

Низкотемпературный фазовый переход в монокристаллах α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂, 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 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 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)тетраиофульваленов (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 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ как квазидвумерные системы (рис. 1, *a*). Молекула BEDT-TTF имеет строение, показанное на рис. 1, *b*. В [5–7] было обнаружено, что для кристаллов α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 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 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ происходит резкое уменьшение магнитной восприимчивости. Из данных рентгеноструктурного анализа [10] известно, что в кристаллах α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 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 ~ 200 и ~ 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 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ методом ЭПР-спектроскопии.

2. Методика

Поскольку фазовые переходы обычно чувствительны к изотопному замещению, в работе были исследованы три типа монокристаллов α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂: 1) с изотопами углерода ¹²C и водорода ¹H в молекулах BEDT-TTF (рис. 1, *b*); 2) обогащенные изотопами углерода ¹³C и водорода ¹H; 3) обогащенные изотопами углерода ¹²C и дейтерия ²H (D). Далее используются следующие обозначения этих типов образцов: ¹²C, ¹³C, D соответственно. Монокристаллы представляли собой ромбовидные пластинки с естественной ограни-

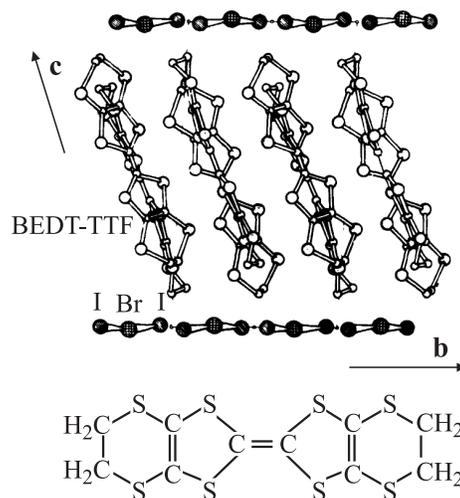


Рис. 1. *a*) Кристаллическая структура α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂. Проекция вдоль оси *a*. *b*) Структура молекулы BEDT-TTF.

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 kHz , диапазоном развертки постоянного магнитного поля $0\text{--}14 \text{ kOe}$. Амплитуда модуляции магнитного поля была 3 Oe при $T > 40 \text{ K}$ и 0.5 Oe при $T \leq 40 \text{ K}$. Микроволновая мощность составляла 0.64 mW , добротность резонатора варьировалась в диапазоне $Q = 3800\text{--}4100$.

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 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 K с относительной точностью $\pm 0.5 \text{ K}$ в криостате ESR 900 Oxford Instruments. Охлаждение образца в криостате ESR 900 происходило со скоростью $0.1\text{--}0.5 \text{ K/min}$ при $T \leq 30 \text{ K}$ и со скоростью $1\text{--}2.5 \text{ K/min}$ 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 $50\text{--}60\%$.

3. Экспериментальные результаты

Спектры ЭПР во всех типах кристаллов $\alpha'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{IBr}_2$ при высоких температурах $30\text{--}300 \text{ K}$ 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 $\sim 70\text{--}100 \text{ Oe}$) появлялась узкая дополнительная линия B (ширина линии $\sim 2 \text{ Oe}$) (рис. 2, *b*).

Ширины линий ΔH 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 $T = 4\text{--}15 \text{ K}$ ширина линии B для всех типов кристаллов $\alpha'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{IBr}_2$ почти не изменялась. В диапазоне температур $29\text{--}70 \text{ K}$ ширины линий A для всех типов образцов возрастали. При температурах $70\text{--}190 \text{ K}$ 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

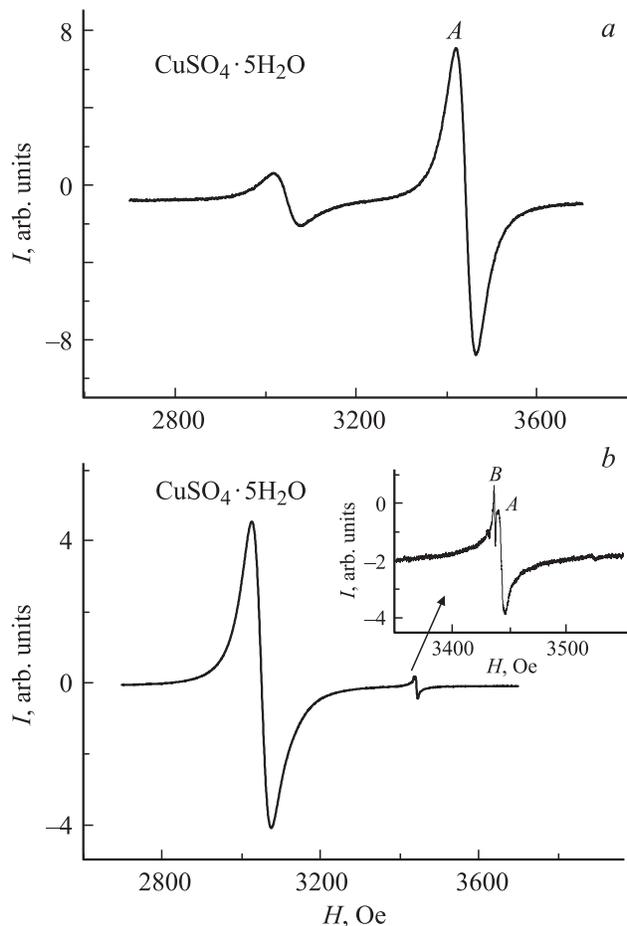


Рис. 2. Спектры ЭПР монокристалла $\alpha'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{IBr}_2$, в котором все атомы водорода замещены дейтерием, и калибровочного образца $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при $T = 290$ (*a*) и 12 K (*b*). Здесь и далее на рисунках магнитное поле спектрометра H параллельно плоскости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

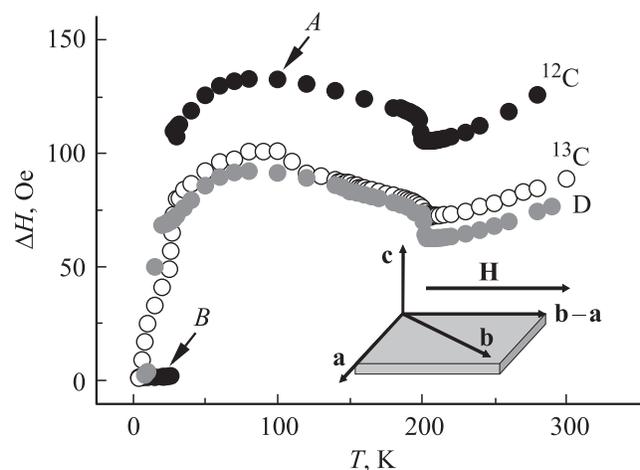


Рис. 3. Температурные зависимости ширин линий A и B в спектре ЭПР исследованных типов монокристаллов $\alpha'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{IBr}_2$ (образцов ^{12}C , ^{13}C и D). Зависимости $\Delta H(T)$ получены при нагревании кристаллов.

дырок в образцах сопровождается резкими изменениями параметров спектров. В диапазоне 210–300 К зависимости $\Delta H(T)$ возрастали для всех типов кристаллов α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂.

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

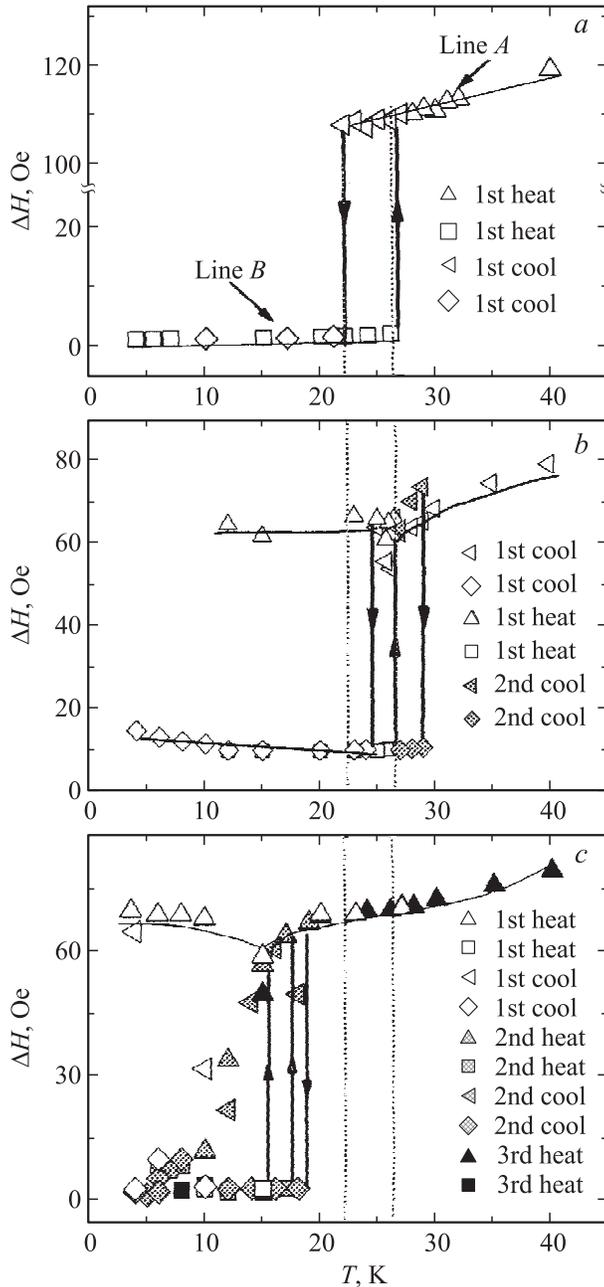


Рис. 4. Температурные зависимости ширины линии ΔH спектров ЭПР монокристаллов α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ при термоциклировании. *a* — образец ¹²C, *b* — образец ¹³C, *c* — образец D. Треугольниками обозначены зависимости для линии A, четырехугольниками — для линии B. Светлые символы — первое термоциклирование, заштрихованные — второе, темные — третье.

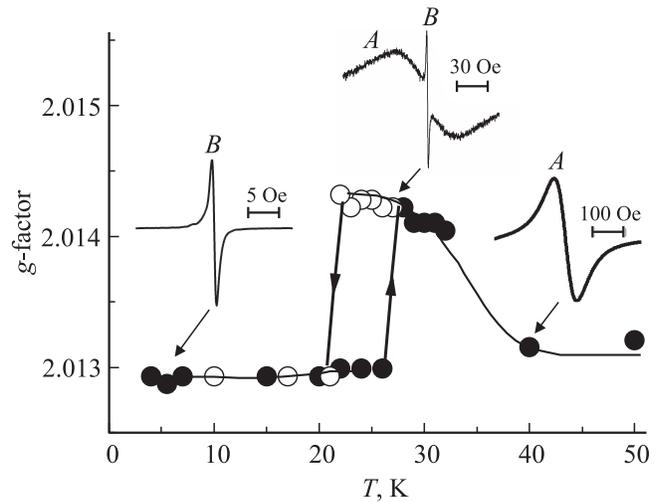


Рис. 5. Температурные зависимости g -факторов монокристалла α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ (образец ¹²C) при термоциклировании. Темными кружками показаны зависимости, полученные при нагревании кристаллов, светлыми — при охлаждении. На вставках — спектры ЭПР при температурах $T = 5.5, 26$ и 40 К.

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 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ (с изотопами ¹²C) 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 ¹³C диапазон температур, в котором наблюдался описанный гистерезис, составляет ~ 24 –29 К, для образца D он составляет ~ 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 ¹²C при термоциклировании. Зависимости g -фактора от температуры для образцов ¹³C и D аналогичны показанным на рис. 5. При температурах $T < 21$ К 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 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ с изотопами углерода ¹²C 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 χ . При температурах $T < 21$ К (когда линия A исчезла и наблюдалась только линия B)

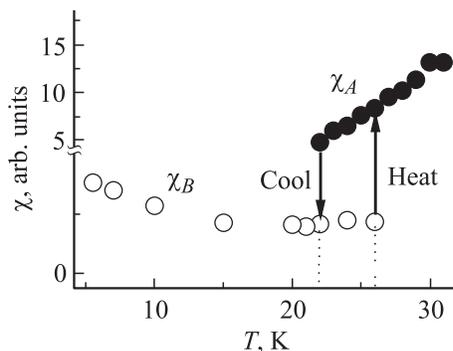


Рис. 6. Фрагмент зависимости суммарной интегральной магнитной восприимчивости $\chi(T)$ монокристаллов α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ (образец ¹²C) при термоциклировании. Темными кружками показана магнитная восприимчивость высокотемпературной фазы (χ_A), светлыми — магнитная восприимчивость низкотемпературной фазы (χ_B).

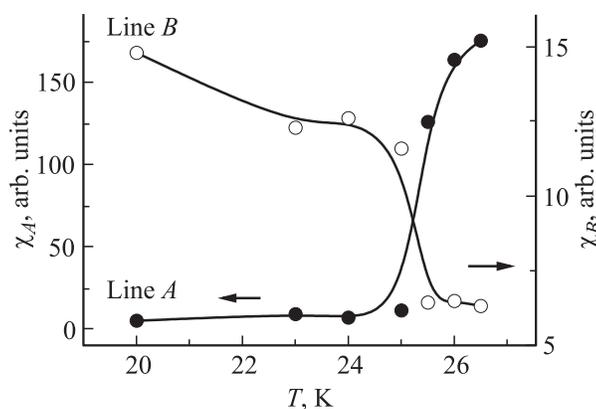


Рис. 7. Температурные зависимости высокочастотных интегральных магнитных восприимчивостей $\chi_A(T)$ и $\chi_B(T)$ монокристалла α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ (образец ¹³C).

значения магнитной восприимчивости χ 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 ¹³C в диапазоне температур 20–26.5 К. С увеличением температуры вклад магнитной восприимчивости χ_A увеличивается, а вклад χ_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 ¹²C, 24–29 К для ¹³C, 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 ± 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 ¹²C, ¹³C и D (рис. 6). Гистерезис невозможно было бы наблюдать для изолированных не взаимодействующих дефектов. Поэтому мы приписываем малое количество спинов низкотемпературной антиферромагнитной фазе соединения α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂. 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 ¹²C, ¹³C и D. Сдвиг температуры фазового перехода в принципе может быть связан с изотопным замещением углерода ¹²C на ¹³C или водорода ¹H 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 ΔT , 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 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 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 α' -(BEDT-TTF)₂I₃ 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 α -(BEDT-TTF)₂I₃ с исследуемой структурой α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂.

И последний коэффициент был вычислен по данным рентгеноструктурных измерений α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 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 ¹²C [10] и D [13], V — объем элементарной ячейки ¹²C, $\Delta V = V_{12C} - V_D$ — 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 ¹²C на ¹³C в α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ $\Delta V/V = 0.0001$ [12] (что на порядок меньше, чем при замещении H на D), интегралы перекрытия волновых функций и коэффициенты теплового расширения для образцов ¹²C и ¹³C одинаковы по величине, поэтому для образца ¹³C 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 ¹²C на ¹³C 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 ¹²C при охлаждении происходит уменьшение температуры фазового перехода на 5 К, в ¹³C 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 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ всех типов (¹²C, ¹³C 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 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 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. Iwata, K. Yamamoto, F. Hiramatsu, H. Nakaya, Y. Kawakami, K. Yakushi. Phys. Rev. B **77**, 125 131 (2008).
- [4] K. Yamamoto, S. Iwata, 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. Wojciechowski, 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).