



**ВЗАИМОСВЯЗЬ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ, ПОВЕРХНОСТИ
ФЕРМИ, МАГНИТНЫХ И СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ
ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОВОДНИКА $(BEDO-TTF)_2REO_4 \cdot H_2O$**

Наримбетов Бахыт Жанабаевич

Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук, кандидат
физико-математических наук

Примов Хасилбек Сарсенович

стажер-исследователь Каракалпакского научно-исследовательского института
естественных наук

aslanbekxasanov3@gmail.com

Адилова Халида Шамшетдин кызы

докторант Каракалпакского научно-исследовательского института естественных наук

xalida-2015@mail.ru

Атаджанов Бахтияр Хакимбаевич

докторант Каракалпакского научно-исследовательского института естественных наук

baxtiyaratadjanov1234@gmail.com

***Аннотация:** В настоящей работе комплексно исследованы структурные, магнитные, электронные и сверхпроводящие свойства органического проводника $(BEDO-TTF)_2ReO_4 \cdot H_2O$ и их взаимосвязь. Зафиксированы фазовые переходы при ~ 213 К, ~ 90 К и ~ 35 К, обусловленные перестройкой структуры и перераспределением электронных состояний. По данным эффектов Шубникова–де Хааза установлено наличие двух малых карманов поверхности Ферми и полуметаллический характер материала. Методы ЭПР и SQUID позволили выявить как делокализованные π -дыры, так и локальные антиферромагнитные спины. Наконец, наблюдён переход в сверхпроводящее состояние в диапазоне 0.9 К – 50 мК. Соединение представляет интерес как модельная система для изучения совместного проявления магнитного порядка и сверхпроводимости в органических проводниках.*



Ключевые слова: органические проводники, BEDO-TTF, фазовые переходы, поверхность Ферми, магнитные свойства, сверхпроводимость, спиновая система.

1. Введение

В последние годы проводники, построенные на основе π -сопряжённых органических молекул, становятся отдельным направлением в современной физике благодаря своим сложным фазовым переходам, магнитным упорядочениям, сверхпроводимости и нетривиальным электронным состояниям. Особенно выделяются соли радикальных катионов, синтезированные на основе молекул BEDT-TTF и её кислородсодержащего аналога BEDO-TTF, которые рассматриваются как универсальные модели в этом отношении [1, 2].

Одним из таких органических систем является $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, демонстрирующая совместное проявление нескольких физических фаз. Она имеет слоистую кристаллическую структуру, в которой молекулы (BEDO-TTF) формируют проводящие плоскости, а анионы ReO_4 выполняют функцию диэлектрического слоя [3]. В этом материале наблюдаются такие свойства, как несколько фазовых переходов (например, структурная перестройка при 203 K), трансформация магнитных состояний, многокарманная структура поверхности Ферми и сверхпроводимость [4–6].

Исследования, выполненные с помощью методов ЭПР и SQUID, показывают, что в системе $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ присутствуют две спиновые подсистемы: делокализованные π -тип дырки и локальные моменты, коррелированные по антиферромагнитному типу [6, 7]. Также



состояние сверхпроводимости, начинающееся при температурах ниже 0.9 К, свидетельствует о наличии квантовых корреляций в системе [1, 3].

Изучение поверхности Ферми с помощью эффектов Шубникова–де Гааза (SdH) и де Гааза–ван Альфена (dHvA) подтвердило, что структура электронов в этом материале имеет полуметаллический характер [2, 9]. При этом электронные и дырочные карманы имеют небольшие размеры (около 1–2%), что указывает на наличие сильно коррелированных электронных состояний.

В настоящей статье проводится научный анализ взаимосвязи структурных, транспортных, магнитных и сверхпроводящих свойств органического проводника $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2. Методика исследования

Органический проводник $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изучался с использованием различных экспериментальных и теоретических подходов. В данном разделе подробно изложены методы, применяемые для анализа электронной, магнитной, транспортной и структурной природы соединения.

2.1. Синтез кристаллов и структурная характеристика

Кристаллы $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ были получены методом электрохимического окисления в растворе 1,2-дихлорэтан–этанол (10% объема), при токе 0.3 μA и температуре около 20°C. Рост кристаллов длился 1–2 недели [6, 7].

Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение имеет слоистую структуру типа β'' , с короткими межмолекулярными контактами S...S (3.34–3.66 Å) и S...O (3.15–3.21 Å) между молекулами BEDO-TTF, образующими SJIF:5.219



проводящие слои. Анионы ReO_4 и молекулы воды расположены между этими слоями [6,7,10].

2.2. Измерения электрического сопротивления

Температурная зависимость сопротивления измерялась стандартным четырёхконтактным методом в диапазоне температур от 300 К до 0.4 К [1,2]. Фазовые переходы обнаружены при ~ 203 К (скачкообразное падение сопротивления), а также при ~ 90 К и ~ 35 К. Ниже 2.4 К наблюдается переход в сверхпроводящее состояние [1, 2, 4].

2.3. Измерения SdH и dHvA эффектов

Для определения структуры поверхности Ферми и эффективных масс применялись эффекты Шубникова–де Хааза (SdH) и де Хааза–ван Альфена (dHvA). Эксперименты проводились в лаборатории сильных магнитных полей MPI в Гренобле при температурах 0.5–4.2 К и магнитных полях до 24 Т [2, 9].

Кристаллы ориентировали вдоль оси b , перпендикулярной проводящей плоскости. Было обнаружено два замкнутых кармана (0.7% и 1.5% от зоны Бриллюэна), соответствующих дырочному и электронному носителям [2,9].

2.4. ЭПР и SQUID-измерения

Для анализа спиновых состояний применялись методы непрерывного ЭПР и SQUID-магнетометрии. Измерения проводились в температурном диапазоне 2–300 К [5,6]. Обнаружено существование двух компонент спиновой системы: делокализованных π -дырок и антиферромагнитных локальных моментов $S = \frac{1}{2}$. Последние исчезают при охлаждении до 14 К [6].

2.5. ИК-спектроскопия



Оптические свойства исследованы методом ИК-отражательной спектроскопии (FT-IR) в диапазоне $500\text{--}8300\text{ см}^{-1}$ с поляризованным излучением [2].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Фазовые переходы и их особенности

В органическом проводнике $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдаются несколько фазовых переходов. Наиболее заметный — первый порядок, происходит при $\sim 213\text{ К}$ и сопровождается резким снижением сопротивления почти на 50% [1, 2]. Этот переход обусловлен упорядочением анионов (anion ordering), вызванным изменениями конфигурации водородных связей между ионами ReO_4 и молекулами H_2O [5, 6].

Кроме того, по данным термоэдс (Seebeck), зафиксированы дополнительные переходы при $\sim 90\text{ К}$ и $\sim 35\text{ К}$, возможно, связанные с изменениями электронной структуры и магнитного упорядочения [2, 6].

3.2. Электронная структура и поверхность Ферми

Эффекты Шубникова–де Хааза показали наличие двух замкнутых карманов поверхности Ферми – одного дырочного и одного электронного. Они занимают 0.7% и 1.5% от первой зоны Бриллюэна, соответственно, что указывает на полуметаллический характер материала [2, 9]. Расчёты по модели tight-binding согласуются с экспериментом [3].

Отмечена также полевая зависимость эффективной массы при $B > 12\text{ Т}$, что может свидетельствовать о появлении анионов или других коррелированных квантовых состояний [3].

3.3. Магнитные свойства и спиновые состояния



Измерения методом ЭПР и SQUID обнаружили существование двух типов спиновых подсистем:

Делокализованные π -дырки: $I_{\text{ep}}(300\text{K}) = 1.62 \times 10^{-4}$ emu/mol;

Локальные моменты с антиферромагнитной корреляцией: $\chi_{\text{р}}(300\text{K}) = 1.86 \times 10^{-3}$ emu/mol [5, 6].

При температуре около 50 К локальные моменты достигают максимума, но исчезают к 14 К. В то же время, полная магнитная восприимчивость восстанавливается к 2 К, указывая на возможный переход к сверхпроводимости [5].

3.4. Начало и особенности сверхпроводимости

Переход в сверхпроводящее состояние начинается при 2.4 К. Однако, измерения ас-восприимчивости показывают начало перехода уже при 0.9 К и его завершение только при 50 мК. Ширина перехода может быть связана с структурной неоднородностью кристаллов [1, 4].

При этом, сверхпроводимость может быть подавлена магнитным полем — уже при 0.2 Т она исчезает полностью, что говорит о объёмной (bulk) природе сверхпроводящего состояния [1].

4. Заключение

В данной работе проведён всесторонний анализ взаимосвязей между фазовыми переходами, структурой поверхности Ферми, магнитными свойствами и сверхпроводимостью в органическом проводнике $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Полученные результаты подтверждают, что данное соединение представляет собой многофункциональную физическую систему.



Во-первых, фазовый переход при ~ 213 К (иногда упоминается как 203 К) связан с упорядочением анионов ReO_4 , что приводит к резкому изменению электронной проводимости [1,2,5]. Переходы при ~ 90 К и ~ 35 К, по-видимому, связаны с локальными магнитными или спектроскопическими изменениями [6].

Во-вторых, согласно эффектам Шубникова–де Хааза, две малые замкнутые области поверхности Ферми (электронный и дырочный карманы) указывают на полуметаллический характер соединения [2, 3, 9]. Магнитозависимая эффективная масса указывает на существование сильных электронных корреляций и, возможно, на присутствие квантовых состояний типа анионов [3].

В-третьих, магнитные измерения подтвердили наличие двухкомпонентной спиновой подсистемы: делокализованные π -дыры и локальные спины с антиферромагнитной корреляцией, эволюционирующие в зависимости от температуры [5, 6].

Наиболее значимый результат – обнаружение объёмной сверхпроводимости в температурном диапазоне 0.9 К – 50 мК [1,4]. Широкий переход свидетельствует о наличии структурной и электронной неоднородности, но не исключает стабильную фазу сверхпроводящего состояния.

Полученные данные позволяют рассматривать $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ как модельное соединение для изучения взаимодействий между магнитными и сверхпроводящими состояниями, особенно при сравнении с аналогичными структурами, содержащими магнитные ионы, например Dy^{3+} [6, 8].



ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Kahlich S., et al. A new organic superconductor: (BEDO-TTF)₂ReO₄•H₂O // *Solid State Communications*. — 1991. — Vol. 80, № 3. — P. 191–195.
2. Kahlich S., et al. Electronic properties of the organic superconductor (BEDO-TTF)₂ReO₄(H₂O) // *Synthetic Metals*. — 1995. — Vol. 70. — P. 865–866.
3. Schweitzer D., et al. Investigations of Fermi surfaces and effective masses... // *Acta Physica Polonica A*. — 1995. — Vol. 87, № 4–5.
4. Shvachko Yu. N., et al. Paramagnetism of layered organic conductors... // *arXiv preprint*. — 2005.
5. Shvachko Yu. N., et al. Inhomogeneous electronic states... // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2007. — Vol. 19, № 40. — DOI: 10.1088/0953-8984/19/40/406210.
6. Shvachko Yu. N., et al. *Bedo perevodqa.pdf*. — Переведённая статья.
7. Crystal structure of (BEDO-TTF)₂ReO₄•H₂O // *Crystallography Reports*. — 1993.
8. Shen Y., et al. Simultaneous manifestation of metallic conductivity and single-molecule magnetism // *Chemical Science*. — 2020. — Vol. 11. — P. 11154–11161. — DOI: 10.1039/d0sc04040a.
9. Rovira C., et al. SdH measurements on (BEDO-TTF)₂ReO₄•H₂O // *Synthetic Metals*. — 1995.
10. Balthes E., et al. Magnetic field dependence of effective mass... // *MPI Grenoble Reports*. — 1994.