

(BEDT-TTF)[FeBr₄] 晶体的制备及其物理性质的研究*

吴永晟 王兵†

(中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

(2011 年 6 月 2 日收到; 2011 年 6 月 25 日收到修改稿)

利用电化学结晶的方法制备了高质量的 (BEDT-TTF)[FeBr₄] 单晶, 通过四圆单晶衍射确定了其晶体结构为三斜晶系. 在高温区, 晶体电阻率与电子的热激发效率以及载流子受电离杂质散射的强弱有关. 在低温区, 晶体的导电性只依赖体内杂质缺陷等的电离. 由于电子受到 Lorentz 力的作用增加了与晶格的碰撞次数, 晶体的磁阻率表现为正值. 晶体的磁性主要由三价铁离子决定, 晶体中三价铁离子之间不具有铁磁耦合或反铁磁耦合. 电子顺磁共振谱中同时发现 π 电子和 d 电子的共振信号, 温度降低可使 π 电子和 d 电子的耦合作用增强, 晶体沿着不同轴旋转, 其共振信号随旋转角度的变化存在着巨大的差异.

关键词: (BEDT-TTF)[FeBr₄] 晶体, 导电性, 磁共振

PACS: 61.66.Hq, 72.80.Le, 76.30.Fc

1 引言

分子磁体^[1]因为有着比重轻、成本低、可塑性强等优点而备受人们的关注. 在分子磁体当中, 基于 Bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) 的电荷转移盐是一个非常重要的分支. 由于多样的晶体结构和电子结构, BEDT-TTF 型电荷转移盐的性质千变万化, 展现了绝缘体、半导体、金属和超导体的电学性质以及 Pauli 顺磁性、低维反铁磁、三维有序反铁磁和弱铁磁的磁学性质^[2-4]. 其中, 阴离子中含磁性元素的 BEDT-TTF 型电荷转移盐的性质尤为突出^[5-7]. 这种盐是通过 BEDT-TTF 分子的电子转移到磁性团簇来形成的, 在晶体结构中, BEDT-TTF 阳离子层和磁性阴离子层交替排列. 磁性阴离子中的 d 电子磁矩和 BEDT-TTF 层中未成对的 π 电子磁矩共同决定着材料的磁性. d 电子磁矩存在相互作用^[8]的同时, π 电子和 d 电子之间也可能存在相互作用.

虽然前人对 BEDT-TTF 型电荷转移盐的导电性进行了测量^[2], 但其导电的物理机制并不清楚, 磁阻的测量及物理过程也很少被提及. 通过研究电

荷转移盐的磁性, 发现了两种自旋信号^[9], 但这两种自旋信号之间的相互作用有待于进一步的研究. (BEDT-TTF)[FeBr₄] 是较简单的磁性 BEDT-TTF 型电荷转移盐, 最早由牛津大学无机化学实验室合成的^[10], 但没有电输运和磁输运的相关报道, 导电机制和晶体内磁相互作用并不清楚. 本文通过实验得到 (BEDT-TTF)[FeBr₄] 晶体的电阻率、磁阻和电子顺磁共振 (EPR) 信号等信息, 以达到初步了解电荷转移盐导电性和磁性机制的目的.

2 制备与表征

实验所使用的 4,4',5,5'-双(亚乙基二硫)四硫代富瓦烯、溴化铁、四乙基溴化铵、氯苯、乙醇等化学试剂均购于 Sigma-Aldrich 公司. 化学反应所需要的玻璃容器依次用盐酸、去离子水、丙酮各清洗三遍, 然后在 120 °C 烘干. 首先在 100 mL 乙醇溶液中加入 1.11 g 四乙基溴化铵 (过量) 和 1.12 g 溴化铁, 得到四乙铵四溴化铁的悬浊液, 经过离心和重结晶操作各三遍, 得到比较纯的四乙铵四溴

* 国家自然科学基金 (批准号: 10825415) 资助的课题.

† E-mail: bwang@ustc.edu.cn

化铁粉末. 再在 38 mL 氯苯和 6 mL 乙醇的混合液中^[11] 溶入 50 mg 四乙铵四溴化铁, 充分溶解之后, 将溶液放入 U 型玻璃管中, 往溶液中加入 10 mg BEDT-TTF, U 型玻璃管两端用橡皮塞密封. 两根铂铱丝电极穿过橡皮塞插入溶液, 电极需要预先在硫酸溶液中电解, 然后用去离子水洗干净后烘干, 以保证电极的清洁. 电源电压的初始值为 6 V, 此时回路电流约 1.5 μ A. 每小时调节电源电压使得回路电流保持在 1.5 μ A 附近. 几天后能看到针状晶体的生成并长大, 待微溶于溶液的红色粉末 BEDT-TTF 完全消失时, 大约两周左右, 从阳极上取下晶体, 并用酒精清洗数遍, 用氮气密封在小瓶中. 然后再重新配溶液进行新的电化学结晶, 经过十轮这样的操作收集样品供实验需要. 整个反应过程的环境温度是 25 $^{\circ}$ C.

利用四圆单晶衍射对晶体结构进行表征. 得到的晶体信息如下:

分子式为 $C_{12}H_8Br_4FeS_8$; 分子量为 760.13; 晶胞参数 $a = 8.6421(4)$ $\text{\AA}$, $b = 10.9970(5)$ $\text{\AA}$, $c = 11.7791(5)$ $\text{\AA}$, $\alpha = 91.888(4)$, $\beta = 102.867(4)$, $\gamma = 93.784(4)$; 晶胞体积为 1087.66(8) $\text{\AA}^3$; 晶胞中化学式的个数为 2; 晶体密度 2.321 g/cm^3 ; 线性吸收系数 21.305 mm^{-1} ; 偏离因子 0.0405(2868); 加权偏离因子 0.1195(3439).

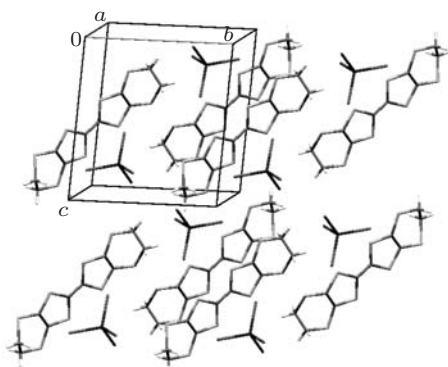


图 1 (BEDT-TTF)[FeBr₄] 的晶体结构

四圆单晶衍射得到的晶体结构如图 1 所示. (BEDT-TTF)[FeBr₄] 晶体属于三斜晶系, 每个晶胞内有两个 (BEDT-TTF)[FeBr₄] 分子, (BEDT-TTF)⁺ 和 [FeBr₄]⁻ 分别形成层状结构, 阴阳离子层交替排列. 在 BEDT-TTF 层中, 给体分子两两成对, 最近的硫-硫距离 3.5 $\text{\AA}$ 存在于不同对的两个 BEDT-TTF 分子的 S 原子之间, 但这种近距离的硫-硫作用没有通过晶格形成连续网络. [FeBr₄]⁻ 形成三维

格子被成对的 BEDT-TTF 隔开, 一个 [FeBr₄]⁻ 和两个给体分子之间的距离比较小, 使给体分子通过 [FeBr₄]⁻ 作用成为可能. 偏离因子是 0.0405, 这表明生长的晶体有较好的质量.

3 导电性

利用综合物性测量系统 (PPMS) 测量 (BEDT-TTF)[FeBr₄] 晶体的电阻率随温度和磁场的变化曲线, 通过分析 ρ - T 和 ρ - H 曲线来研究晶体的导电机理. 零场电阻率的降温曲线如图 2(a) 所示, 在高温区 300 K—185 K, 随着温度的降低, 电阻率迅速增加. 文献 [4] 指出 (BEDT-TTF)₃[CuBr₄] 的导电机理可能类似于半导体, 即存在能隙, 电子激发到导带变成载流子产生电流, 电阻率满足 $\rho \sim \exp(\Delta E/kT)$. 文献 [12] 提到半导体中杂质电离后会在杂质周围形成一个 Coulomb 势场, 局部地破坏材料的周期性势场, 当载流子运动到电离杂质附近, 运动方向会发生改变. 载流子受电离杂质散射的几率与温度密切相关, 温度越高, 载流子运动的速度越快, 掠过杂质离子不发生散射的几率就越大, 所以电离杂质散射对电阻率的影响满足 $\rho \sim T^{-3/2}$. 除了有电子激发到导带产生载流子, 杂质电离的过程也提供载流子, 这部分对电阻率的影响与温度基本无关. 利用公式

$$\rho = \alpha \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) + \beta T^{-3/2} + \gamma \quad (1)$$

拟合高温区域 300 K—185 K 的电阻率行为, 拟合结果如图 2(a) 实线所示, 可以看出拟合曲线和实验曲线基本符合, 这说明电阻率在高温区的行为主要和两个因素有关, 分别是电子的热激发效率和载流子受电离杂质散射的强弱. 从拟合结果中得到 300 K 的能隙值 ΔE 为 2.61 V.

当温度降到 170 K 以下, 电阻率以 0.029 $\Omega \cdot \text{m/K}$ 的速度随温度下降而缓慢增加. 在低温区, 价带电子无法获得足够的能量激发到导带, 材料的导电性只依赖体内杂质缺陷等的电离, 因此电阻率基本与温度无关. 加磁场 5 T 后电阻率随温度的变化关系如图 2(a) 所示, 加磁场的电阻率比没加磁场时的要高, 这可能是因为磁场使电子受到 Lorentz 力的作用, 绕圆的或螺旋轨道运动, 增加了和晶格碰撞的次数从而使电流降低^[13]. 对 5 T 降温曲线进行拟合得到能隙 2.57 V, 这与 0 T 时的 2.61 V 相近.

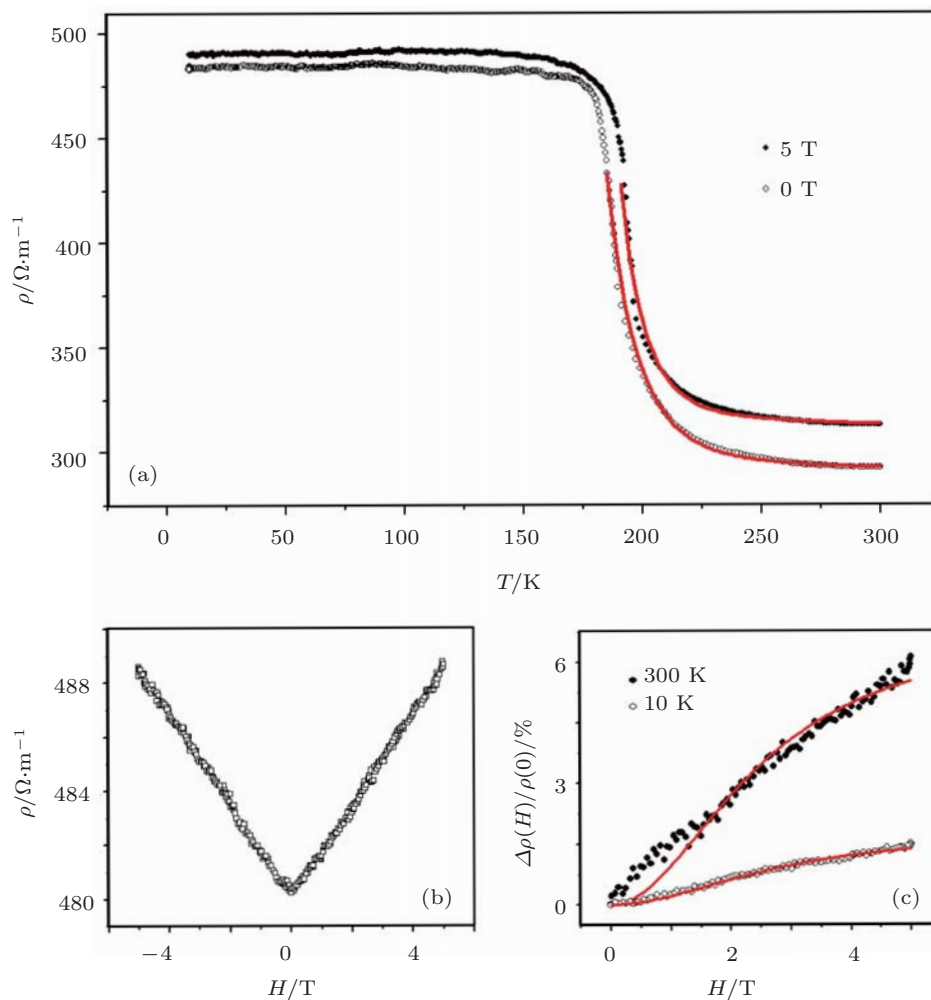


图2 (a) 5 T (实心圈) 和 0 T (空心圈) 下, (BEDT-TTF) [FeBr₄] 晶体电阻率的降温曲线; (b) 10 K 下晶体电阻率随磁场的变化曲线; (c) 300 K (实心圈) 和 10 K (空心圈) 下晶体磁阻率随磁场的变化, 实线是理论拟合曲线

为了进一步弄清磁场对电阻率的影响, 在 10 K 下磁场由 5 T 到 -5 T 再从 -5 T 到 5 T 测量电阻率随磁场的变化曲线, 如图 2(b) 所示. 可以看到磁场 0 T 到 5 T 时, 电阻率随磁场增大而增大, 磁场 0 T 到 -5 T 的电阻率曲线和磁场 0 T 到 5 T 的曲线左右对称, 磁场正向扫描 -5 T 到 5 T 和反向扫描 5 T 到 -5 T 基本重合. 图 2(c) 给出了不同温度下磁阻率随磁场的变化, 其中磁阻率定义为 $[\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$, 可以看出磁阻率随磁场增加而增加. 利用两带模型^[14] 可以很好地解释该现象, 对于这种含磁性元素的分子晶体, 参与导电的载流子有电子和空穴两种, 定义 σ_1 和 σ_2 是零磁场下每个带的电导率, n_1 和 n_2 是每个带的载流子数密度, 那么在磁场下电阻的变化可以写成:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\sigma_1\sigma_2(\sigma_1/n_1 + \sigma_2/n_2)^2(B/e)^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + \sigma_1^2\sigma_2^2(1/n_1 - 1/n_2)^2(B/e)^2}.$$

令 $\sigma_1 = \lambda\sigma_2$, 那么上式可以简化为

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{A(B/\rho_0)^2}{1 + C(B/\rho_0)^2}. \quad (2)$$

利用 (2) 式拟合 300 K 和 10 K 下的磁阻率随磁场变化曲线, 如图 2(c) 中实线所示, 可以看出 10 K 的拟合曲线与实验数据比较符合.

300 K 的磁阻率比 10 K 的磁阻率大, 例如磁场是 5 T 时, 300 K 的磁阻率是 6.00%, 而 10 K 的磁阻率是 1.47%, 这是因为磁场使晶体自旋方向相同, 电子移动过程中受散射的影响变小, 随着温度的降低, 热运动变弱, 使这种影响不可忽略^[15]. 实验结果表明这种散射的影响比 Lorentz 力的影响要弱, 因此只能使磁阻减小, 但没有变为负值.

影响电阻的因素有电子激发、杂质电离及其散射^[16] 等, 对于该分子晶体, 在低温时, 基本不存在电子的热激发, 杂质电离后提供电子参与导电, 电阻率相对稳定. 当温度升到 170 K 之后, 电子开始热激发, 同时受到电离杂质的散射作用, 电阻率

急剧降低. 在 230 K 之上杂质散射因为电子移动速度的增加而变弱, 同时电子全面热激发, 表现为电阻率的降低接近指数关系. 磁场对导电性的影响有两个方面, 分别是 Lorentz 力增加电子散射和晶体自旋极化降低电子散射, 在高温区前者起着决定性作用, 而在低温区两者共同影响材料的导电性.

4 磁性

利用 Quantum Design 公司生产的超导量子干涉仪 (SQUID) 测量样品的磁化率以获得材料整体的磁性. 在磁场等于 500 Oe, 温度从 300 K 降到 5 K 的过程中, 对一个 (BEDT-TTF)[FeBr₄] 晶体的磁化率测量结果如图 3 所示.

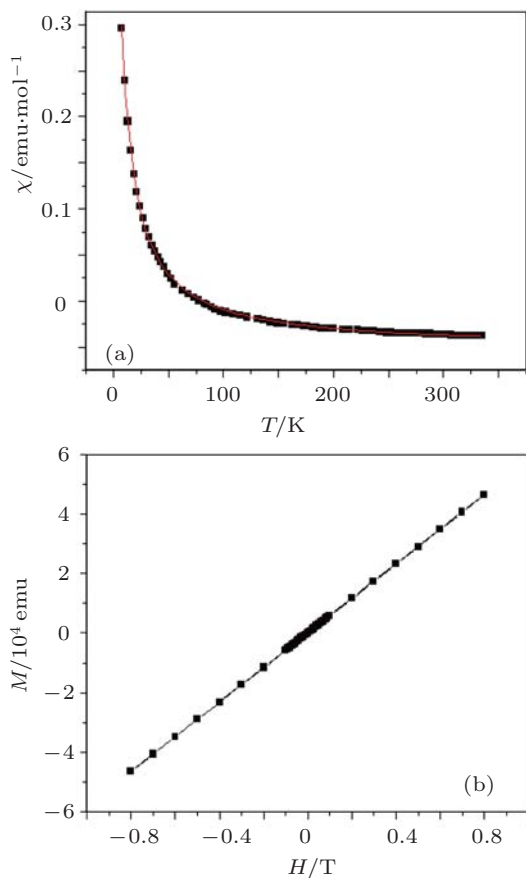


图 3 (BEDT-TTF)[FeBr₄] 晶体的 (a) 磁化率随温度的变化曲线和 (b) 磁化强度随磁场的变化曲线

测量结果表明磁化率和温度变化曲线基本符合 Curie-Weiss 规律, 这与 (BEDT-TTF)₃[CuCl₄](H₂O)^[9], (BEDT-TTF)₂[FeCl₄]^[10] 等类似, 用 Curie-Weiss 公式 $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$ 拟合曲线得到 $\chi_0 = 0.0012$, $C = 4.4392$, $\theta = -5.0427$. 从图 3 中可以看出, 磁化率曲线与拟合曲线十分

符合, 磁化率曲线的低温部分中没有发现反铁磁转变点, 至少说明 5 K 以上晶体中磁性离子之间没有反铁磁相互作用. 在磁化率曲线中也没有观察到相变. 每个分子的磁矩 $5.70 \mu_B$ 和高自旋态 Fe³⁺ 的 $5.92 \mu_B$ 接近, 说明晶体的磁性主要由磁性阴离子决定, BEDT-TTF⁺ 的贡献比较小. 在温度 5 K 时, 磁场从 0.8 T 扫描到 -0.8 T 再从 -0.8 T 扫描回 0.8 T, 测量磁化强度随磁场的变化, 在 0.1 T 到 -0.1 T 之间的采样点加密到每隔 0.01 T 一个点. 在误差允许的范围内, 从得到的 M-H 曲线中没有看到磁滞现象, 说明晶体中磁性离子之间不存在铁磁相互作用.

为了研究 (BEDT-TTF)[FeBr₄] 晶体中的磁相互作用, 取单个晶体 (长 5 mm, 宽 1 mm, 高 0.1 mm) 进行转角 EPR 测试, 观察三维磁结构对不同方向磁场的响应. 旋转轴与磁场位置的示意图如图 4(a) 所示, 让晶体沿着 ω 轴旋转, 从图 4(b) 中可以清楚地看到在较宽的 EPR 共振里又存在着比较尖锐的共振. 利用共振条件 $h\nu = g\mu_B B$ 可以得到宽共振和窄共振的 g 因子分别是 2.003 和 1.994. 可见宽共振的 g 因子和自由电子的 g 因子非常接近.

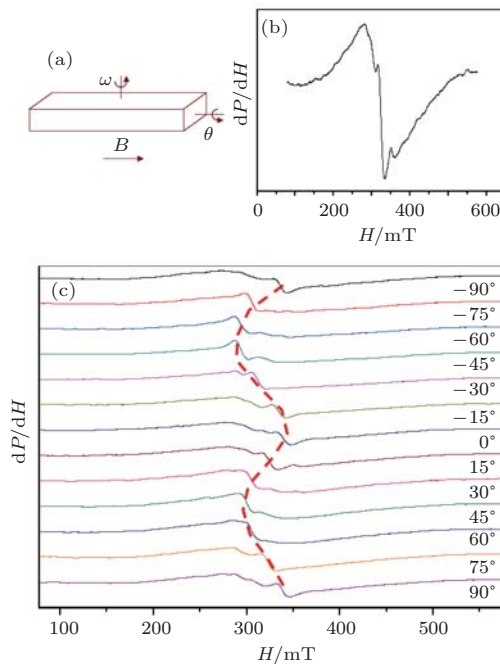


图 4 (a) EPR 实验中 (BEDT-TTF)[FeBr₄] 晶体旋转示意图; (b) 300 K 下 (BEDT-TTF)[FeBr₄] 晶体的 EPR 谱线; (c) 300 K 下不同角度 ω 时 (BEDT-TTF)[FeBr₄] 晶体的 EPR 谱线

在一个单晶中可能共存几个磁性物质, 比如某些电荷转移盐中的磁性阴离子和带有未成对电子的阳离子, 在某些情况下这些磁性物质的信

息能够从 EPR 信号中获得. 例如文献 [17] 在电荷转移盐 $(\text{TTF})_7[\text{FeCl}_4]_2$ 的 EPR 谱线中看到 TTF 的未成对电子和三价铁离子两种共振信号. 文献 [9] 在 $(\text{BEDT-TTF})_3[\text{CuCl}_4]\text{H}_2\text{O}$ 的 EPR 谱线中看到 BEDT-TTF 中的未成对电子和二价铜离子两种磁矩分别引起的共振峰. 所以在实验谱线中出现的宽窄两种共振极有可能分别来自于 BEDT-TTF 中的未成对电子和三价铁离子.

不同 ω 角时晶体的 EPR 谱线如图 4(c) 所示. 可以看出宽共振和窄共振随角度的变化规律不同, 其中宽共振位置基本不随角度变化, 而窄共振位置随角度的变化而出现周期性的移动, 如图 4(c) 虚线.

为了找到其中的规律, 计算并统计了每一条谱

线的 g 值和线宽. 用共振谷和共振峰分别对应的磁场的中间值来计算 g , 用共振谷和共振峰分别对应的磁场的差值作为线宽, 统计结果如图 5(a) 和 5(b) 所示. 可以看出 g 值随角度的变化而震荡, $\pm 45^\circ$ 时 g 取极大值, 其中 -45° 时 g 达到最大值 2.200; $0^\circ, \pm 90^\circ$ 时 g 取极小值, 其中 0° 时 g 达到最小值 1.906. 线宽在 -75° 和 30° 时有明显的跳动, 达到极大值. 晶体在旋转的时候, 铁离子的三维点阵相对于磁场也发生了旋转, 从 g 值的变化以 90° 为周期可知, 铁离子的三维点阵旋转 90° 后应该与原来的三维点阵基本重合. 经过对晶体结构的分析, 可以知道与 ω 轴垂直的晶体表面是 (100) 面, 这与四圆单晶测得的结果符合.

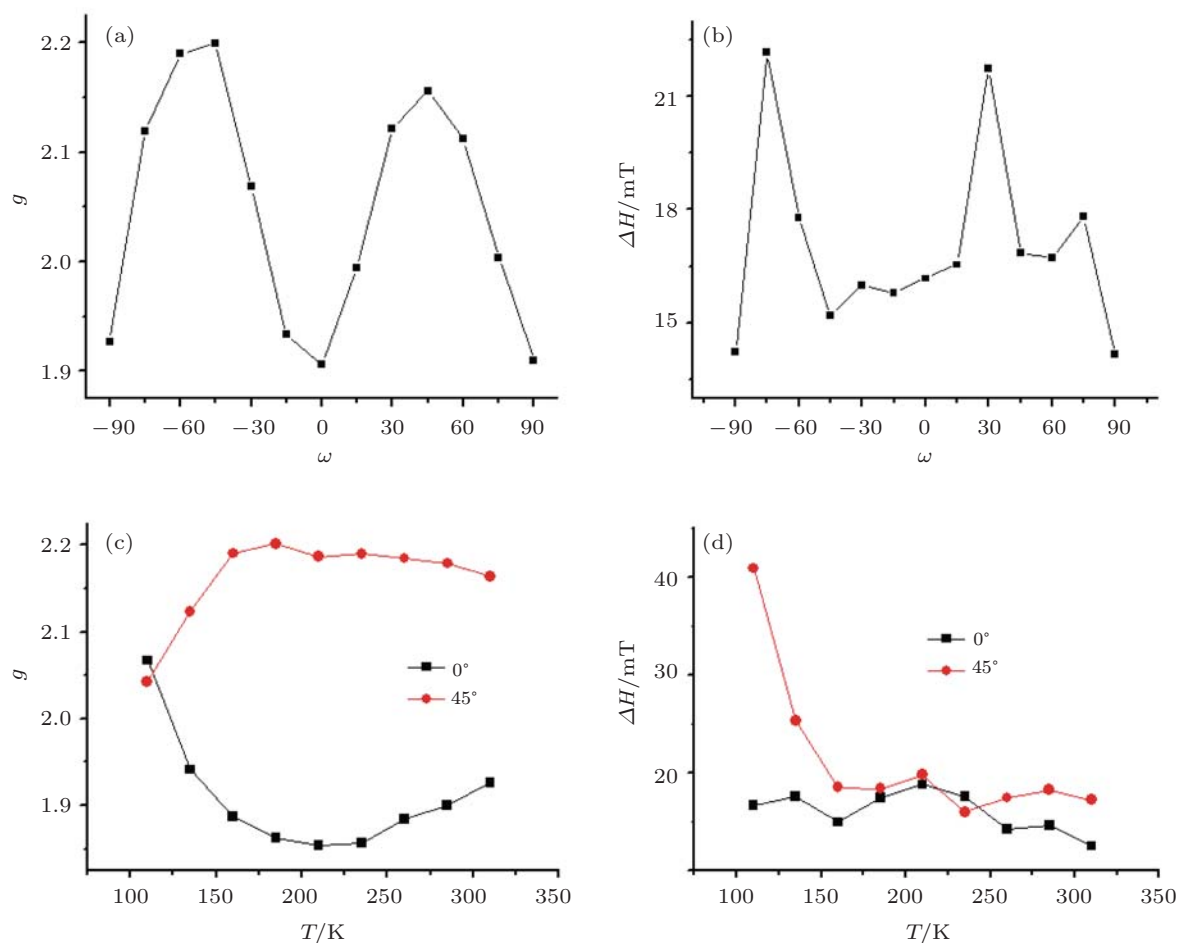


图 5 300 K 下 $(\text{BEDT-TTF})[\text{FeBr}_4]$ 晶体 EPR 谱的 (a) g 值和 (b) 线宽随角度 ω 的变化关系, ω 为 0° 和 45° 时 EPR 谱的 (c) g 值和 (d) 线宽随温度的变化关系

接下来观察磁共振随温度的变化关系, 选取 g 极大值的位置 45° 和 g 极小值 0° 的位置, 分别把温度从 310 K 降到 110 K, 每 25 K 做一条 EPR 谱

线, 计算每一条谱线的线宽和 g 因子, 统计结果如图 5(c) 和 5(d) 所示. 可以看出 ω 为 0° 时, g 因子先随温度降低而减少, 在 210 K 达到极小值 1.854 之

后,又随温度降低而增大,而 ω 为 45° 时, g 因子随温度的变化关系正好相反,随温度降低先增大再减小,在185 K达到极大值2.201.当温度接近110 K时,两个角度的 g 因子快速向 g 值2.050靠拢.不同角度的 g 因子差异是因为铁离子的三维点阵相对于磁场位置的变化使铁离子之间耦合强度改变,而这种差异在温度降低时迅速减少,这可能是因为降温过程中铁离子磁矩和BEDT-TTF中未成对电子磁矩之间的耦合作用在增强,从而铁离子之间的间接相互作用也在增强,使铁离子三维点阵相对磁场位置的变化造成铁离子之间耦合强度变化的影响减弱.

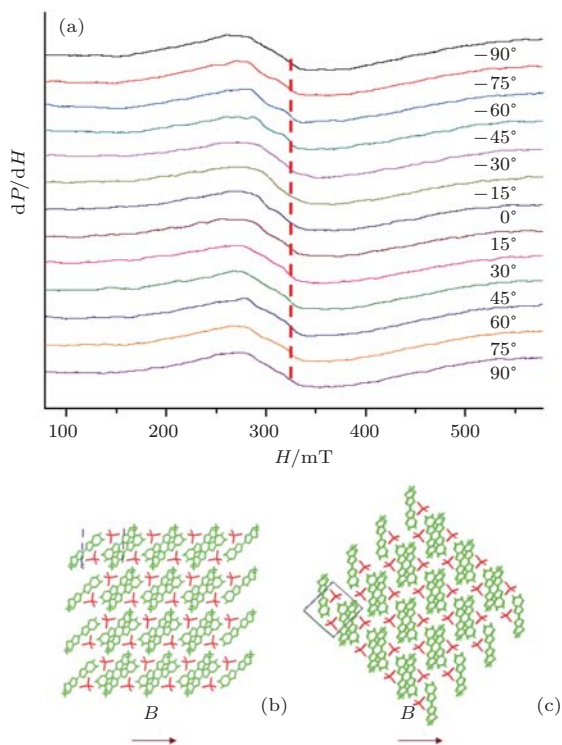


图6 (a) 300 K下不同角度 θ 时(BEDT-TTF)[FeBr₄]晶体的EPR谱线, ω 角为(b) 0° 和(c) 45° 时(BEDT-TTF)[FeBr₄]晶体(100)面的结构示意图

随着温度的降低,线宽有增大趋势,特别是角度在 45° 温度接近100 K时,线宽增大尤为明显.一般情况下,EPR线宽随温度降低而减小^[18].而在(BEDT-TTF)[FeBr₄]晶体中,线宽随温度降低反而增大,这也说明d电子自旋和 π 电子自旋的耦合作用在增强.

为了进一步了解磁场与三维磁性结构之间的相互作用,再让晶体绕 θ 轴旋转,测量晶体旋转到不同角度 θ 时的EPR谱线,如图6(a)所示,与晶体沿着 ω 角旋转不同,按 θ 角旋转的EPR谱线基本没有变化.

晶体沿着不同轴旋转,其共振信号随旋转角度的变化存在着巨大的差异.这说明在不同旋转方式下晶体的三维磁点阵相对于磁场位置的改变是不同的.晶体沿 ω 轴旋转过程中EPR信号位置的改变说明晶体中磁矩间的耦合强度发生了变化.沿着 ω 轴旋转时垂直于 ω 轴的(100)面从图6(b) 0° 旋转到图6(c) 45° ,可以明显地看出磁场方向上铁离子的最近间距由10.997 nm缩短到7.074 nm,当然这个距离仍不足以发生直接相互作用,但可能通过BEDT-TTF分子发生间接相互作用,增强磁性离子之间的耦合.当 ω 角转到 90° , (100)面与 0° 时的类似,于是 g 因子就以 90° 的周期随角度波动.而如果沿着 θ 角旋转,晶体的三维磁点阵相对于磁场没有发生变化,所以EPR共振谱线不随角度而改变.

5 结论

利用电化学结晶的方法制备了高质量的(BEDT-TTF)[FeBr₄]单晶,通过四圆单晶衍射确定了其晶体结构为三斜晶系.晶体的电阻率先随温度降低而急剧升高,然后在170 K下以 $0.029 \Omega \cdot \text{m/K}$ 的速度缓慢增加.在高温区,晶体电阻率与电子的热激发效率以及载流子受电离杂质散射强弱有关,而在低温区,价带电子无法获得足够的能量激发到导带,晶体的导电性只依赖体内杂质缺陷等的电离.磁场对导电性的影响有两个方面,分别是Lorentz力增加电子散射和晶体自旋极化降低电子散射,在高温区前者起着决定性作用,而在低温区两者共同影响材料的导电性.晶体的磁性主要由三价铁离子决定,晶体中三价铁离子之间不具有铁磁耦合或反铁磁耦合.电子EPR谱中同时发现 π 电子和d电子的共振信号,温度降低可使 π 电子和d电子的耦合作用增强,晶体沿着不同轴旋转,其共振信号随旋转角度的变化存在着巨大的差异.

- [1] Han W, Chang S Q, Dai Y D, Chen D, Huang Y J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2493 (in Chinese) [韩薇, 常树全, 戴耀东, 陈达, 黄彦君 2008 物理学报 **57** 2493]
- [2] Coronado E, Galan-Mascaros J R, Gimenez-Saiz C, Gomez-Garcia C J, Laukhin V N 1996 *Adv. Mater.* **8** 801
- [3] Sano K, Sasaki T, Yoneyama N, Kobayashi N 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 217003
- [4] Marsden I R, Allan M L, Friend R H, Kurmoo M, Kanazawa D, Day P, Bravic G, Chasseau D, Ducasse L, Hayes W 1994 *Phys. Rev. B* **50** 2118
- [5] Houzet M, Buzdin A, Bulaevskii L, Maley M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 227001
- [6] Coronado E, Galan-Mascaros J R, Gomez-Garcia C J, Laukhin V 2000 *Nature* **408** 447
- [7] Waerenborgh J C, Rabaça S, Almeida M, Lopes E B, Kobayashi A, Zhou B, Brooks J S 2010 *Phys. Rev. B* **81** 060413
- [8] Xin X G, Chen X, Zhou J J, Shi S Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 028201 (in Chinese) [忻晓桂, 陈香, 周晶晶, 施思齐 2011 物理学报 **60** 028201]
- [9] Day P, Kurmoo M, Mallaht T, Marsden I R, Friend R H, Pratt F L, Hayes W, Chasseau D, Gaultier J, Bravic G, Ducasse L 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 10722
- [10] Mallah T, Hollis C, Bott S 1990 *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 859
- [11] Kobayashi H, Tomita H, Naito T, Kobayashi A, Sakai F, Watanabe T, Cassoux P 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 368
- [12] Mansfield R 1956 *Proc. Phys. Soc. B* **69** 76
- [13] Olson R, Rodriguez S 1957 *Phys. Rev.* **108** 1212
- [14] Chambers R G 1952 *Proc. Phys. Soc. London. Sect. A* **65** 903
- [15] Matsushita M M, Kawakami H, Kawada Y, Sugawara T 2007 *Chem. Lett.* **36** 1
- [16] Yan Y G, Tang X F, Liu H J, Yin L L, Zhang Q J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3473 (in Chinese) [鄢永高, 唐新峰, 刘海君, 尹玲玲, 张清杰 2007 物理学报 **56** 3473]
- [17] Umeya M, Kawata S, Matsuzaka H, Kitagawa S, Nishikawa H, Kikuchi K, Ikemoto I 1998 *J. Mater. Chem.* **8** 295
- [18] Seehra M S, Gupta R P 1974 *Phys. Rev. B* **9** 197

Preparation and physical properties of (BEDT-TTF)[FeBr₄] crystal*

Wu Yong-Sheng Wang Bing[†]

(Hefei National Laboratory of Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 2 June 2011; revised manuscript received 25 June 2011)

Abstract

(BEDT-TTF)[FeBr₄] single crystal is grown with electrochemical crystallization method, and its crystal structure is determined by four-circle single crystal diffraction. From 300 K to 185 K, the crystal resistivity is related to the efficiency of electronic thermal excitation and the strength of the electron scattering by ionized impurities, while from 185 K to 10 K, the conductivity depends mainly on the ionization of the impurities and defects in crystal. Because of electron scattering increased by the effect of Lorentz force, the magnetic reluctance has positive value. The magnetism of the crystal is determined mainly by magnetic ferric ions, and neither ferromagnetic coupling nor antiferromagnetic coupling between the ferric ions in crystal is induced. The resonance signals of the π electrons and the d electrons are found in the electron paramagnetic resonance spectra, and the π -d coupling is enhanced as the temperature is decreased. When the crystal rotates along different axes, the resonance signal changed with the angle of rotation, is greatly different.

Keywords: (BEDT-TTF)[FeBr₄] crystal, conductivity, magnetic resonance

PACS: 61.66.Hq, 72.80.Le, 76.30.Fc

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10825415).

[†] E-mail: bwang@ustc.edu.cn