носителей заряда, поскольку электрическое сопротивление кристалла зависит от многих факторов, включая структурный беспорядок, наличие дефектов и примесей. Поскольку носители заряда имеют спин, метод ЭПР-спектроскопии позволяет обнаружить локализацию носителей заряда по изменению параметров спектра и его симметрии, а также исследовать окружение парамагнитных центров, получившихся в результате локализации [6,7]. Поэтому цель настоящей работы заключалась в верификации локализации носителей заряда в монокристаллах  $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4] \cdot \text{TCE}$ , изучении локальной симметрии кристаллического поля вблизи областей локализации носителей заряда, а также в сравнительном анализе электрической проводимости и параметров спектров ЭПР локализованных и делокализованных носителей заряда.

## 2. Методика

Монокристаллы  $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4] \cdot \text{TCE}$  получали методом электрокристаллизации в режиме постоянного тока [3].

В экспериментах использовались монокристаллы  $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4] \cdot \text{TCE}$ , которые представляли собой пластинки с естественной огранкой размером  $\sim 0.2 \times 1.2 \times 1.3$  мм. С помощью рентгеноструктурного анализа предварительно было установлено, что образцы не содержали двойников. Их кристаллическая структура подробно описана в [3].

Для исследования высокочастотной динамики спинов и разделения вкладов разных типов частиц в магнитную восприимчивость кристалла был использован ЭПР-спектрометр JOEL JES-FA200, работающий в X-диапазоне частоты (9.013 GHz), с прямоугольным резонатором типа  $H_{102}$ , частотой модуляции 100 kHz и диапазоном развертки постоянного магнитного поля 0–16 kOe. Температура изменялась в интервале от 4 до 300 K с относительной точностью  $\pm 0.1$  K в криостате ESR 900 Oxford Instruments.

Спектры ЭПР были записаны в виде зависимости первой производной поглощения микроволновой мощности  $dP/dH$  от магнитного поля  $H$ . Сигналом дисперсии можно было пренебречь во всем температурном диапазоне исследований. Поэтому двукратное интегрирование линии ЭПР и сравнение с калибровочным образцом  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  позволяли определить магнитную восприимчивость образца  $\chi''$ . Отметим, что охлаждение образца в криостате ESR 900 происходит при постоянной (комнатной) температуре резонатора, а чувствительность спектрометра (зависящая от добротности резонатора) нормируется на калибровочную кривую резонатора. Для измерения угловых зависимостей образец ориентировался в держателе с помощью оптического микроскопа с абсолютной погрешностью  $\pm 15^\circ$ , а его вращение в резонаторе осуществлялось с помощью гониометра с относительной погрешностью  $\pm 5^\circ$ .

## 3. Экспериментальные результаты

Спектры ЭПР исследуемых кристаллов при высоких температурах 70–300 K представляли собой одиночную линию лоренцевской формы (рис. 2). При  $T < 70$  K в спектрах кристаллов можно было наблюдать две линии 1 и 2: на фоне узкой линии 1 (ширина линии  $\sim 5$ –40 Oe), которая наблюдалась при высоких температурах, появлялась широкая дополнительная линия 2 (ширина линии  $\sim 20$ –80 Oe).

Ширины линий  $\Delta H$  были найдены из их аппроксимации функциями Лоренца. На рис. 3 приведены зависимости ширины  $\Delta H(T)$  линии 1, существующей во всем температурном диапазоне, и линии 2, существующей при  $T < 70$  K. В температурном интер-

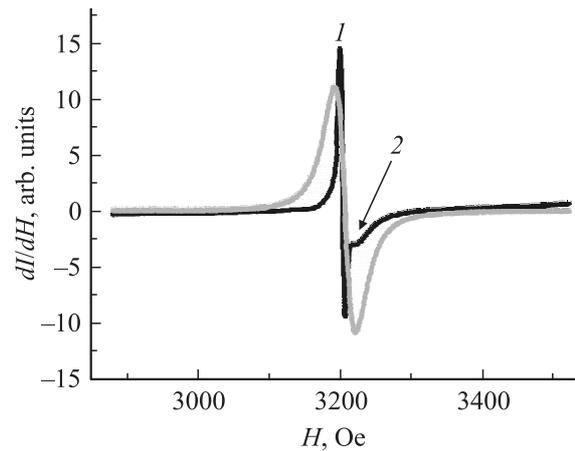


Рис. 2. Спектры ЭПР при  $T = 5$  K (черная линия), и 300 K (серая линия). Угол между постоянным магнитным полем спектрометра и плоскостью кристалла  $ab$  составляет  $\theta = 60^\circ$ .

вале  $T = 4$ –20 K ширина линии 1 монокристаллов  $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4] \cdot \text{TCE}$  почти не изменялась. В диапазоне температур  $T = 20$ –90 K ширина линии 1 росла, при температурах  $T = 90$ –300 K оставалась примерно постоянной. Ширина линии 2 в температурном диапазоне  $T = 4$ –20 K резко увеличивалась до максимума при 20 K, а при дальнейшем увеличении температуры убывала вплоть до  $T = 70$  K, где линия 2 исчезала. Температура, при которой наблюдалось исчезновение линии 2 совпадала с температурой минимума электрического сопротивления  $T_{el} = 70$  K, полученного в [3].

Из аппроксимации спектров ЭПР функцией Лоренца были найдены резонансные поля, которые пересчитывались в  $g$ -факторы для каждой температуры для линий 1

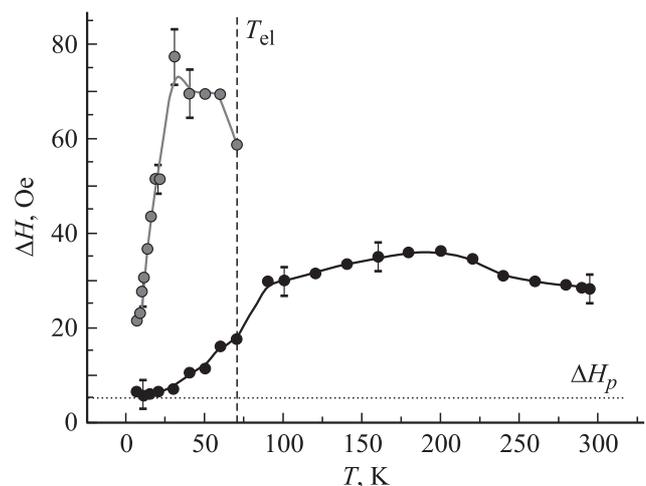
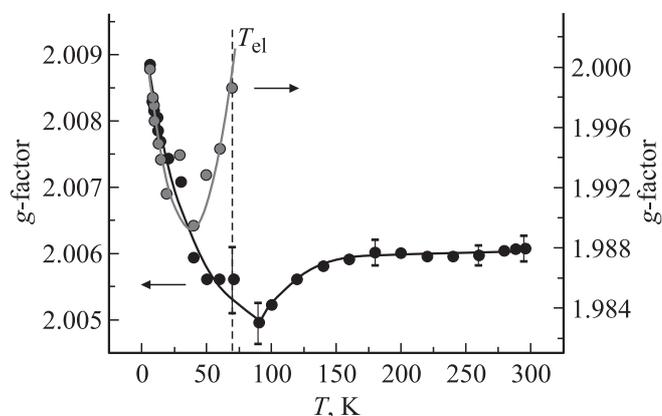


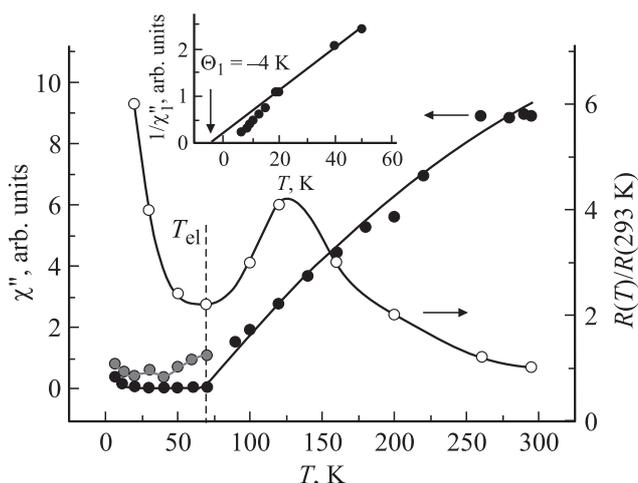
Рис. 3. Температурные зависимости ширин линий 1 (черные точки) и 2 (серые точки).  $\theta = 60^\circ$ . Пунктирной линией показано расчетное значение вклада диполь-дипольного взаимодействия в ширину линии. Вертикальной штриховой линией показана температура локализации по данным [3], полученным из измерения электрического сопротивления.

и 2 (рис. 4). В интервале 4–90 К  $g$ -фактор линии 1 уменьшался, достигая минимума при 90 К, а затем выходил на плато при 150–300 К. Для линии 2 наблюдались уменьшение  $g$ -фактора при нагреве кристалла в диапазоне 4–40 К, минимум при 40 К и рост при 40–70 К вплоть до исчезновения этой линии.

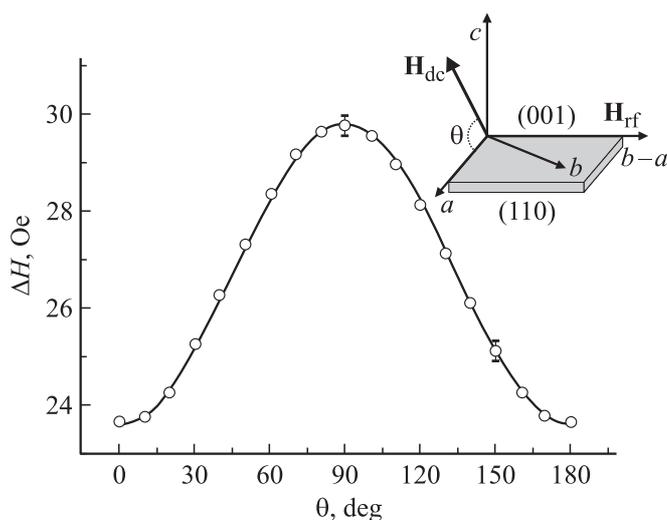
Зависимости интегральных восприимчивостей  $\chi_1''(T)$  для линии 1 и  $\chi_2''(T)$  для линии 2 были получены с помощью двукратного интегрирования спектров ЭПР (рис. 5). В температурном интервале  $T = 4\text{--}70$  К величина  $\chi_1''(T)$  уменьшалась, а при дальнейшем увеличении температуры возрастала. Величина  $\chi_2''(T)$  в области  $T = 4\text{--}40$  К уменьшалась, а при дальнейшем увеличении температуры изменялась слабо.



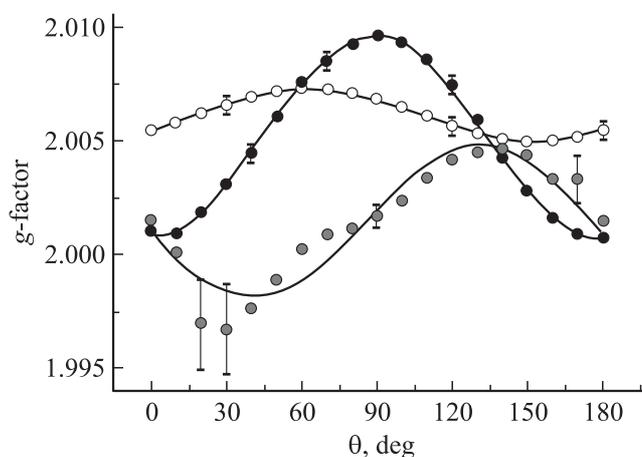
**Рис. 4.** Температурные зависимости  $g$ -факторов линий 1 (черные точки) и 2 (серые точки).  $\theta = 60^\circ$ . Вертикальной линией показана температура локализации по данным [3].



**Рис. 5.** Температурные зависимости интегральных восприимчивостей для линий 1 (черные точки) и 2 (серые точки).  $\theta = 60^\circ$  и температурная зависимость электрического сопротивления вдоль оси  $c$  перпендикулярно проводящей плоскости (светлые точки) [3]. На вставке показана низкотемпературная область зависимости обратной интегральной восприимчивости  $1/\chi_1''$  для линии 1 и способ определения температуры Вейсса по этой зависимости.



**Рис. 6.** Угловая зависимость ширины линии  $\Delta H$  при  $T = 300$  К. На вставке показаны ориентации СВЧ-поля ( $H_{\text{rf}}$ ) и постоянного магнитного поля ( $H_{\text{dc}}$ ) спектрометра по отношению к кристаллу, а также направление его вращения при измерении угловой зависимости. Угол  $\theta = 0^\circ$  соответствует постоянному магнитному полю, лежащему в плоскости кристалла  $ab$  вдоль оси  $a$ . Сплошной линией показана аппроксимация угловой зависимости ширины линии для аксиальной симметрии.



**Рис. 7.** Угловые зависимости  $g$ -фактора при  $T = 5$  К (черные точки — для линии 1, серые точки — для линии 2) и 300 К (светлые точки — для линии 1). Сплошными линиями показана аппроксимация зависимости  $g$ -факторов для аксиальной симметрии.

Из спектров ЭПР, записанных при различных углах  $\theta$  между вектором магнитного поля и осью  $a$  кристалла  $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4] \cdot \text{TCE}$ , были получены угловые зависимости  $\Delta H$  ширины линии 1 (рис. 6) и  $g$ -факторов обеих линий (рис. 7). Зависимости  $g(\theta)$  и  $\Delta H(\theta)$  были аппроксимированы формулами для аксиальной симметрии

кристаллического поля

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta,$$

$$\Delta H = \Delta H_{\parallel} \cos^2 \theta + \Delta H_{\perp} \sin^2 \theta.$$

Параметры аппроксимации при  $T = 5$  К были следующими: для линии 1  $g_{\parallel} = 2.00076$  и  $g_{\perp} = 2.00963$ , для линии 2  $g_{\parallel} = 1.99812$  и  $g_{\perp} = 2.00483$ . При  $T = 300$  К  $g_{\parallel} = 2.00499$  и  $g_{\perp} = 2.00731$ ,  $\Delta H_{\parallel} = 23.60$  Ое,  $H_{\perp} = 29.79$  Ое.

#### 4. Обсуждение

Появление дополнительной широкой линии 2 при охлаждении монокристаллов  $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4] \cdot \text{TCE}$  ниже 70 К (рис. 3, 4) может свидетельствовать о появлении новых парамагнитных центров, которых не было при высокой температуре. Такими центрами могут быть локализованные электроны проводимости. Из немонотонности температурной зависимости электрического сопротивления (рис. 5) следует, что реализуется два конкурирующих процесса: локализация и делокализация электронов. Можно предположить, что две линии, наблюдаемые в спектре ЭПР, соответствуют двум типам парамагнитных центров, образовавшихся в результате локализации электронов проводимости.

Можно ожидать, что локализованные электроны проводимости будут иметь определенную симметрию спектров, характеризующую локальное кристаллическое окружение. Эта симметрия может отличаться от той, которой обладают делокализованные электроны, поскольку механизм примешивания орбитальной компоненты к спиновой и природа орбитального момента для них иные. Другими словами, локальные кристаллические поля в областях локализации носителей заряда определяются не только спиновой компонентой  $S$  (как для делокализованных носителей электронов), но и вкладом орбитальной компоненты  $L$  в полный магнитный момент парамагнитного центра  $L + S$  за счет влияния полей лигандов. Если имеются два типа локализованных центров, симметрия их спектров также может отличаться друг от друга. Эти соображения подтверждаются различием ориентационных зависимостей  $g$ -факторов линий 1 и 2 при низких температурах (рис. 7).

Локализованные носители заряда при низких температурах дают два типа парамагнитных центров, которым соответствуют линии 1 и 2. Исследование структуры монокристаллов  $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4] \cdot \text{TCE}$  также свидетельствует об упорядочении анионов: при комнатной температуре анионы распределены по трем позициям в процентном соотношении 87% : 11% : 2%, в то время как при охлаждении кристалла до  $T = 30$  К анионы распределены только по двум позициям в соотношении 98% : 2% [3].

Обсудим сначала температурные зависимости магнитных восприимчивостей  $\chi''(T)$  линий 1 и 2 монокристалла  $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4] \cdot \text{TCE}$  (рис. 5). При  $T = 70$  К

наблюдается изменение хода зависимости для линии 1 и исчезновение линии 2. При этой же температуре наблюдается минимум сопротивления.

Увеличение магнитной восприимчивости кристалла при понижении температуры в интервале 4–70 К может означать, что локализовавшиеся электроны в слоях DOEO подчиняются закону Кюри–Вейсса. Поэтому аппроксимация зависимости  $\chi''(T)$  была проведена с помощью функции  $1/\chi(T) = (T - \Theta)/C$ . Полученное путем аппроксимации значение температуры Вейсса составляет  $\Theta = -4$  К.

Используя температуру Вейсса, мы получили значение обменного интеграла  $J = 2.76 \cdot 10^{-16}$  эрг с помощью формулы  $3k\Theta = 2JZS(S + 1)$ , где  $Z$  — число ближайших соседей.

Для оценки ширины линии мы использовали формулу Андерсона–Вейсса [8], описывающую локализованные спины,

$$\Delta H = \frac{(10/3)\Delta H_p^2 + \Delta H_H^2}{H_e}.$$

В этой формуле  $\Delta H_p^2 = 5.1(g\mu_B n)^2 S(S + 1) = 24$  Ое — диполь-дипольное взаимодействие частиц с концентрацией  $n$  и спином  $S = 1/2$ ;  $H_e = 2.83J(S(S + 1))^{1/2}/g\mu_B = 55$  кОе — обменное взаимодействие в единицах поля,  $\Delta H_H$  — вклад процессов спиновой релаксации в ширину линии, который мы не можем оценить по имеющимся экспериментальным данным. Если принять  $\Delta H_H = 0$ , получим величину  $\Delta H = 0.0015$  Ое, которая значительно отличается от экспериментального значения  $\Delta H = 6.2$  Ое при 4 К. Это свидетельствует о том, что, во-первых, в исследуемом соединении при температурах  $T < 30$  К диполь-дипольное взаимодействие определяет ширину линии при 4 К, внося пренебрежимо малый вклад в  $\Delta H$  при высоких температурах. Во-вторых, при  $T > 30$  К существенным становится уширение линии за счет процессов спиновой релаксации.

#### 5. Заключение

В монокристаллах  $(\text{DOEO})_4[\text{HgBr}_4] \cdot \text{TCE}$  при  $T_{el} = 70$  К происходит локализация носителей заряда на двух типах центров. Обнаружены две линии спектра ЭПР, соответствующие этим центрам. Локализованные носители заряда двух типов дают разные сигналы ЭПР и обладают различной симметрией кристаллического поля.

#### Список литературы

- [1] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.-H. Whangbo. Organic Superconductors (including fullerenes). Synthesis, structure, properties and theory. Englewood Cliffs, N.J. Prentice Hall, (1992). 400 p.

- [2] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito. Organic Superconductors. Springer (1998). 522 p.
- [3] А.А. Бардин, А.И. Котов, С.С. Хасанов, Г.В. Шилов, Л.И. Буравов, Л. Охаб, Э.Б. Ягубский, Координац. химия **32**, 88, (2006).
- [4] A. Lapinski, A.I. Kotov. Chem. Phys. **326**, 551, (2006).
- [5] A. Lapinski, A. Gasecka, A. Graja, S. Waplak, A. Ostrowski, A. Kotov, The 9th Int. Symp. on crystalline organic metals, superconductors and ferromagnets, Gnezno, Poland. (2011). P. 119.
- [6] Р.Б. Моргунов, А.И. Дмитриев, А.С. Черненькая, К. Yamamoto, К. Yakushi, Y. Tanimoto. ЖЭТФ **138**, 970, (2010).
- [7] М.В. Кирман, А.И. Дмитриев, А.С. Черненькая, Р.Б. Моргунов. ФТТ **53**, 1203, (2011).
- [8] P.W. Anderson, P.R. Weiss. Rev. Mod. Phys. **25**, 269, (1953).