

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛОВ β'' -(BEDT-TTF)₄NH₄[Me(C₂O₄)₃]·DMF (Me = Cr³⁺, Fe³⁺)

Р. Б. Моргунов^{*a,b}, Р. П. Шибалева^a, Э. Б. Ягубский^b, Т. Като^{**c}, И. Танимото^{**d}

^a Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^b Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^c Institute for Molecular Science
Okazaki, Japan

^d Hiroshima University
Higashi-Hiroshima, 739-8526, Japan

Поступила в редакцию 28 июня 2005 г.

В квазидвумерных органических металлах β'' -(BEDT-TTF)₄NH₄[Me(C₂O₄)₃]·DMF, содержащих оксалатные комплексы ионов Cr³⁺ или Fe³⁺ между проводящими органическими слоями молекул BEDT-TTF, методом ЭПР разделены вклады в магнитную восприимчивость от комплексов металлов и электронов проводимости, а также вклад неравновесных дефектов структуры. Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости и формы линии сигнала ЭПР позволил обнаружить частичную локализацию электронов проводимости при $T < 20$ К в кристаллах с ионами Cr³⁺. Размер областей локализации близок к размеру отдельных молекул BEDT-TTF. Эффект локализации ослабляется по мере исчезновения неравновесных дефектов при длительной выдержке кристаллов при комнатной температуре. Установлено, что локализация электронов проводимости сопровождается появлением слабого антиферромагнитного взаимодействия между ионами Cr³⁺ при $T < 20$ К, которое исчезает при замене этих ионов на Fe³⁺.

PACS: 71.30.+h, 76.30.Pk

1. ВВЕДЕНИЕ

Электрические и магнитные свойства проводников на основе органических донорных молекул BEDT-TTF, BEDO и др. привлекают интерес, поскольку эти кристаллы являются объектами пониженной размерности и представляют собой объект исследования мезоскопической физики [1, 2]. Проводящие свойства этих квазиодномерных или квазидвумерных систем, как правило, определяются молекулярной структурой доноров и их упаковкой в кристалле. Пониженная размерность и низкая концентрация носителей заряда в катион-радикальных

солях приводят к сильным электронным корреляциям и появлению разного типа фазовых переходов в них. В частности, ограничение подвижности носителей заряда в направлении, перпендикулярном плоским проводящим слоям молекул BEDT-TTF (или ET), может вызывать локализацию носителей заряда [1]. В то же время достаточно убедительной универсальной теории локализации для двумерных систем до сих пор не существует [2]. Это означает, что существуют дополнительные факторы, влияющие на эффекты локализации, например, дефекты кристаллической решетки, структурный беспорядок и т. п. Кроме того, неясно, чувствительно ли состояние электронов проводимости в органических проводящих слоях ET к наличию в кристаллах комплек-

*E-mail: morgunov@issp.ac.ru, morgunov2005@yandex.ru

**Т. Kato, Y. Tanimoto

сов переходных металлов и магнитным взаимодействиями между ними.

В [3] сообщается об исследовании структуры, электрических и магнитных свойств монокристаллов β'' -(BEDT-TTF) $_4$ NH $_4$ [Me(C $_2$ O $_4$) $_3$] \cdot DMF (Me = Cr $^{3+}$, Fe $^{3+}$). Было установлено, что в кристаллах с Cr $^{3+}$ наблюдается изменение температурной зависимости электрического сопротивления: убывающая зависимость сменяется возрастающей при повышении температуры выше 20 К [3]. В [4, 5] обнаружено искажение формы линии спектра ЭПР молекул ET при понижении температуры ниже 20 К и предполагается, что это явление связано с частичной локализацией электронов проводимости. Цели настоящей работы заключались в исследовании 1) взаимосвязи между магнитными свойствами проводящих слоев ET и диэлектрических слоев оксалатов металлов, а также в установлении причин локализации электронов проводимости, 2) влияния типа магнитных ионов (Me = Cr $^{3+}$, Fe $^{3+}$) и дефектов структуры на эффекты локализации электронов проводимости и магнитные свойства изоструктурных кристаллов β'' -(BEDT-TTF) $_4$ NH $_4$ [Me(C $_2$ O $_4$) $_3$] \cdot DMF.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Монокристаллы на основе органических донорных молекул ET и оксалатов железа или хрома Me(C $_2$ O $_4$) $_3$ были получены электрокристаллизацией из раствора (подробно см. [3]). Согласно данным

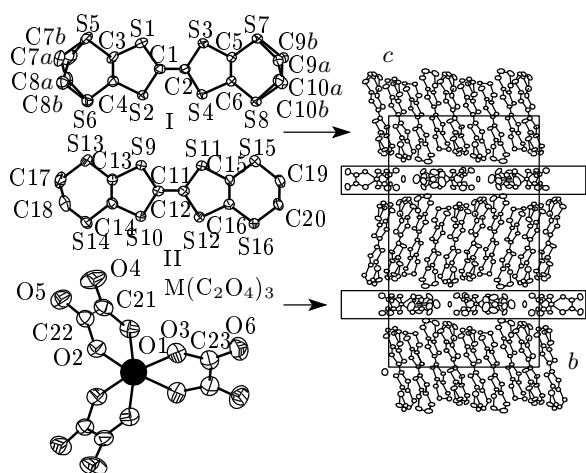


Рис. 1. Атомарная структура молекул BEDT-TTF и оксалатов Me(C $_2$ O $_4$) $_3$ (Me = Cr $^{3+}$, Fe $^{3+}$), а также их расположение в чередующихся слоях кристаллической решетки. Данные взяты из работы [3]

рентгеноструктурного анализа [3], монокристаллы имеют моноклинную симметрию (пр. группа C_2/c) и слоистую структуру (рис. 1). Слои ET разделены комплексными анионными слоями, в состав которых помимо металлоксалатных анионов входят катионы NH $_4^+$ и нейтральные молекулы растворителя DMF. Каждый анионный слой содержит только одну хиральную форму аниона [Cr(C $_2$ O $_4$) $_3$] $^{3-}$, и в структуре чередуются слои противоположной хиральности. Анионный слой представляет собой приблизительно гексагональную сетку, соседние вершины которой заняты металлоксалатными анионами и катионами NH $_4^+$. Поскольку расстояния между ионами металлов превышают 10 Å, а ковалентные связи между оксалатными комплексами отсутствуют, можно ожидать, что прямого обменного взаимодействия между ионами металлов нет.

Спектры ЭПР измерялись с помощью спектрометра Varian E-300 (прямоугольный резонатор H $_{102}$) с частотой модуляции 100 кГц, диапазоном развертки постоянного магнитного поля до 10 кЭ и частотой микроволнового поля 9.453 ГГц. Измеряемый сигнал ЭПР был прямо пропорционален второй производной мнимой части магнитной восприимчивости χ образца. Температура изменялась в диапазоне 1.5–300 К. Во время измерений исследуемый образец помещался в кварцевую ампулу, наполненную аргоном. Магнитная восприимчивость кристаллов измерялась также с помощью СКВИД-магнитометра MPMS-7 в постоянном магнитном поле 10–50 кЭ в диапазоне температур 2–300 К в режиме RSO (Reciprocating Sample Option).

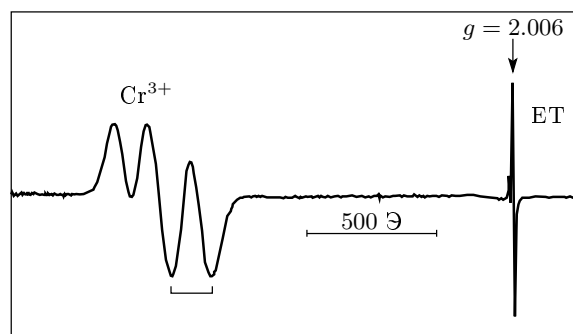


Рис. 2. Спектр ЭПР монокристалла β'' -(BEDT-TTF) $_4$ NH $_4$ [Cr(C $_2$ O $_4$) $_3$] \cdot DMF при 3.3 К. Квадратной скобкой отмечено расщепление в нулевом поле

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектр ЭПР кристаллов β'' -(BEDT-TTF) $_4$ NH $_4$ [Me(C $_2$ O $_4$) $_3$]\cdot DMF состоит из трех линий (рис. 2). Первая (слева направо) линия имеет гауссову форму, если постоянное магнитное поле \mathbf{H} направлено перпендикулярно плоскости ab . В ориентации $\mathbf{H} \parallel ab$ эта линия расщепляется на несколько компонент (рис. 2). Естественно полагать, что возникновение этого мультиплета отвечает резонансу в ионах Cr $^{3+}$ со спином $S = 3/2$ в условиях расщепления уровней кристаллическим полем. При $T = 300$ К число спинов Cr $^{3+}$ в образце, полученное исходя из химической формулы соединения, с точностью примерно 5% совпадает с числом спинов, установленным путем двойного интегрирования резонансной кривой и сравнением с калибровочным образцом CuSO $_4 \cdot 5$ H $_2$ O.

Вторая (слева направо) самая маленькая линия соответствует количеству спинов примерно в 10^4 раз меньшему, чем в спектре Cr $^{3+}$. Как будет показано далее, этой линии соответствуют дефекты структуры. Третья линия при температурах, близких к комнатной, представляет собой спектр чисто лоренцевой формы, если электрическая компонента микроволнового поля в резонаторе \mathbf{E} направлена перпендикулярно плоскости кристалла ab . В ориентации $\mathbf{E} \perp ab$ наблюдается асимметричная линия вследствие образования скин-слоя и неоднородного распределения микроволновых электрического и магнитного полей в объеме образца [6]. Поскольку в наших опытах линия Дайсона наблюдается, когда вектор \mathbf{E} лежит в плоскости проводящих слоев BEDT-TTF, логично связывать ее происхождение с резонансом в подсистеме электронов проводимости. Подробные результаты и обсуждение ориентационных зависимостей ЭПР-спектров исследуемых кристаллов приведены в [5]. В данной работе приведены преимущественно результаты исследования для такой ориентации кристалла в резонаторе, когда поглощение мощности в скин-слое не оказывало влияния на форму спектра ЭПР. Наблюдение отдельных линий ЭПР дает возможность независимого исследования магнитных свойств каждой из подсистем и взаимодействия между ними.

3.1. ЭПР-спектр электронов проводимости

В качестве параметра спектра BEDT-TTF, чувствительного к изменению магнитных свойств электронов проводимости, была выбрана величина, пропорциональная мнимой части магнитной восприимчивости χ , т. е. второй интеграл регистрируемого на-

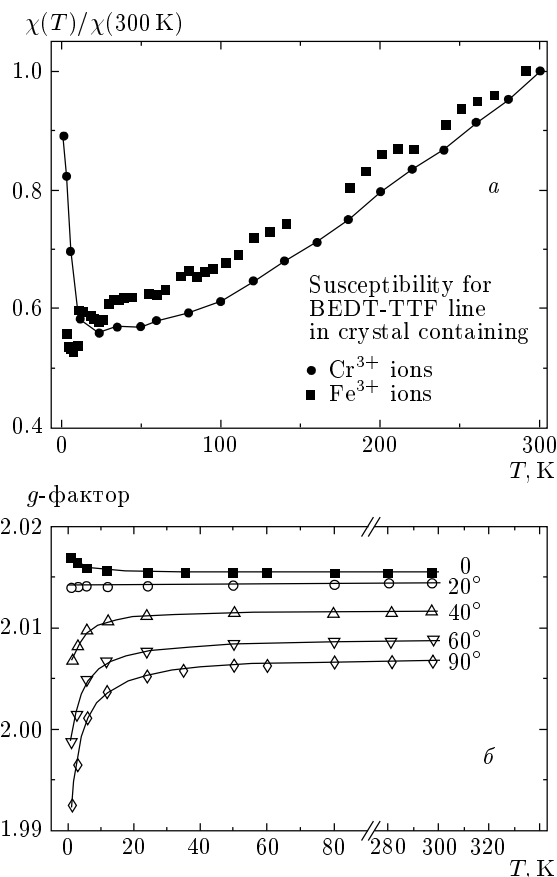


Рис. 3. а) Зависимости магнитной восприимчивости слоев ET от температуры в кристаллах β'' -(BEDT-TTF) $_4$ NH $_4$ [Me(C $_2$ O $_4$) $_3$]\cdot DMF: \bullet — Me = Cr, \blacksquare — M = Fe. Магнитная восприимчивость нормирована на ее значение при 300 К. б) Зависимости эффективного g -фактора от температуры для различных ориентаций плоскости ab кристалла β'' -(BEDT-TTF) $_4$ NH $_4$ [Cr(C $_2$ O $_4$) $_3$]\cdot DMF по отношению к постоянному магнитному полю

ми спектра ЭПР. В кристаллах с ионами Cr $^{3+}$ значение χ монотонно уменьшается с понижением температуры вплоть до $T \approx 20$ К, а при дальнейшем понижении температуры резко возрастает (рис. 3а). В кристаллах с ионами Fe $^{2+}$ наблюдается монотонное уменьшение χ во всем диапазоне температур (рис. 3а).

Температурная зависимость эффективного g -фактора зависит от ориентации \mathbf{H} по отношению к кристаллу: если вектор \mathbf{H} перпендикулярен слою ET, то при $T < 20$ К происходит увеличение g -фактора, в то время как при параллельной ориентации \mathbf{H} по отношению к слою ET наблюдается резкое уменьшение g -фактора (рис. 3б). В случае,

когда вектор \mathbf{H} направлен под углом примерно $20^\circ \pm 5^\circ$ к плоскости ab , g -фактор не зависит от температуры во всем исследованном диапазоне температур (рис. 3б). Этот угол характеризует ориентацию плоскости молекулы ET по отношению к кристаллографической плоскости ab [3].

При температурах $T > 20$ К спектр ET в ориентации $\mathbf{E} \perp ab$ имеет лоренцеву форму с точностью 99% (рис. 4а). При $T < 20$ К наблюдается резкое изменение формы спектра ET, не позволяющее его аппроксимировать лоренцевой или гауссовой кривой (рис. 4б). Для того чтобы количественно охарактеризовать это отклонение, нами было использовано отношение $\delta = Y'_{max}/Y'(3/2\Delta H_{pp})$, т.е. отношение амплитуды первой производной сигнала ЭПР $Y'_{max} = (dY/dH_0)_{max}$ на ширине H_{pp} к ее амплитуде $Y'(3/2\Delta H_{pp})$ на ширине $3/2\Delta H_{pp}$ (рис. 4в). Согласно [6], эта величина должна быть равна 0.33 для чисто лоренцевой линии и становится равной 0.05 для чисто гауссовой формы линии. Обнаружено, что $\delta = 0.33$ при $T > 20$ К и резко уменьшается до 0.1 при понижении температуры от 20 до 3.3 К (рис. 4в). Изменение формы линии в наибольшей степени наблюдается при ориентации постоянного магнитного поля \mathbf{H} вдоль ET-слоев. По мере приближения к взаимно-перпендикулярной ориентации \mathbf{H} и слоев BEDT-TTF искажения линии, вызванные понижением температуры, оказываются слабее. Таким образом, понижение температуры вызывает превращение формы линии ET из чисто лоренцевой в смесь гауссовой и лоренцевой. Отсутствие зависимости параметра δ от микроволновой мощности в резонаторе в диапазоне 10^{-4} – 10^{-1} Вт свидетельствует о том, что изменение формы линии не вызвано насыщением спиновой подсистемы электронов проводимости микроволновой мощностью, а связано с другими процессами в ET-слоях.

Одним из подходов к анализу формы линии промежуточной формы является ее разложение на N лоренцевых компонент с одинаковыми ширинами $\Delta H_{1/2}^L$ (метод Фойгта [6]). Для конечного числа N выражение для первой производной сигнала ЭПР может быть записано в виде

$$Y'(H) = a \sum_{i=-N}^N (di + H_0 - H) \times \left\{ 1 + \frac{4}{(\Delta H_{1/2}^L)^2} (di + H_0 - H)^2 \right\}^{-2} \times \exp\left(-\frac{4d^2 i^2 \ln 2}{(\Delta H_{1/2}^L)^2}\right).$$

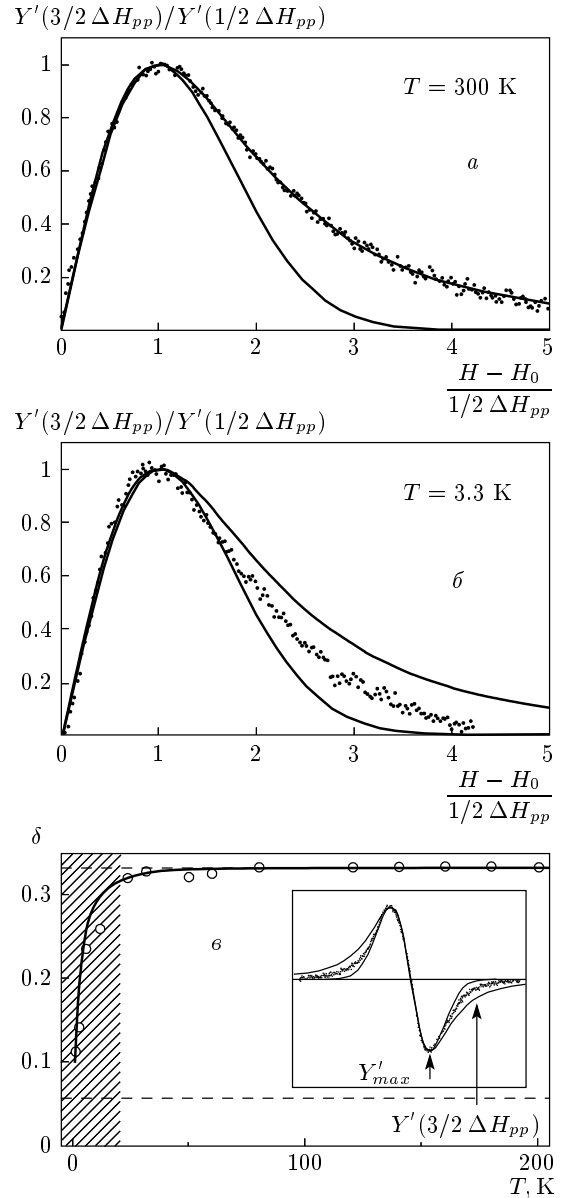


Рис. 4. ЭПР-спектр BEDT-TTF в кристаллах β'' -(BEDT-TTF) $_4$ NH $_4$ [Cr(C $_2$ O $_4$) $_3$].DMF в приведенных координатах: а — при 300 К, б — при 3.3 К (H — текущее значение магнитного поля в спектрометре, H_0 — резонансное поле, ΔH_{pp} — ширина линии от максимума до минимума). Сплошными линиями для сравнения показаны расчетные гауссова (нижняя) и лоренцева (верхняя) линии одинаковой амплитуды; в — температурная зависимость параметра $\delta = Y'_{max}/Y'(3/2\Delta H_{pp})$, характеризующего отклонение формы линии BEDT-TTF от лоренцевой (верхняя) (на вставке показана производная сигнала ЭПР при 3.3 К и ее сравнение с гауссовой (нижней) и лоренцевой формами линий)

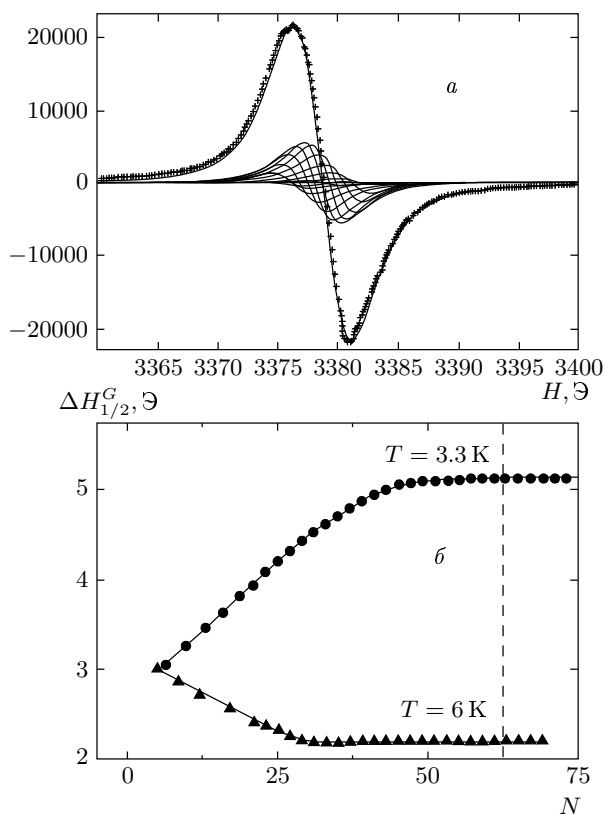


Рис. 5. а) Разложение спектра ЭПР слоев BEDT-TTF в кристаллах β'' -(BEDT-TTF)₄NH₄[Cr(C₂O₄)₃]·DMF по методу Фойгта при 3.3 К. Показан набор линий лоренцевой формы, распределенных вокруг резонансного поля по гауссовому закону. Сплошная линия, проходящая по экспериментальным точкам, — сумма лоренцевых линий, б) зависимость ширины огибающей пакета лоренцевых линий от числа этих линий, суммой которых моделируется спектр при 3.3 К и 6 К

Здесь a — постоянный коэффициент, H — текущее значение постоянного магнитного поля в спектрометре, $\Delta H_{1/2}^G$ — полуширина огибающей пакета, в котором амплитуды лоренцевых компонент распределены в соответствии с законом Гаусса вокруг центра H_0 . В [6] приведено выражение для бесконечного числа линий в пакете. В данной работе линия раскладывалась на конечное число компонент N (рис. 5а). При каждой температуре мы пользовались тем, что параметр $\Delta H_{1/2}^G$ перестает изменяться при N , достигающем некоторого критического значения, различного для разных температур (рис. 5б). В результате такой обработки спектра было установлено, что величина $\Delta H_{1/2}^L$ монотонно уменьшается

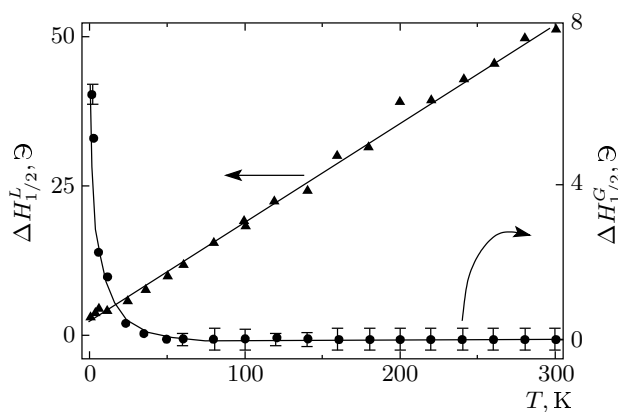


Рис. 6. Температурные зависимости ширины огибающей гауссова пакета $\Delta H_{1/2}^G$ и ширины каждой из лоренцевых линий $\Delta H_{1/2}^L$, суммой которых моделируется спектр ЭТ в кристаллах β'' -(BEDT-TTF)₄NH₄[Cr(C₂O₄)₃]·DMF

по линейному закону вплоть до 3.3 К, а ширина пакета $\Delta H_{1/2}^G$ растет с понижением температуры ниже примерно 20–30 К (рис. 6). Это может означать, что различные участки кристалла становятся неэквивалентными и значения резонансного поля в них начинают отличаться друг от друга сильнее, чем при высоких температурах. Эта особенность не свойственна электронам проводимости, а характеризует обычно локализованные парамагнитные центры.

В кристаллах на основе оксалатов железа не наблюдается сужения на крыльях спектра ЭТ и изменения формы сигнала в пользу гауссовой кривой. Вплоть до 3 К в этих кристаллах форма линии оказывается близкой к лоренцевой. При этом наблюдаются небольшие искажения в сторону линии формы Дайсона, что объясняется ростом проводимости и увеличением роли скин-эффекта.

3.2. Дефекты структуры

Линия в спектре ЭПР, отвечающая дефектам структуры, наблюдается только в свежеприготовленных кристаллах с Cr^{3+} и имеет гауссову форму. На рис. 7а показаны спектры ЭПР одного и того же кристалла, записанные через несколько недель после приготовления кристалла и через год после его выращивания. Видно, что с течением времени интенсивность линии ЭПР на дефектах уменьшается вплоть до ее исчезновения. Это означает, что в кристаллах имеются неравновесные дефекты, исчезающие по мере стабилизации структуры. Важно отметить, что параметр δ , характеризующий отклоне-

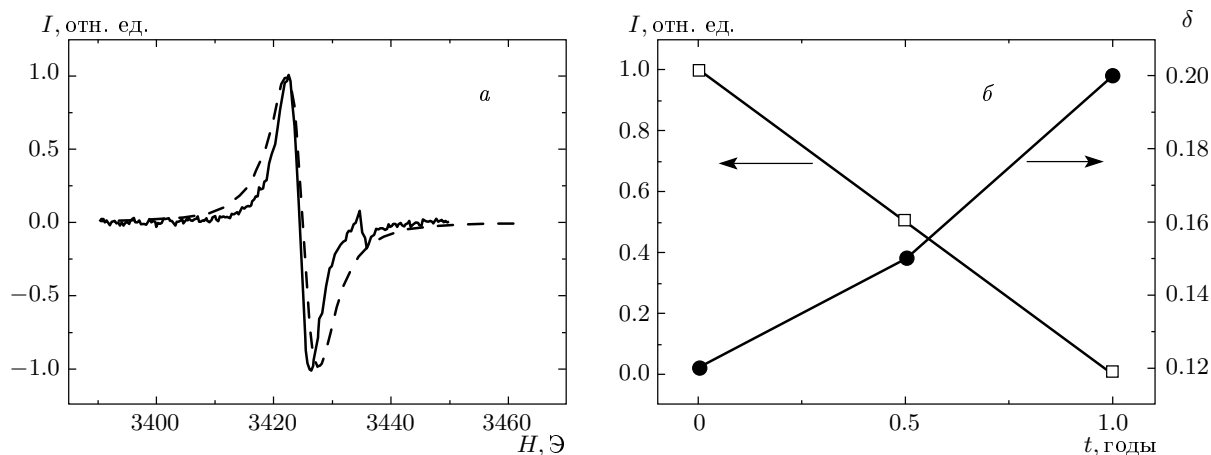


Рис. 7. а) Спектры ЭПР слоев BEDT-TTF в свежеприготовленном кристалле β'' -(BEDT-TTF)₄NH₄[Cr(C₂O₄)₃].DMF (сплошная линия) и в этом же кристалле, выдержанном в течение года после приготовления при комнатной температуре (штриховая линия); б) зависимости интенсивности спектра ЭПР дефектов структуры и параметра $\delta = Y'_{max}/Y'(3/2\Delta H_{pp})$ от времени, прошедшего после приготовления кристаллов β'' -(BEDT-TTF)₄NH₄[Cr(C₂O₄)₃].DMF

ние формы линии ЭПР электронов проводимости от лоренцевой, также зависит от времени (рис. 7б). В течение года этот параметр увеличивается, приближаясь к значению 0.2, характерному для высоких температур, т. е. со временем наблюдаемый нами эффект изменения формы линии ослабевает. Магнитная восприимчивость χ дефектов не зависит от температуры в диапазоне от 200 до 20–30 К, т. е. имеет металлический характер. При уменьшении температуры ниже 20–30 К одновременно с искажением формы линии ЭПР наблюдается резкое возрастание χ (рис. 8а). Это означает, что изменения в подсистеме электронов проводимости и изменения магнитных свойств дефектов структуры являются взаимосвязанными.

Для понимания причин возникновения парамагнитных дефектов нами были проведены опыты, в которых кристаллы деформировали трехточечным изгибом вокруг кристаллографического направления *b*. Было обнаружено, что деформирование кристаллов приводит к появлению описанного выше ЭПР-спектра дефектов в тех кристаллах, где эта линия отсутствовала до деформации. Таким образом, дефекты структуры, возникающие при выращивании кристаллов, могут быть введены в него путем пластической деформации.

Другим типом пластической деформации, использованной нами, было микроиндентирование кристалла алмазным индентором с нагрузкой 10 г и длительностью нагружения 10 с. При этом

на поверхности *ab* кристалла оставался отпечаток индентирования (рис. 8б). Для выявления дефектов структуры использовали метод химического травления. С этой целью провели подбор травителя, состоящего из 40 % этилового спирта и 60 % диметилформамида (DMF). На рис. 8б показана поверхность кристалла после индентирования и химического травления. Видно, что независимо от ориентации индентора по отношению к кристаллографическим осям вокруг отпечатка индентирования наблюдается возникновение прямоугольных сильно вытянутых ямок травления, сосредоточенных преимущественно вдоль направления *a*. Эти ямки указывают на существование деформационных макродефектов или дислокаций в процессе микроиндентирования.

3.3. Магнитные свойства подсистемы ионов переходных металлов

Определение главных значений *g*-тензора и параметров расщепления в кристаллическом поле D и E для линии Cr³⁺ затруднено низкой точностью аппроксимации спектра с помощью трех гауссовых линий. Это связано с тем, что комплексы хрома в соседних слоях обладают различной хиральностью. Следовательно, кристаллические поля для комплексов хрома в соседних слоях различны, что приводит к наложению двух близко расположенных спектров Cr³⁺, создаваемых дву-

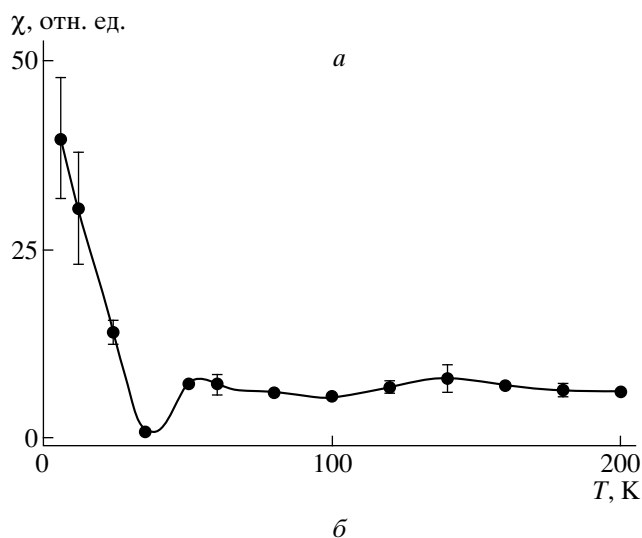


Рис. 8. а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости дефектов структуры в свежеприготовленных кристаллах β'' -(BEDT-TTF) $_4$ NH $_4$ [Cr(C $_2$ O $_4$) $_3$]·DMF, б) дефекты структуры, выявленные в окрестности отпечатка индентирования после химического травления кристаллов

мя группами неэквивалентных ионов [3]. В явном виде, позволяющем разделить линии обоих триплетов, эти вклады наблюдали ранее на порошке β'' -(BEDT-TTF) $_4$ NH $_4$ [Cr(C $_2$ O $_4$) $_3$]·PhCn [7].

Магнитные свойства подсистемы ионов переходных металлов были исследованы с помощью СКВИД-магнитометра. В экспериментах использовали порошковые образцы. Поскольку, согласно данным ЭПР-спектроскопии, вклад в магнитную восприимчивость кристалла от дефектов структуры в 10^4 раз, а вклад электронов проводимости в 10^2 раз меньше, чем суммарная восприимчивость металлических ионов, с высокой точностью можно было относить результаты измерения магнитной восприим-

чивости образца к подсистеме ионов переходных металлов. При этом из общего магнитного момента вычитали диамагнитный вклад кристаллической решетки, рассчитанный по справочным данным для различных типов химических связей, имеющих в кристалле (диамагнетизм Паскаля [8]).

На рис. 9а, б представлены результаты измерений температурной зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} , нормированного на магнетон Бора μ_B , для кристаллов β'' -(BEDT-TTF) $_4$ NH $_4$ [Cr(C $_2$ O $_4$) $_3$]·DMF при трех значениях постоянного магнитного поля в диапазоне температур 2–20 К. На рис. 9в приведена зависимость эффективного магнитного момента μ_{eff}/μ_B от магнитного поля H при температуре 2 К. На рис. 10 показана температурная зависимость μ_{eff}/μ_B для кристаллов β'' -(BEDT-TTF) $_4$ NH $_4$ [Fe(C $_2$ O $_4$) $_3$]·DMF. При 20 К и более высоких температурах величина μ_{eff} в обоих типах кристаллов не зависела от температуры и была равна 3.87 для ионов хрома и 5.92 для ионов Fe $^{2+}$. Это вполне согласуется с результатами расчета по стандартной формуле $\mu_{eff}/\mu_B = (S(S+1))^{1/2}$ [8] соответственно для спина ионов хрома $S = 3/2$ и спина ионов железа $S = 5/2$.

4. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поскольку в экспериментах наблюдается резкий переход от однородного уширения к неоднородному для линии ЭПР слоев ET, это явление нельзя объяснить постепенным сужением лоренцевой компоненты до таких значений, при которых вклад в спектр начинает давать небольшая гауссова линия, которая могла быть незаметна при высоких температурах. В этом случае температурная зависимость параметра формы линии δ должна была быть плавной. Очевидно, что резкое возрастание (уменьшение) параметра δ при $T < 20$ К (рис. 4в) возникает вследствие перехода электронов проводимости в новое состояние. При этом переходе резко изменяются эффективные g -факторы, ширина линии, температурная зависимость магнитной восприимчивости и другие параметры спектра ЭПР (см. работу [5]). Все это, а также результаты измерений электрического сопротивления [3, 4], показывающие, что металлический характер его температурной зависимости сменяется ростом сопротивления в области 20 К, позволяет предполагать, что причиной изменений магнитных

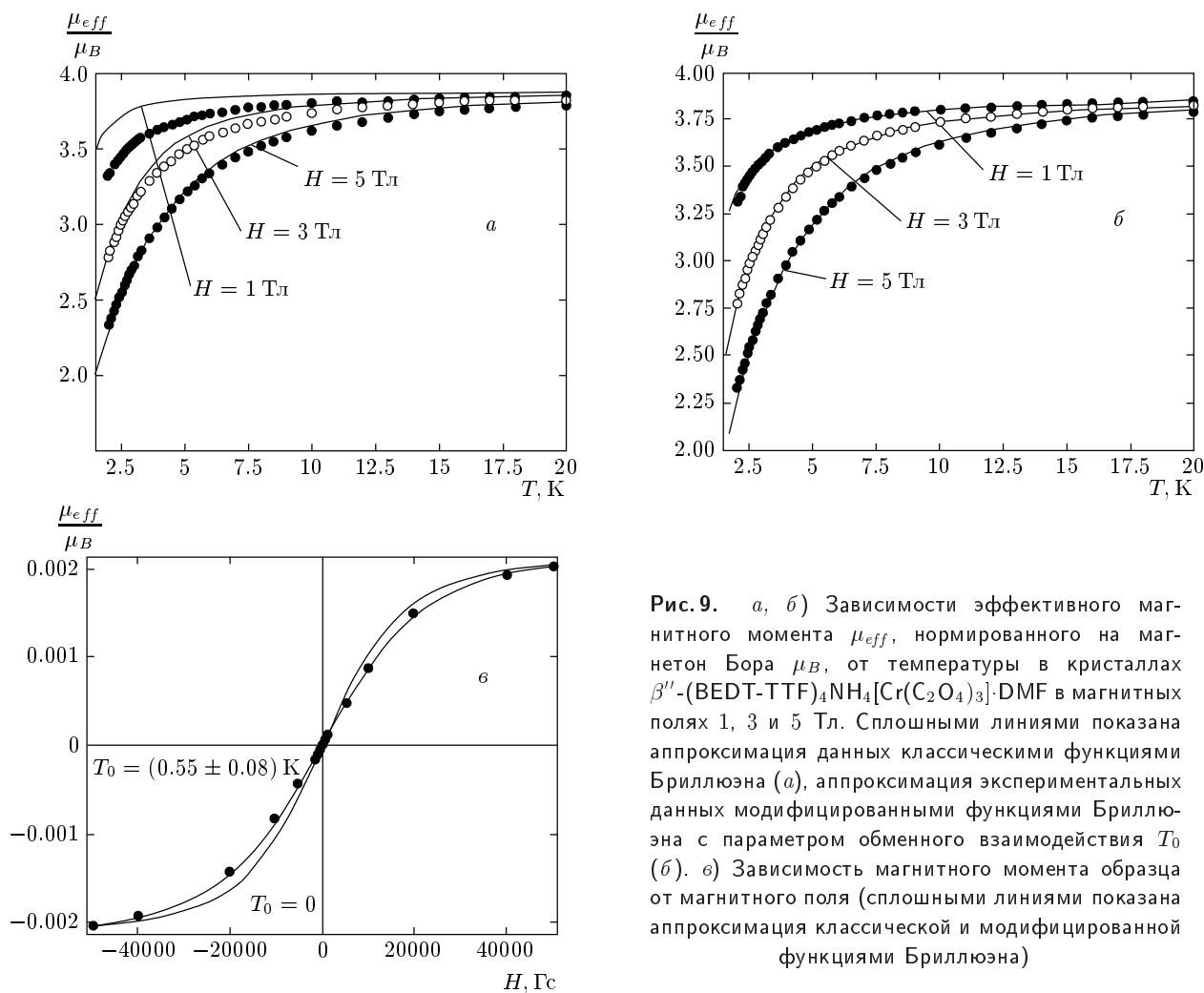


Рис. 9. а, б) Зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} , нормированного на магнетон Бора μ_B , от температуры в кристаллах β'' -(BEDT-TTF) $_4$ NH $_4$ [Cr(C $_2$ O $_4$) $_3$] \cdot DMF в магнитных полях 1, 3 и 5 Тл. Сплошными линиями показана аппроксимация данных классическими функциями Бриллюэна (а), аппроксимация экспериментальных данных модифицированными функциями Бриллюэна с параметром обменного взаимодействия T_0 (б). в) Зависимость магнитного момента образца от магнитного поля (сплошными линиями показана аппроксимация классической и модифицированной функциями Бриллюэна)

свойств слоев ET является локализация электронов проводимости.

О размерах области локализации может свидетельствовать следующий факт. При отклонении плоскости ab от направления, перпендикулярного вектору \mathbf{H}_0 , на $20^\circ \pm 5^\circ$, эффективный g -фактор перестает зависеть от температуры (рис. 3б). В то же время, согласно данным рентгеноструктурного анализа [5], плоскости двух типов молекул, из которых построен ET-слой, лежат под углами 21° и 23° к слою. Таким образом, исчезновение температурной зависимости g^{ET} при $\alpha = (20 \pm 5)^\circ$ происходит, когда вектор \mathbf{H}_0 оказывается в плоскости одного из двух типов молекул ET. Если бы электроны проводимости после частичной локализации оказывались захваченными в области, включающей несколько молекул ET, и были делокализованы в этой области, превышающей размеры одной молеку-

лы, вряд ли можно было бы ожидать, что выделенный угол 20° , характеризующий ориентацию только половины молекул, мог бы быть обнаружен. Следовательно, электроны проводимости локализуются в области, сравнимой по размерам с величиной одной молекулы. Можно предполагать, что электрон, захваченный молекулой ET, оказывается делокализованным внутри нее, а наличие компонент магнитного поля, перпендикулярных плоскости молекул, способно изменять орбитальный момент электрона и, таким образом, влиять на величину эффективного g -фактора. В этом случае температурная зависимость g -фактора в тех ориентациях магнитного поля, которые обладают проекциями, перпендикулярными плоскости молекулы, может возникать вследствие изменений в условиях внутримолекулярного орбитального движения электронов. Если магнитное поле ориентировано в плоскости молекул, оно

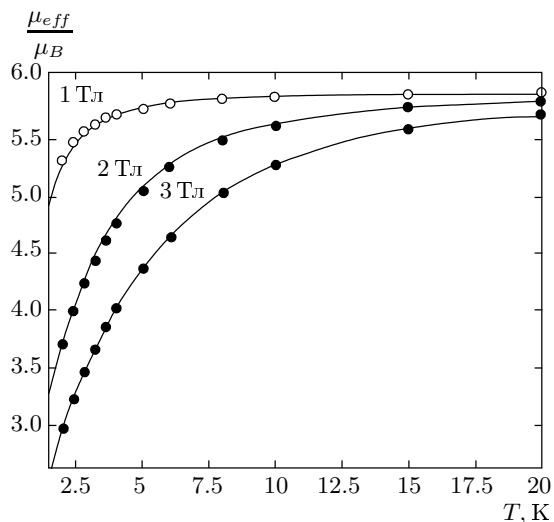


Рис. 10. Зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} , нормированного на магнетон Бора μ_B , от температуры в кристаллах β'' -(BEDT-TTF) $_4$ NH $_4$ [Fe(C $_2$ O $_4$) $_3$] \cdot DMF в различных магнитных полях. Сплошными линиями показана аппроксимация данных классическими функциями Бриллюэна

не влияет на орбитальный момент локализованного электрона, и, как следствие, исчезает температурная зависимость g -фактора.

Квазилинейная часть зависимости $\chi(T)$ при $T > 20$ К (рис. 3а) может свидетельствовать об отклонении магнитных свойств ферми-жидкости от парамагнетизма Паули. Такие зависимости часто встречаются в молекулярных металлах и описываются в рамках теории Эллиота [9]. Не исключено также, что уменьшение магнитной восприимчивости связано с уходом электронов из зоны проводимости, что характерно для металлов с узкими зонами. В этом случае магнитная восприимчивость описывается парамагнетизмом Паули. Для обоснованного выбора между этими возможностями требуется исследование температурной зависимости коэффициентов Холла. К сожалению, авторы не располагали такой возможностью. Увеличение суммарной магнитной восприимчивости электронов проводимости при понижении температуры в диапазоне 1.5–20 К в кристаллах с хромом (рис. 3а) может означать, что локализовавшиеся электроны в слоях ET подчиняются закону Кюри–Вейсса. Поэтому аппроксимация зависимости $\chi(T)$ была проведена с помощью функции $\chi(T) = C/(T - \Theta) + bT^n$. Наилучшая подгонка получилась при $\Theta^{ET} = -4$ К

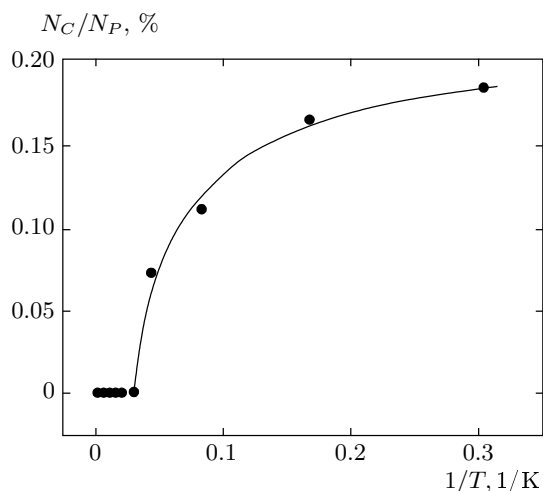


Рис. 11. Зависимость доли локализованных электронов проводимости от температуры в кристаллах β'' -(BEDT-TTF) $_4$ NH $_4$ [Cr(C $_2$ O $_4$) $_3$] \cdot DMF

и $n = 1.14 \pm 0.05$.

Доля локализовавшихся электронов проводимости в слоях ET может быть оценена из отношения магнитных восприимчивостей $\chi_{Curie}/\chi_{Pauli}$, рассчитанных, соответственно, по законам Кюри и Паули [10]:

$$\frac{N_{Curie}}{N_{Pauli}} = \frac{\chi_{Curie}}{\chi_{Pauli}} \frac{k_B T}{E_F},$$

где N_{Curie} — число локализованных электронов в слое ET, N_{Pauli} — число электронов проводимости, E_F — энергия Ферми, полученная авторами [3]. Зависимость рассчитанного таким образом соотношения N_{Curie}/N_{Pauli} от обратной температуры показана на рис. 11. Видно, что максимальное значение N_{Curie}/N_{Pauli} , достигаемое в наших опытах при 2 К, составляет около 0.2%. Следовательно, ЭПР-спектроскопия позволяет обнаруживать весьма маленькую долю локализованных электронов проводимости.

Обсудим теперь магнитные свойства оксалатных прослоек. Температурные и полевые зависимости эффективного момента металлических ионов (рис. 9, 10) аппроксимировали функцией Бриллюэна B_S , в которой параметр T_0 служил мерой обменных взаимодействий между ионами металлов, т. е. нами была использована так называемая модифицированная функция Бриллюэна [11]:

$$\mu_{eff} = \left(\frac{3gk_B\mu_B T}{B} S B_S(x) \right)^{1/2},$$

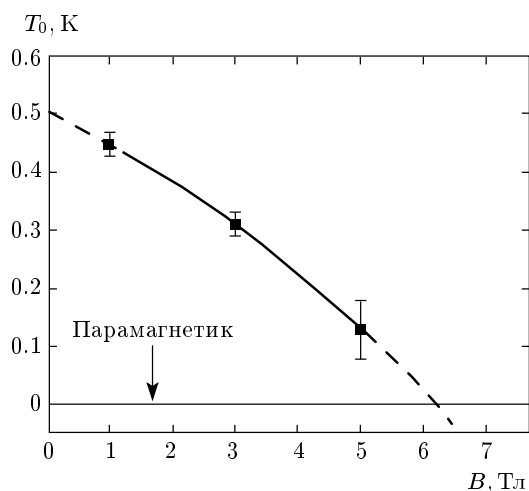


Рис. 12. Зависимость параметра T_0 , характеризующего обменные взаимодействия в подсистеме хрома в кристаллах β'' -(BEDT-TTF)₄NH₄[Cr(C₂O₄)₃]·DMF, от магнитного поля, при котором происходят измерения в СКВИД-магнитометре

$$x = \frac{g\mu_B B}{k(T + T_0)} S,$$

$$B_S(x) = \frac{2S + 1}{2S} \operatorname{cth} \left[\frac{2S + 1}{2S} x \right] - \frac{1}{2S} \operatorname{cth} \left[\frac{1}{2S} x \right] - \text{Brillouin function.}$$

Здесь g -фактор принят равным 2, $B = \mu_0 H$ — индукция магнитного поля в магнитометре, S — спин соответствующего иона металла. В кристаллах β'' -(BEDT-TTF)₄NH₄[Cr(C₂O₄)₃]·DMF аппроксимация классической функцией Бриллюэна в отсутствие обменных взаимодействий (т. е. при $T_0 = 0$) выявила расхождение с экспериментальными данными при $T < 20$ К (см. сплошные кривые на рис. 9а). Введение параметра T_0 позволило получить точную аппроксимацию экспериментальных данных (см. сплошные кривые на рис. 10б и рис. 10в), а также установить его величину для каждого из значений магнитного поля, используемого в экспериментах (рис. 12). Положительное значение параметра T_0 , а также его уменьшение по мере усиления магнитного поля (рис. 12) означают появление антиферромагнитных корреляций в подсистеме спинов ионов хрома при $T < 20$ К.

В изоструктурных кристаллах β'' -(BEDT-TTF)₄NH₄[Fe(C₂O₄)₃]·DMF при всех

используемых нами значениях магнитного поля аппроксимация температурных зависимостей функцией Бриллюэна (рис. 10) приводила к значению $T_0 = 0$. Таким образом, в отличие от кристаллов с ионами хрома, в изоструктурных кристаллах с ионами железа обменное взаимодействие отсутствовало, несмотря на то что межатомные расстояния были одинаковы в обоих типах кристаллов с точностью 0.01 % [3]. Следовательно, различия во вкладе орбитального магнитного момента, величине спина ионов или условиях локализации электронов проводимости могли привести к отсутствию обменных взаимодействий в кристаллах с ионами железа.

На основании имеющихся экспериментальных данных трудно определить, является ли первичной локализация электронов проводимости, вызвавшая обмен между ионами хрома, или упорядочение спинов хрома стимулировало локализацию при понижении температуры. Видна лишь взаимосвязь между этими явлениями, которая может объясняться, например, тем, что локализованные электроны в слоях ET или электроны проводимости принимают участие в установлении косвенного обмена между ионами хрома.

5. ВЫВОДЫ

1. В кристаллах β'' -(BEDT-TTF)₄NH₄[Me(C₂O₄)₃]·DMF, Me = Cr, Fe разделены вклады электронов проводимости и ионов Cr³⁺ в магнитную восприимчивость. Установлено, что при $T < 20$ К температурная зависимость магнитной восприимчивости подсистемы Cr³⁺ перестает следовать предсказаниям для независимых парамагнитных ионов. Это свидетельствует о наличии обменного взаимодействия и антиферромагнитных корреляций между ионами Cr³⁺. В изоструктурных кристаллах на основе ионов Fe³⁺ обменные взаимодействия между ионами отсутствуют.

2. В кристаллах, содержащих ионы Cr³⁺, обнаружено, что при $T < 20$ К происходит резкое изменение формы ЭПР-линии электронов проводимости от чисто лоренцевой к смешанной, в которой имеется примесь гауссовой компоненты. Изменение формы линии сопровождается ее уширением и увеличением мнимой части магнитной восприимчивости электронной подсистемы. Это свидетельствует о частичной локализации электронов проводимости в областях, сопоставимых с размерами отдельных молекул.

3. Существует корреляция между возникновением обменного взаимодействия между ионами Cr^{3+} в оксалатных слоях и локализацией электронов проводимости в слоях ВЕДТ-ТТФ. Это свидетельствует о взаимосвязи проводящих и магнитных свойств кристаллов.

4. Обнаружена корреляция между исчезновением неравновесных дефектов структуры со временем, прошедшим после выращивания кристаллов и ослаблением эффекта локализации электронов проводимости. Установлено, что парамагнитные дефекты могут быть введены путем пластической деформации кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-02-17576), фонда Содействия отечественной науке и в рамках Государственной программы РАН «Спинтроника».

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Гантмахер, *Электроны в неупорядоченных средах*, Физматлит, Москва (2003).
2. Й. Имри, *Введение в мезоскопическую физику*, Физматлит, Москва (2002).
3. T. Prokhorova, S. Khasanov, L. Zorina, L. Buravov, V. Tkacheva, A. Baskakov, R. Morgunov, M. Gener, E. Canadell, R. Shibaeva, and E. Yagubskii, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 1111 (2003).
4. R. B. Morgunov, A. A. Baskakov, S. S. Khasanov, R. P. Shibaeva, T. G. Prokhorova, E. B. Yagubskii, T. Kato, and Y. Tanimoto, *J. de Phys. IV* **114**, 335 (2004).
5. Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, Л. Р. Дунин-Барковский, Л. В. Зорина, С. С. Хасанов, Р. П. Шibaева, Т. Г. Прохорова, Э. Б. Ягубский, Т. Като, Н. Танимото, *Хим. физика* **24**, 88 (2005).
6. Ч. Пул, *Техника ЭПР-спектроскопии*, Мир, Москва (1970).
7. M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. L. Caufield, J. Singleton, F. L. Pratt, W. Hayes, L. Ducasse, and P. Guionneau, *J. Amer. Chem. Soc.* **117**, 12209 (1995).
8. *Molecular Magnetism (New Magnetic Materials)*, ed. by K. Itoh and M. Kinoshita, Gordon and Breach Science Publishers, Kodansha, Tokyo (2000).
9. J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini and M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors (Including Fullerenes). Synthesis, Structure, Properties, and Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1992).
10. Уайт, *Квантовая теория магнетизма*, Наука, Москва (1985).
11. J. R. Anderson, G. Kido, Y. Nishina, M. Górska, L. Kowalczyk, and Z. Golacki, *Phys. Rev. B* **41**, 1014 (1990).