

# СТРУКТУРА И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО КВАЗИДВУМЕРНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО МЕТАЛЛА $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>

Л. В. Зорина<sup>a\*</sup>, Т. Г. Прохорова<sup>b</sup>, С. В. Симонов<sup>a\*\*</sup>, С. С. Хасанов<sup>a</sup>, Р. П. Шибаета<sup>a</sup>,  
А. И. Манаков<sup>a</sup>, В. Н. Зверев<sup>a</sup>, Л. И. Бураков<sup>b</sup>, Э. Б. Ягубский<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Институт физики твердого тела Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>b</sup> Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 20 июля 2007 г.

Семейство слоистых молекулярных проводников с магнитными металлоксалатными анионами,  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>A<sup>I</sup>[M<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·G (A<sup>I</sup> = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>; M<sup>III</sup> = Fe, Cr; G — «гостевая» молекула растворителя), отличается ярко выраженной зависимостью проводящих свойств кристаллов от типа нейтральных молекул растворителя, которые включены в комплексный анионный слой. Синтезирован новый органический проводник этого семейства,  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, в состав которого входят молекулы дихлорбензола C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Структура монокристаллов исследована методом рентгеновской дифракции, параметры ячейки:  $a = 10.421(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.991(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 35.441(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.87(1)^\circ$ ,  $V = 7374(1) \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $C2/c$ ,  $Z = 4$ . В температурном интервале 0.5–300 К наблюдается металлический ход проводимости кристаллов без перехода в сверхпроводящее состояние. Магнитотранспортные свойства исследованы в магнитных полях до 17 Тл при  $T = 0.5$  К. В полях выше 10 Тл обнаружены осцилляции Шубникова–де Гааза, в фурье-спектре которых присутствуют две частоты с максимальными амплитудами примерно 80 и 375 Тл. Проведено сравнение экспериментальных результатов с аналогичными данными для других фаз исследуемого семейства. Проанализированы возможные структурные механизмы влияния гостевой молекулы растворителя на транспортные свойства кристаллов  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>A<sup>I</sup>[M<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·G.

PACS: 61.10.Nz, 61.66.Nq, 73.43.Qt

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Молекулярные проводники на основе катион-радикальных солей органических  $\pi$ -доноров характеризуются высокой анизотропией проводящих свойств и широким спектром коллективных электронных состояний, свойственных для низкоразмерных систем [1].

Катион-радикальные соли семейства  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>A<sup>I</sup>[M<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·G (A<sup>I</sup> = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>; M<sup>III</sup> = Fe, Cr; G — «гостевая» молекула растворителя) с металлоксалатными

анионами представляют особый интерес для исследователей в области низкоразмерных молекулярных проводников, так как содержат наряду с проводящими катион-радикальными слоями бис(этилендитио)тетраацетилвалена (BEDT-TTF) функциональные анионные комплексы парамагнитных металлов, [M<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, что позволяет получить в молекулярном кристалле сочетание проводящих и магнитных свойств. Интенсивное изучение кристаллов этого семейства началось с открытия первого органического сверхпроводника, содержащего парамагнитные  $3d$ -центры,  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O[Fe<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·BN (BN=бензонитрил), с  $T_c = 8.5$  К и очень слабым антиферромагнитным взаимодействием между

\*E-mail: zorina@issp.ac.ru

\*\*E-mail: simonovsv@rambler.ru

спиновыми моментами соседних ионов  $\text{Fe}^{\text{III}}$  [2, 3]. Впоследствии было получено целое семейство изоморфных  $\beta''$ -фаз с парамагнитными ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ) и диамагнитным ( $\text{Ga}^{\text{III}}$ ) ионами и разными молекулами растворителя: бензонитрила [4–7], нитробензола (NB) [8–11], пиридина (PYR) [10–13], дихлорметана (DCM) [13, 14], диметилформаида (DMF) [15–17], хлорбензола (CB) [13, 18] и бромбензола (BB) [18, 19]. Оказалось, что проводящие свойства этих кристаллов очень разнообразны и варьируются от сверхпроводящих до металлических и полупроводниковых, несмотря на то что все соединения близки по структуре.

Не вызывает сомнения, что существует взаимосвязь между размерами молекул растворителя, которые входят в состав комплексного анионного слоя, и электронным транспортом. Сверхпроводящие кристаллы образуются с более крупными молекулами растворителя, причем по мере увеличения размеров этих молекул температура сверхпроводящего перехода возрастает. В них наблюдаются магнитные осцилляции Шубникова–де Гааза на одной или двух частотах [20–23]. Часто сверхпроводимости предшествует сложная температурная зависимость сопротивления с широким минимумом в интервале от 40 до 150 К в разных фазах [21, 22]. Ниже этой температуры сопротивление медленно возрастает, что связывают с частичной локализацией заряда [22], и при переходе в сверхпроводящее состояние рост сопротивления сменяется его резким уменьшением. В фазах с меньшими по размеру молекулами растворителя, характеризующихся отсутствием сверхпроводящего перехода, также наблюдаются осцилляции Шубникова–де Гааза. Однако они являются результатом комбинации большего набора частот, что соответствует более сложной форме ферми-поверхности [24–26].

Авторы работы [26] считают, что эффект вхождения разных растворителей в анионный металлоксалатный слой аналогичен эффекту химического давления, который определяется объемом гостевой молекулы растворителя. Однако структурные данные говорят о том, что возникающие при смене растворителя структурные эффекты сложнее (они будут подробно рассмотрены далее) и наибольшее влияние на характер электронных состояний оказывает не объем растворителя, а его линейный размер вдоль одного из направлений элементарной ячейки [16]. Новый органический проводник  $\beta''$ -(BEDT–TTF) $_4\text{H}_3\text{O}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , которому посвящена статья, содержит в своем составе дихлорбензол (DCB). Молекула DCB по

объему превосходит все растворители, использованные ранее для синтеза кристаллов семейства  $\beta''$ -(BEDT–TTF) $_4\text{A}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{G}$ . Изучена структура монокристаллов, проводящие свойства и осцилляции Шубникова–де Гааза. Анализ экспериментальных результатов дан в сравнении с результатами для кристаллов других фаз семейства, полученными нами ранее и известными из литературы.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Синтез кристаллов

#### $\beta''$ -(BEDT–TTF) $_4\text{H}_3\text{O}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$

Исходные вещества: BEDT–TTF (Aldrich),  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich), *o*-DCB (Aldrich), этиловый спирт (95%) использовали без дополнительной очистки; 18-краун-6 (Aldrich) очищали перекристаллизацией из ацетонитрила и сушили в вакууме при температуре 30 °С над пятиокисью фосфора ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Кристаллы были получены электрохимическим окислением BEDT–TTF (концентрация  $C = 5.2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) на платиновом электроде в режиме постоянного тока 0.4 мкА в растворе DCB + 10%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при температуре 25 °С. В качестве электролита использовался  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $C = 4.6 \cdot 10^{-3}$  моль/л) с 18-краун-6 ( $C = 2.26 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Кристаллы выростали на аноде в виде блестящих черных брусочков в течение 20 дней.

### 2.2. Рентгеноструктурное исследование

Основные кристаллографические данные:  $a = 10.421(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.991(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 35.441(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.87(1)^\circ$ ,  $V = 7374(1) \text{ \AA}^3$ , пространственная группа  $C2/c$ , количество формульных единиц в элементарной ячейке  $Z = 4$  для состава  $\text{C}_{52}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{FeO}_{13}\text{S}_{32}$ , молекулярный вес формульной единицы  $M = 2024.5$  ат.ед., рассчитанная плотность  $\rho_{\text{calc}} = 1.824 \text{ г/см}^3$ . Экспериментальный массив дифракционных данных для монокристалла  $\beta''$ -(BEDT–TTF) $_4\text{H}_3\text{O}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , содержащий интенсивности 15001 отражений, получен на автоматическом дифрактометре Erag Nonius CAD-4 на  $\text{MoK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) в интервале углов  $2^\circ < \theta < 26^\circ$  методом  $\omega$ -сканирования при комнатной температуре. Коррекция на поглощение экспериментальных интенсивностей не проводилась (размер кристалла

$0.25 \times 0.50 \times 0.10 \text{ мм}^3$ , коэффициент поглощения  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 12.43 \text{ см}^{-1}$ .

Структура определена прямым методом с последующими фурье-синтезами и уточнена полноатричным методом наименьших квадратов с использованием пакета программ SHELX97 [27] в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения атомов водорода в этиленовых группах донора BEDT-TTF и бензольном кольце растворителя заданы геометрически с изотропным тепловым фактором  $U_{iso}(\text{H}) = 1.2U_{eq}(\text{C})$ , где  $U_{eq}$  — эквивалентный тепловой фактор соответствующего атома углерода. Для катиона  $\text{H}_3\text{O}^+$  позиции атомов водорода найдены из разностного синтеза электронной плотности, уточнены их координаты,  $U_{iso}(\text{H}) = 1.2U_{eq}(\text{O})$ . Для уточнения 531 структурного параметра использовались 7206 независимых рефлексов (факторы усреднения эквивалентных отражений  $R_{int} = 0.0353$ ,  $R_\sigma = 0.0445$ ). Заключительные значения факторов достоверности структуры составляют  $R = 0.0348$ ,  $R_w = 0.0869$  для 4965 независимых рефлексов с  $I > 2\sigma(I)$ , качество подгонки (goodness of fit)  $\text{Goof} = 1.001$ , максимальная и минимальная остаточные электронные плотности составляли соответственно  $0.549 \text{ e}/\text{\AA}^3$  и  $-0.408 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Структурная информация для исследованного соединения в виде CIF-файла депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 665075).

### 2.3. Магнитотранспортные измерения

Измерения электросопротивления проводились на переменном токе частоты 20 Гц по четырехконтактной схеме с использованием синхронного детектора. Образец для транспортных измерений имел форму тонкой пластины размерами  $0.5 \times 0.3 \times 0.1 \text{ мм}^3$ , поверхность которой была ориентирована вдоль проводящих слоев. На каждой из двух противоположных поверхностей образца с помощью проводящей угольной пасты изготавливалось по паре контактов. Сопротивление образца измерялось при пропускании тока поперек проводящих слоев. Величина тока через образец была фиксирована и не превышала 10 мкА. Из-за сильной анизотропии измерить продольное сопротивление образца не удалось. Для низкотемпературных магнитотранспортных измерений использовался криостат со сверхпроводящим соленоидом, создающим магнитное поле до 17 Тл. Поле было направлено по нормали к проводящим слоям. Образец устанавливался во вставку с откачкой паров

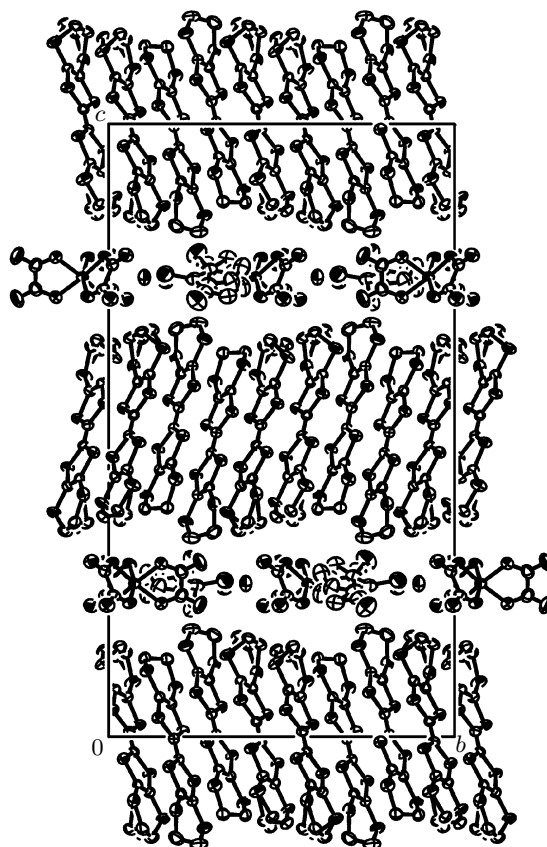


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ H $_3$ O[Fe(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·DCB вдоль направления [100]

жидкого He $^3$ , позволяющей работать в диапазоне температур 0.5–300 К.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### 3.1. Структура кристалла

#### $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ H $_3$ O[Fe(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·C $_6$ H $_4$ Cl $_2$

Кристаллы катион-радикальной соли  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ H $_3$ O[Fe(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·C $_6$ H $_4$ Cl $_2$  так же, как и все аналогичные кристаллы семейства  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ A $^I$ [M $^{III}$ (C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·G, имеют моноклинную симметрию (пространственная группа  $C2/c$ ) и слоистую структуру (рис. 1). Комплексные анионные слои чередуются с проводящими слоями органических доноров вдоль направления  $c$ . Два кристаллографически независимых донора BEDT-TTF находятся в общем положении, этиленовые группы одного из них разупорядочены по двум позициям (рис. 2a). Проводящий органический слой имеет упаковку  $\beta''$ -типа (рис. 3)

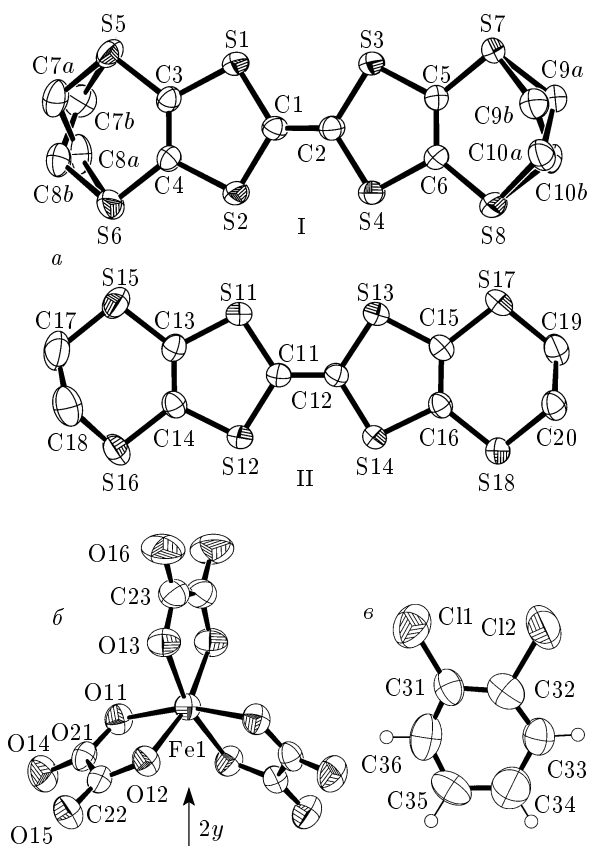


Рис. 2. Нумерация атомов в молекулах BEDT-TTF I и BEDT-TTF II (а), Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (б) и DCB (в)

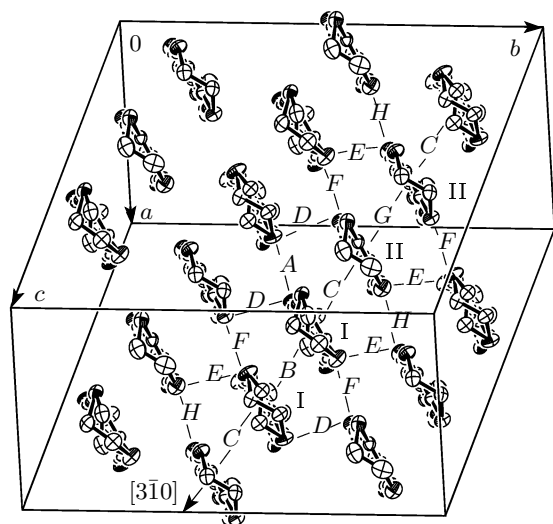


Рис. 3. Вид катион-радикального слоя ( $z = 0.5$ ) вдоль длинной оси молекулы BEDT-TTF. Латинскими буквами обозначены межмолекулярные взаимодействия в слое

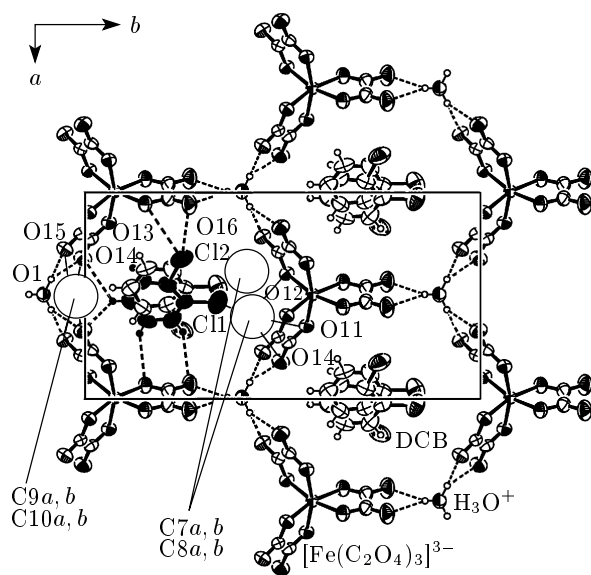


Рис. 4. Проекция комплексного анионного слоя вдоль направления  $c$

и состоит из стопок, которые идут в соседних слоях ( $z = 0$  и  $z = 0.5$ ) в разных направлениях (соответственно вдоль осей  $[310]$  и  $[3\bar{1}0]$ ). Плоскости центральных ТТФ-фрагментов доноров параллельны внутри слоя и составляют угол около  $65^\circ$  для молекул BEDT-TTF из соседних слоев. Наиболее короткие и многочисленные межмолекулярные контакты  $S \cdots S = 3.399(1) - 3.575(1) \text{ \AA}$  образуются между стопками в плоскости молекул — это так называемые боковые (side-by-side) взаимодействия, обозначенные буквами  $A$  и  $F$  на рис. 3. Существует один укороченный контакт  $S \cdots S = 3.666(1) \text{ \AA}$  в стопке (взаимодействие  $C$ ). Расстояния между плоскостями ТТФ-фрагментов соседних доноров в стопке составляют  $3.65(3), 3.63(3), 3.534(5) \text{ \AA}$  (соответственно взаимодействия  $B, C, G$  на рис. 3).

Комплексный анионный слой помимо аниона  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , расположенного на оси второго порядка (см. рис. 2б), включает катион гидроксония и нейтральные молекулы растворителя дихлорбензола (рис. 2в). Структура слоя (рис. 4) напоминает пчелиные соты. В вершинах гексагональной сетки, которая слегка вытянута вдоль оси  $b$ , чередуются парамагнитные ионы  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и катионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Внутренние атомы кислорода оксалатных  $\text{C}_2\text{O}_4$ -групп аниона октаэдрически координируют атом железа (расстояния  $\text{Fe}-\text{O}$  равны  $2.005(2), 2.010(2), 2.011(2) \text{ \AA}$ ), в то время как внешние атомы кислорода участвуют в образовании водородных связей с катионом гидрок-

**Таблица 1.** Геометрия водородных связей между катионом гидроксония и анионом в кристалле  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{H}_3\text{O}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{DCB}$

Контакт D–H···A	D–H, Å	H···A, Å	Угол D–H···A
O1–H1a···O16	1.08(7)	2.07(5)	139(1)°
O1–H1b···O14	1.14(4)	1.94(5)	144(3)°
O1–H1b···O15	1.14(4)	2.04(5)	128(3)°

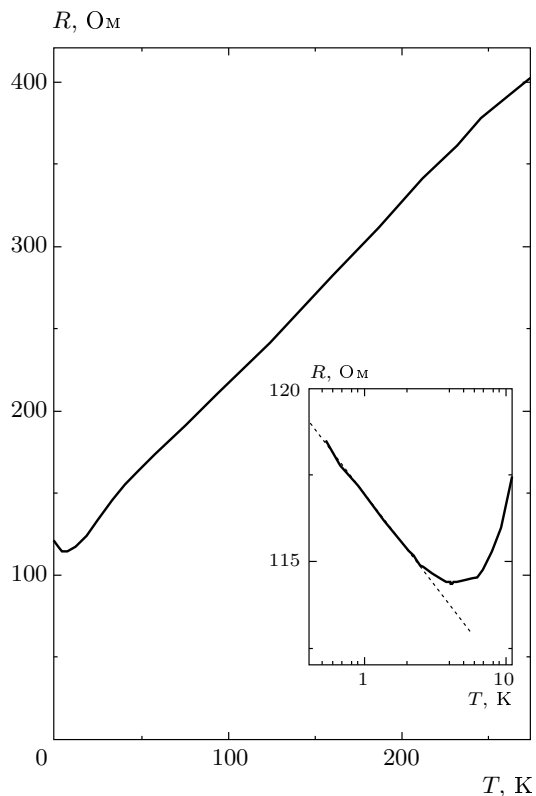
*Примечание.* D и A — донор и акцептор водородной связи.

сония. Их геометрия представлена в табл. 1.

Нейтральные гостевые молекулы растворителя занимают гексагональные полости анионного слоя. Набор элементов симметрии молекулы *o*-DCB, в котором атомы хлора присоединены к двум соседним вершинам бензольного кольца, включает поворотную ось второго порядка. Тем не менее элементы локальной симметрии растворителя не совпадают с симметрией кристалла и молекула растворителя *o*-DCB в структуре находится в общей позиции рядом с осью  $2_y$  и одна из связей C–Cl направлена приблизительно вдоль этой оси к атому железа. Плоскости молекул DCB, занимающих два равновероятных относительно оси  $2_y$  положения, не параллельны; угол между ними равен  $16.1(2)^\circ$ . Бензольное кольцо лежит между двумя оксалатными группами, вытянутыми вдоль направления  $b$ , и почти перпендикулярно им: угол между плоскостью кольца и группами примерно  $81.8(1)^\circ$ . Один из атомов хлора (Cl2) образует более короткие контакты  $\text{Cl}\cdots\text{O}$  ( $2.787(5)$  Å и  $3.350(4)$  Å) с оксалатной группой аниона, в то время как расстояния  $\text{Cl1}\cdots\text{O}$  превышают 3.5 Å. Донорный и анионный слои взаимодействуют посредством целого ряда водородных контактов этиленовых групп BEDT–TTF с атомами кислорода ( $\text{H}\cdots\text{O} = 2.35\text{--}2.83$  Å) и хлора ( $\text{H}\cdots\text{Cl} = 2.62\text{--}2.99$  Å).

### 3.2. Проводящие свойства и осцилляции Шубникова – де Гааза

Температурная зависимость поперечного сопротивления  $R$  образца показана на рис. 5. Вплоть до минимальной температуры 0.5 К сверхпроводимости обнаружено не было. Зависимость  $R(T)$  имеет положительную производную во всем диапазоне температур ниже 300 К. Небольшой участок с отрицательной производной возникает лишь при низкой температуре. Этот участок показан на вставке к рис. 5. Видно, что при  $T < 3$  К зависимость  $R(T)$  хо-



**Рис. 5.** Температурная зависимость поперечного сопротивления монокристалла  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{H}_3\text{O}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{DCB}$  (на вставке показан низкотемпературный участок со шкалой температур в логарифмическом масштабе)

рошо описывается логарифмическим законом. Это позволяет предположить, что низкотемпературный участок с отрицательным наклоном на зависимости  $R(T)$  связан с эффектом слабой локализации в квазидвумерной системе.

На рис. 6а представлена зависимость поперечного сопротивления образца от магнитного поля при температуре 0.5 К. В области малых полей име-

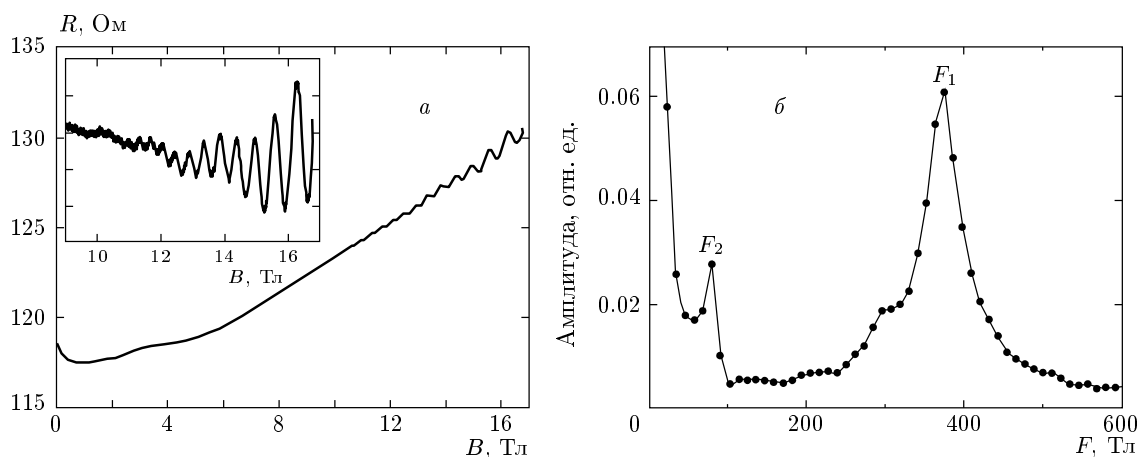


Рис. 6. Зависимость поперечного сопротивления образца от магнитного поля при температуре 0.5 К (а) и фурье-спектр осцилляций Шубникова – де Гааза в кристалле  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ H $_3$ O[Fe(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ] $\cdot$ DCB (б)

ется небольшой участок отрицательного магнитосопротивления, который естественно отнести к эффекту разрушения слабой локализации магнитным полем. В полях, превышающих 10 Тл, хорошо видны осцилляции Шубникова – де Гааза, амплитуда которых растет с увеличением поля. Период осцилляций в шкале  $1/B$  составляет  $2.66 \cdot 10^{-3}$  Тл $^{-1}$ , что соответствует фундаментальной моде  $F_1 = 376$  Тл. Как видно на вставке к рис. 6а, помимо этой моды присутствуют также осцилляции с большим периодом (приблизительно равным  $1.2 \cdot 10^{-2}$  Тл), соответствующие фундаментальной моде  $F_2 \approx 80$  Тл. Обе эти моды хорошо видны на фурье-спектре шубниковских осцилляций, представленном на рис. 6б. Для проведения более полного спектрального анализа осцилляций необходимы дополнительные исследования в более широком диапазоне магнитных полей.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В семействе  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ A $^I$ [M $^{III}$ (C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ] $\cdot$ G при изменении компонентов комплексного анионного слоя образуются кристаллы с различными свойствами: сверхпроводники, стабильные металлы и кристаллы с переходом металл–диэлектрик. При рассмотрении корреляции структура–свойства наблюдается ряд закономерностей. Так, увеличение размера атома металла приводит к повышению температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$  в ряду Cr $^{III}$ –Fe $^{III}$ –Ga $^{III}$ . Однако наибольший интерес представляет ярко выраженная зависимость проводящих свойств от типа нейтральных гостевых молекул растворителя, входящих в структуру кристаллов.

C $_5$ H $_5$ N (PYR)      C $_3$ H $_7$ NO (DMF)      C $_6$ H $_4$ Cl $_2$  (DCB)      C $_6$ H $_5$ Br (BB)  
C $_6$ H $_5$ NO $_2$  (NB)  
C $_6$ H $_5$ CN (BN)

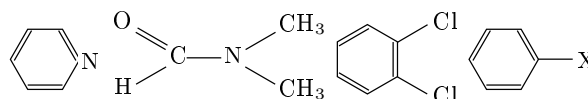


Рис. 7

В табл. 2 приведена последовательность изменения свойств в фазах с парамагнитным анионом [Fe $^{III}$ (C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ] $^{3-}$ . Наибольшую температуру сверхпроводящего перехода ( $T_c = 8.5$  К) имеет родоначальник семейства, при синтезе которого в качестве растворителя был использован NB; сверхпроводящее состояние в кристаллах с NB и BB возникает при более низких температурах, соответственно 6.2 и 4.0 К. Большинство кристаллов с DMF являются до гелиевых температур стабильными квазидвумерными органическими металлами, и только для части образцов при понижении температуры от 40–50 К сопротивление сначала растет, а при  $T_c < 2$  К начинается сверхпроводящий переход. И наконец, в кристаллах с PYR найдена сложная зависимость проводимости с минимумом сопротивления при 100–150 К и максимумом при 60–80 К с последующим возвратом к металлическому ходу.

Наблюдаемое влияние молекул растворителя на электронные свойства нельзя приравнивать к эффекту химического сжатия, так как последовательность изменения свойств не согласуется с последовательностью изменений объема элементарной ячейки

Таблица 2. Молекулярные проводники в семействе  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>A<sup>I</sup>[Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]-G

G*	A <sup>I</sup>	V <sub>G</sub> , Å <sup>3**</sup>	L <sub>G</sub> , Å <sup>3†</sup>	α <sup>††</sup> <sub>ox</sub>	Свойства*	Ссылка
PYR	Rb	115	2.43	61.0°	М–Д–М	[13]
PYR	H <sub>3</sub> O	115	2.89	61.4°	М–Д–М	[12, 24]
DMF	NH <sub>4</sub>	115	3.39	62.3°	М, T <sub>c</sub> < 2 К	[15, 21]
DCB	H <sub>3</sub> O	160	4.42	64.4°	М (при T > 0.5 К)	настоящая работа
BB	H <sub>3</sub> O	155	4.61	64.1°	T <sub>c</sub> = 4.0 К	[19]
NB	H <sub>3</sub> O	150	4.75	70.3°	T <sub>c</sub> = 6.2 К	[9]
BN	H <sub>3</sub> O	145	5.32	68.3°	T <sub>c</sub> = 8.5 К	[2]

*Примечания.* \*См. рис. 7. \*\*Объем молекул растворителя, вычисленный на основе данных CCDC [28]. †Длина молекулы растворителя вдоль оси *b* в анионном слое кристаллов исследуемого семейства. ††Угол между плоскостью оксалатного лиганда аниона и плоскостью анионного слоя. \*М — металл, Д — диэлектрик (см. текст).

кристаллов и молекулярного объема самих растворителей. Объемы молекул G, приведенные в табл. 2, были вычислены исходя из структур чистых растворителей (V/Z) по данным CCDC [28]. Видно, что объем молекулы дихлорбензола максимален в данной серии растворителей, однако сверхпроводимости в кристаллах с DCB не наблюдается вплоть до 0.5 К.

Рассмотрение структурных механизмов влияния растворителя на свойства кристаллов приводит к выводу, что важен не объем молекулы растворителя, а ее длина вдоль оси *b* ячейки. Дело в том, что комплексный анионный слой в кристаллах слоистых органических проводников можно рассматривать как супрамолекулярный ансамбль, состоящий из «гостя» и «хозяина». В исследованных кристаллах структура хозяина — это анионная сетка A<sup>I</sup>[M<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], в которой имеются большие полости. Молекулы гостя-растворителя, занимая эти полости, стабилизируют структуру. Растворитель может занимать в полости анионного слоя разные позиции, и часть полости может оставаться незаполненной. Установлено, что в данном семействе форма и расположение молекулы гостя практически не влияют на структуру хозяина. Размеры полости определяются величиной ионов A<sup>I</sup> и M<sup>III</sup> и очень слабо зависят от размеров молекул растворителя. Так, для кристаллов с Fe<sup>III</sup> площадь полости равна 103 ± 1 Å<sup>2</sup>, в то время как разница в объемах растворителей достигает 40–50 Å<sup>3</sup>. Вследствие этого при включении небольших гостевых молекул в полости анионного слоя остается некоторое незанятое пространство. Особенности расположения растворителей та-

ковы, что размеры молекул вдоль оси *a* ячейки близки, но вдоль оси *b* меняются значительно, и объем свободного пространства в гексагональной полости определяется именно длиной молекулы растворителя в направлении *b*. Линейный размер L<sub>G</sub> вдоль этого направления вычислен по разнице максимальной и минимальной координат *y* неводородных атомов растворителя с учетом параметра *b* каждой структуры и приведен в табл. 2. Он возрастает в ряду PYR–DMF–DCB–BB–NB–BN, что полностью согласуется с изменением свойств, и молекула DCB хорошо вписывается в эту последовательность.

С появлением в гексагональных полостях свободного пространства при включении небольших молекул растворителя связан позиционный беспорядок, наблюдаемый как в донорном, так и в анионном слоях кристаллов. Концевые этиленовые группы одной из двух кристаллографически независимых молекул BEDT–TTF располагаются над полостью, с одной и другой стороны от молекулы растворителя при движении вдоль оси *b* (см. рис. 4). Они разупорядочены во всех структурах при комнатной температуре, но в сверхпроводящих фазах это обычный для молекулярных проводников термический беспорядок: он полностью исчезает уже при 100–150 К. В кристаллах с меньшими по размеру молекулами растворителя, которые совсем не переходят в сверхпроводящее состояние или переход происходит при очень низких температурах, беспорядок в проводящем слое при понижении температуры сохраняется [10, 14] или даже возрастает [12]. Для этих же кристаллов характерно разупорядочение молекул растворителя DCM, PYR, DMF и DCB относительно

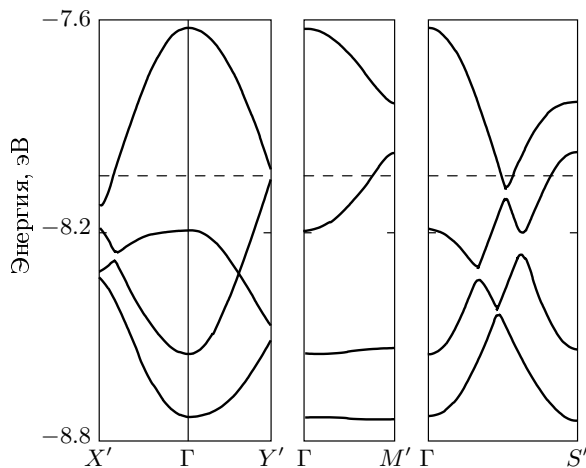


Рис. 8. Электронная зонная структура, рассчитанная для донорного слоя кристаллов  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ NH $_4$ [Fe(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ] $\cdot$ DMF [15]

оси  $2_y$  при комнатной и низкой температурах, при этом только молекула DMF не содержит оси симметрии второго порядка и не может быть упорядочена в полости анионного слоя без изменения симметрии кристалла. В анионном слое помимо возникновения беспорядка происходит разворот двух оксалатных групп аниона, не лежащих на оси  $2_y$  и расположенных над освобождающимся объемом полости (см. значения  $\alpha_{ox}$  в табл. 2), что несомненно должно приводить к изменению межмолекулярных взаимодействий катион-радикал  $\cdot$  анион. Таким образом, растворитель влияет как на степень беспорядка в структуре, так и на взаимное расположение молекул в анионном и проводящем донорных слоях.

Поведение электронной системы кристаллов семейства  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ A $^I$ [M $^{III}$ (C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ] $\cdot$ G чрезвычайно чувствительно к малейшим изменениям супрамолекулярной организации, что, по всей видимости, связано с особенностями зонной структуры. Согласно расчетам для кристаллов с растворителем DMF, в зонной структуре в районе некоторой точки ( $Y'$  на рис. 8) уровень Ферми попадает в очень узкую энергетическую щель между двумя верхними зонами [15]. Следовательно, даже небольшие структурные модификации, вызванные сменой температуры, давления или катион-анионных взаимодействий, могут значительно изменить форму ферми-поверхности в этой области. Расчеты зонной структуры [15] и исследование кристаллов данного семейства в магнитных полях [20–25] показывают, что ферми-поверхность состоит из одной или двух замкнутых орбит в сверхпроводящих кристаллах се-

мейства, а в случае несверхпроводящих фаз число орбит увеличивается и форма поверхности Ферми усложняется.

В температурной зависимости сопротивления кристаллов семейства часто наблюдается металлическое поведение с широким минимумом в районе 40–150 К (температура минимума меняется в разных фазах), ниже которого сопротивление медленно возрастает. Нужно отметить, что ход проводимости на участках с отрицательной производной не соответствует классическому поведению полупроводника. Рост сопротивления связывают с частичной локализацией заряда: рамановское исследование показывает, что пик на частоте 1492 см $^{-1}$ , соответствующий заряду доноров BEDT-TTF $^{0.5+}$  при комнатной температуре, при 100 К начинает расщепляться [22]. Рост сопротивления в кристаллах семейства  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ A $^I$ [M $^{III}$ (C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ] $\cdot$ G наблюдается обычно перед переходом в сверхпроводящее состояние [18, 21, 22], но сопротивление может также продолжать возрастать вплоть до самых низких температур [14, 18, 24] или система может возвращаться к металлическому ходу при дальнейшем охлаждении [13, 24]. Следует отметить, что на наших образцах, содержащих растворитель DMF или DCB, температурная зависимость сопротивления в широком диапазоне температур от 5 до 300 К была монотонной и практически линейной, что резко контрастирует с немонотонными зависимостями, наблюдавшимися в работах [22, 24, 26]. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что электронные корреляции, ответственные за образование волн зарядовой плотности и частичную локализацию носителей тока, в наших образцах выражены достаточно слабо.

Магнитотранспортные свойства образцов органического металла с Fe $^{III}$  и растворителем DMF исследовались ранее в импульсных магнитных полях до 55 Тл [21, 23]. При этом в фурье-спектре осцилляций Шубникова–де Гааза были зарегистрированы две частоты с максимальной амплитудой,  $F_a = 48 \pm 2$  Тл и  $F_b = 241 \pm 5$  Тл. Эти частоты соответствовали двум различным замкнутым орбитам, возникающим в сильном магнитном поле в результате магнитного пробоя. Площади сечений этих орбит составляли соответственно 1.2% и 6.0% от площади сечения зоны Бриллюэна. В экспериментах под давлением до 1 ГПа [23] было установлено, что топология ферми-поверхности в этих кристаллах не меняется с давлением, а частоты фурье-компонент шубниковских осцилляций монотонно возрастают, достигая при максимальном давлении значений  $F_a = 71$  Тл и  $F_b = 350$  Тл.



Можно было бы предположить, что в наших образцах ферми-поверхность имеет ту же топологию, но несколько другие размеры, что определяет наличие двух наблюдавшихся нами частот шубниковских осцилляций, которые соответствуют замкнутым сечениям, зарегистрированным в экспериментах [21, 23] в результате магнитного пробоя. Тогда из сравнения частот осцилляций в нашем образце и в образцах работы [23] под давлением можно заключить, что смена растворителя с DMF на DСВ приводит к сжатию решетки на величину, соответствующую внешнему давлению несколько выше 1 ГПа. На самом деле, как было показано выше, эффект не сводится к химическому сжатию и сценарий структурной реконструкции несколько сложнее.

Работа частично поддержана грантом РФФИ–Япония (проект № 07-03-91207), а также Программой Президиума РАН. Авторы выражают глубокую признательность Х. Акутсу (H. Akutsu) и А. Кобаяши (A. Kobayashi) за предоставленную в виде CIF-файла структурную информацию о кристалле  $\beta''$ -(BEDT–TTF)<sub>4</sub>Rb[Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·Pyr.

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic Superconductors*, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1998).
2. A. W. Graham, M. Kurmoo, and P. Day, *Chem. Comm.* 2061 (1995).
3. M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **117**, 12209 (1995).
4. P. Day and M. Kurmoo, *Synth. Met.* **85**, 1445 (1997).
5. L. Martin, S. S. Turner, P. Day et al., *Chem. Comm.* 1367 (1997).
6. L. Martin, S. S. Turner, and P. Day, *Synth. Met.* **102**, 1638 (1999).
7. L. Martin, S. S. Turner, P. Day et al., *Inorg. Chem.* **40**, 1363 (2001).
8. S. Rashid, S. S. Turner, P. Day et al., *Synth. Met.* **120**, 985 (2001).
9. S. Rashid, S. S. Turner, P. Day et al., *J. Mater. Chem.* **11**, 2095 (2001).
10. H. Akutsu, A. Akutsu-Sato, S. S. Turner et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **124**, 12430 (2002).
11. H. Akutsu, A. Akutsu-Sato, S. S. Turner et al., *Synth. Met.* **137**, 1239 (2003).
12. S. S. Turner, P. Day, K. M. A. Malik et al., *Inorg. Chem.* **38**, 3543 (1999).
13. A. Akutsu-Sato, A. Kobayashi, T. Mori et al., *Synth. Met.* **152**, 373 (2005).
14. S. Rashid, S. S. Turner, D. Le Pevelen et al., *Inorg. Chem.* **40**, 5304 (2001).
15. T. G. Prokhorova, S. S. Khasanov, L. V. Zorina et al., *Adv. Funct. Mater.* **13**, 403 (2003).
16. Л. В. Зорина, С. С. Хасанов, Р. П. Шибаева, *Вестник ННГУ, сер. Физика твердого тела* **1**(7), 62 (2004).
17. Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, Л. Р. Дунин-Барковский и др., *Хим. физика* **24**, 116 (2005).
18. E. Coronado, S. Curelli, C. Giménez-Saiz, and C. J. Gómez-García, *Synth. Met.* **154**, 245 (2005).
19. E. Coronado, S. Curelli, C. Giménez-Saiz, and C. J. Gómez-García, *J. Mater. Chem.* **15**, 1429 (2005).
20. A. F. Bangura, A. I. Coldea, J. Singleton et al., *Synth. Met.* **137**, 1313 (2003).
21. A. Audouard, V. N. Laukhin, L. Brossard et al., *Phys. Rev. B* **69**, 144523 (2004).
22. A. F. Bangura, A. I. Coldea, J. Singleton et al., *Phys. Rev. B* **72**, 014543 (2005).
23. A. Audouard, V. N. Laukhin, J. Beard et al., *Phys. Rev. B* **74**, 233104 (2006).
24. A. I. Coldea, A. F. Bangura, J. Singleton et al., *Phys. Rev. B* **69**, 085112 (2004).
25. D. Vignolles, V. N. Laukhin, A. Audouard et al., *Eur. Phys. J. B* **51**, 53 (2006).
26. A. I. Coldea, A. F. Bangura, J. Singleton et al., *J. Low Temp. Phys.* **142**, 253 (2007).
27. G. M. Sheldrick, *SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*, University of Göttingen, Germany (1997).
28. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington et al., *Acta Cryst. B* **58**, 389 (2002).