

КВАНТОВЫЕ И ПОЛУКЛАССИЧЕСКИЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОМ МЕТАЛЛЕ (BEDO-TTF)₂Cl_x(H₂O)_y

С. И. Песоцкий^{a,b,c*}, Р. Б. Любовский^{a,b}, П. Бем^{c†}, В. Биберахер^{c†}, К. Андрес^{c†},
М. В. Карцовник^{c,d}, А. Е. Ковалев^d, Т. Г. Тогонидзе^d, Й. А. А. Й. Перенбом^{e†},
Н. Д. Куц^a, Р. Н. Любовская^a, Е. И. Жилева^a

^a *Институт химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

^b *Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур
53-529 Вроцлав, Польша*

^c *Институт Вальтера Майсснера
D-85748 Гархинг, Германия*

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

^e *Лаборатория сильных магнитных полей, Католический университет
NL6525, ED Ниймеген, Нидерланды*

Поступила в редакцию 3 марта 1998 г.

Изучено поведение квантовых осцилляций (Шубникова–де Гааза и де Гааза–ван Альфена) и угловых осцилляций магнитосопротивления в органическом квазидвумерном металле (BO)₂Cl_x(H₂O)_y. Показано, что поверхность Ферми в нем представляет собой слабофрированный цилиндр с осью, перпендикулярной проводящей плоскости. Сечением цилиндра в этой плоскости является идеальный круг с радиусом $k_F \simeq 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$. Эффективная масса носителей, связанных с этим цилиндром, составляет $m^* = (1.65\text{--}2.0)m_0$ в проводящей плоскости, а температура Дингла $T_D = 3\text{--}4 \text{ К}$.

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединение (BO)₂Cl_x(H₂O)_y относится к классу квазидвумерных органических металлов. Основным строительным материалом в этом соединении, формирующим проводящие слои, является органическая молекула BO = (BEDO-TTF) [бис(этилендиокси)тетратиофулвален] — аналог хорошо известной молекулы ET, на основе которой синтезировано подавляющее большинство квазидвумерных органических металлов и сверхпроводников [1]. В отличие от молекулы ET в BO периферические атомы серы замещены на атомы кислорода. Поскольку перекрытие орбиталей именно атомов серы обеспечивает высокую проводимость в слое, образованном молекулами ET, можно ожидать существенного изменения проводящих свойств при переходе к металлам, синтезированным на основе BO.

*E-mail: pesot@icp.ac.ru

†P. Behm, W. Biberacher, K. Andres, Walther-Meissner-Institute, D-85748, Garching, Deutschland.

‡J. A. A. J. Perenboom, High Field Magnet Laboratory, Catholic University of Nijmegen, NL6525, ED Nijmegen, The Netherlands.

Первая информация о синтезе, структуре и свойствах металлического хлорида VO содержала химическую формулу этого соединения в виде простой соли, $(\text{VO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ [2]. Простая соль характеризуется соотношением 1 : 1 катиона VO к аниону $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$, которому соответствует перенос электрона с каждой молекулы VO на анион и наполовину заполненная металлическая зона. Это сообщение вызвало повышенный интерес, так как до сих пор не было известно органических металлов с наполовину заполненной зоной проводимости. Уже в следующей работе [3] было показано, что для хлорида VO более правильной является химическая формула в виде сложной соли $(\text{VO})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3$. В этом случае на анион переходит один электрон с каждой двух молекул VO , зона проводимости при этом заполнена на четверть. Сравнение теоретических расчетов электронной структуры хлорида VO и параметров квантовых осцилляций, впервые наблюдавшихся в этом соединении [3], подтверждают такую степень заполнения зоны. В [4] представлены данные по анализу состава и структуры, соответствующие формуле $(\text{VO})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3$, и приведены некоторые результаты исследования магнитосопротивления в этом комплексе, согласующиеся с предложенной формулой. Тем не менее химический состав хлорида VO продолжает оставаться предметом дискуссий. В [5] для него предлагается химическая формула в виде $(\text{VO})_2\text{Cl}_{1,28}(\text{H}_3\text{O})_{0,28}(\text{H}_2\text{O})_{2,44}$, при этом полностью сохраняется основной структурный мотив, предложенный в [3, 4]. Однако такое различие в описании химического состава не приводит к изменению степени заполнения зоны, так как избыток отрицательного заряда в анионе, связанного с хлором, по сравнению с формулой $(\text{VO})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3$ компенсируется положительным зарядом на H_3O .

В настоящей работе предлагается более подробное исследование квантовых осцилляций Шубникова–де Гааза и де Гааза–ван Альфена и полуклассических угловых осцилляций магнитосопротивления. Такие исследования позволяют получить детальное представление о размерах и форме поверхности Ферми в хлориде VO ; а также оценить параметры его электронной системы. При этом возможное влияние химического состава аниона на поведение осцилляций не обсуждается.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

При измерениях использовались монокристаллические образцы $(\text{VO})_2\text{Cl}_x(\text{H}_2\text{O})_y$, полученные в двух химических группах при различных условиях синтеза [4, 5]. Тем не менее идентичность образцов подтверждена рентгеноструктурным анализом. Образцы представляли собой пластины неправильной формы со средними размерами $1 \times 1 \times 0.1$ мм³. Плоскость образцов совпадала с кристаллографической плоскостью ab , в которой лежат хорошо проводящие слои. Чередуются эти слои вдоль короткого размера образцов, совпадающего с направлением c^* .

Измерения магнитосопротивления проводились стандартным четырехконтактным способом на переменном токе частотой 330 Гц. При этом измерительный ток I мог быть направлен как в плоскости ab , так и перпендикулярно ей. Магнитное поле создавалось либо сверхпроводящим соленоидом с максимальным полем 15 Тл, либо резистивным магнитом с полем, достигавшим 20 Тл, а минимальная температура составляла 0.45 К. Для измерений магнитосопротивления при различных ориентациях образца использовалась двухповоротная вставка, позволявшая поворачивать образец как по углу наклона, так и по азимутальному углу.

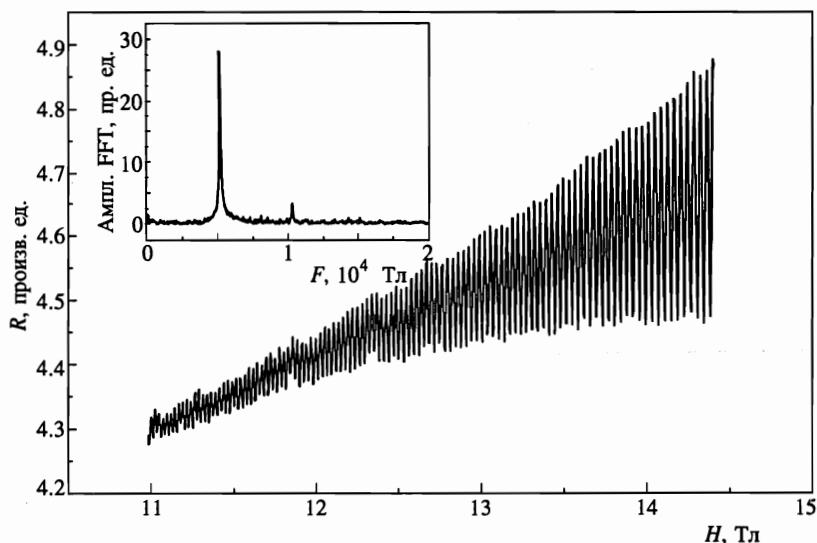


Рис. 1. Осцилляции Шубникова–де Гааза; $\theta = 0^\circ$, $T = 1.45$ К, $I \perp ab$. На вставке — зависимость амплитуды FFT этих осцилляций от частоты F квантовых осцилляций

Эффект де Гааза–ван Альфена изучался по зависимости вращающего момента от магнитного поля [6]. При этом максимальное магнитное поле составляло 14 Тл, а минимальная температура не превышала 0.48 К.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Средняя проводимость исследованных образцов при комнатной температуре в проводящей плоскости составляет величину $50 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для всех образцов характерен металлический ход зависимости сопротивления от температуры: при понижении температуры от комнатной до температуры жидкого гелия сопротивление уменьшается в среднем в несколько десятков раз.

На рис. 1 и 2 изображены квантовые осцилляции Шубникова–де Гааза и де Гааза–ван Альфена при направлении магнитного поля, почти перпендикулярном проводящей плоскости. При таком направлении поля существует единственная фундаментальная частота квантовых осцилляций $F_0 \simeq 4900$ Тл, (см. вставки к рис. 1 и 2). При существенных отклонениях поля от указанного направления становятся заметными биения фундаментальной частоты (см. рис. 3 и 4). Анализ квантовых осцилляций с использованием быстрого фурье-преобразования (fast Fourier transform — FFT) показывает сложный характер таких биений, являющихся результатом сложения трех осцилляций с близкими частотами (см. вставки к рис. 3 и 4), по крайней мере, при некоторых направлениях поля.

Угловая зависимость таких частот для осцилляций де Гааза–ван Альфена представлена на рис. 5. На нем для каждого направления поля разным частотам отвечают разные

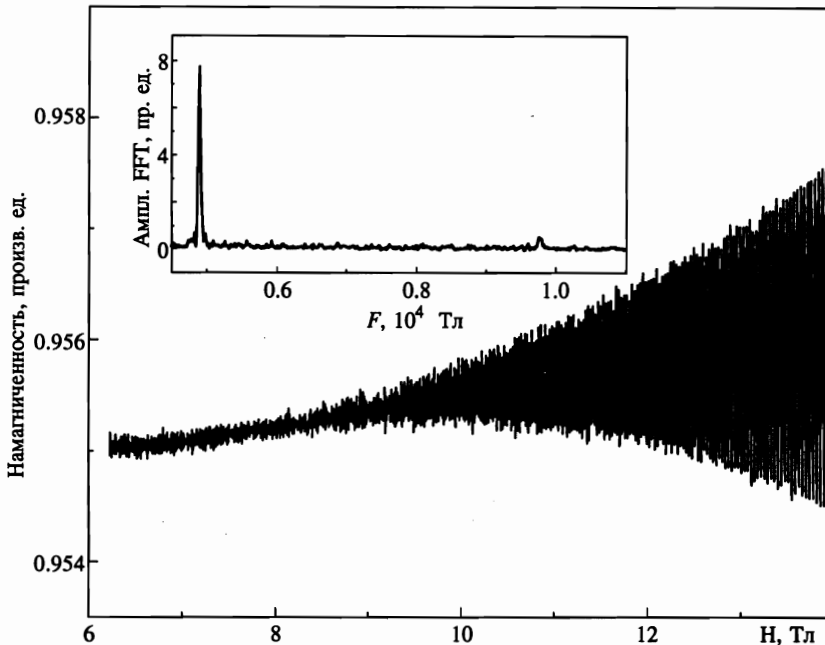


Рис. 2. Осцилляции де Гааза–ван Альфена; $\theta = 4.7^\circ$, $T = 0.5$ К. На вставке — FFT этих осцилляций

символы. Эта зависимость хорошо описывается соотношением

$$F(\theta) = \frac{4900}{\cos \theta} [\text{Тл}], \quad (1)$$

где θ — угол между направлением поля и нормалью к проводящей плоскости. При этом регистрация нескольких частот при каждом угле практически не влияет на указанную зависимость, так как разница между частотами никогда не превышает нескольких процентов и не выходит за рамки среднего разброса. Поэтому с хорошей точностью можно полагать соотношение (1) справедливым для фундаментальной частоты.

Рисунок 6 демонстрирует угловую зависимость амплитуды осцилляций де Гааза–ван Альфена. Как и в случае угловой зависимости частоты, амплитуды, соответствующие осцилляциям с различными частотами, обозначены разными символами. Несмотря на сложную зависимость амплитуды осцилляций с разными частотами от угла, очевидными выглядят общие нули амплитуды при $\theta = 0, \pm 41, \pm 57^\circ$. Ноль амплитуды при $\theta = 0^\circ$ не имеет физической природы и связан с методикой наблюдения осцилляций де Гааза–ван Альфена [6]. Нули амплитуды при $\theta = \pm 41^\circ$ и $\theta = \pm 57^\circ$ связаны, по всей видимости, с обращением в нуль при этих направлениях поля понижающего спинового множителя в формуле Лифшица–Косевича [7]:

$$R_s = \cos(p\pi g\mu/2) = 0, \quad (2)$$

где p — номер гармоники, g — g -фактор, $\mu = m^*/m_0$, m^* — эффективная масса и m_0 — масса свободного электрона.

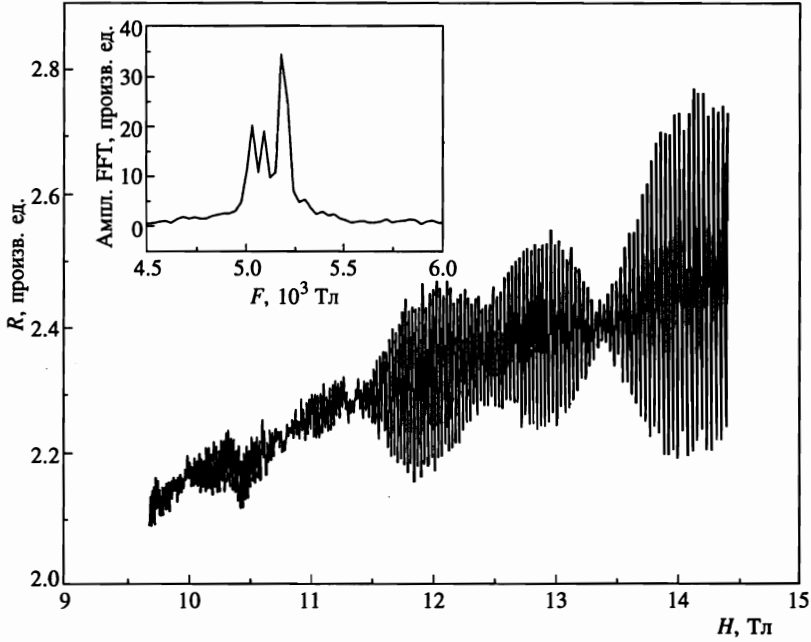


Рис. 3. Осцилляции Шубникова-де Гааза; $\theta = 23^\circ$, $T = 1.45$ К, $I \perp ab$.
На вставке — FFT этих осцилляций

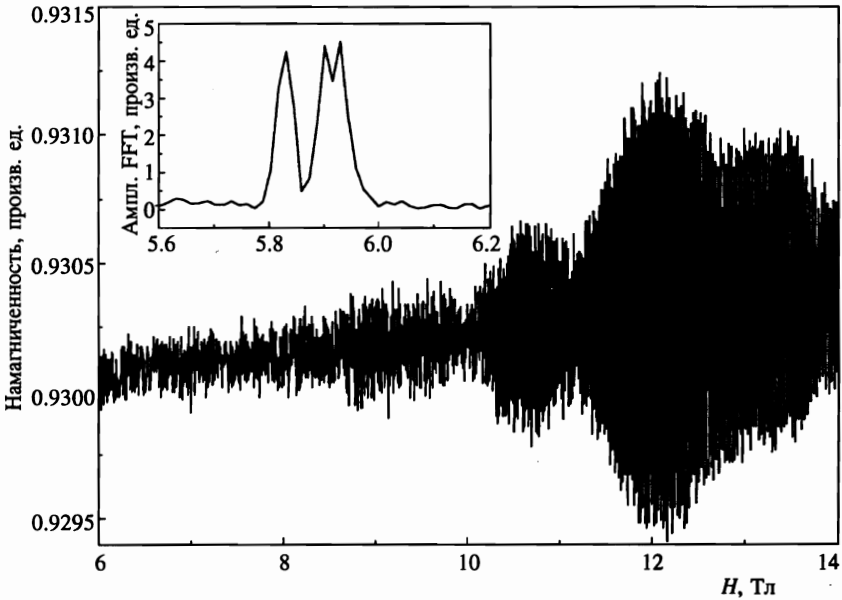


Рис. 4. Осцилляции де Гааза-ван Альфена; $\theta = 34.7^\circ$, $T = 0.5$ К. На вставке —
FFT этих осцилляций

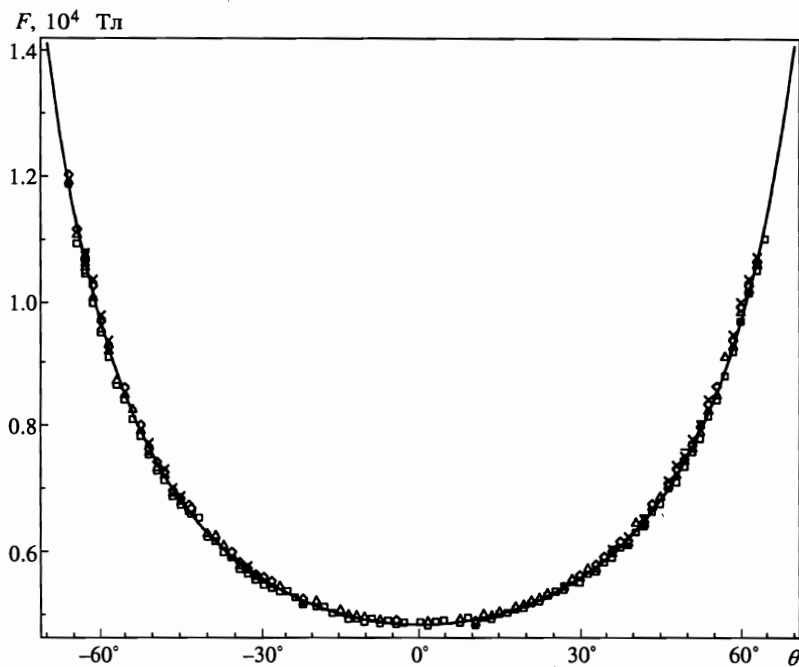


Рис. 5. Угловая зависимость частоты осцилляций де Гааза-ван Альфена; $T = 0.5$ К. Сплошная линия соответствует закону $F(\theta) = 4900 / \cos \theta$ [Тл]

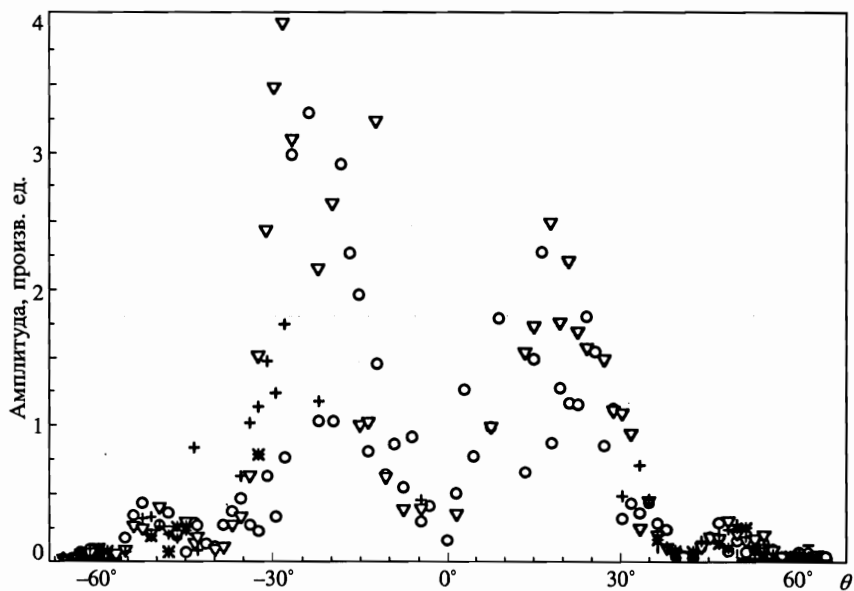


Рис. 6. Угловая зависимость амплитуды осцилляций де Гааза-ван Альфена; $T = 0.5$ К

Эффективная масса носителей оценивалась из температурных зависимостей амплитуды квантовых осцилляций. При этом понижающий температурный фактор брался в виде

$$R_t = \frac{\alpha \mu T / H}{\text{sh}(\alpha \mu T / H)},$$

где $\alpha = 2\pi^2 k_B m_0 / e \hbar = 14.7$ [Тл/К], T — температура, H — магнитное поле. Определенная таким способом величина массы в проводящей плоскости для нескольких образцов имеет значительный разброс и заключена в интервале $m^* = (1.65-2.0)m_0$.

Величина температуры Дингла определялась из полевых зависимостей амплитуды квантовых осцилляций с использованием дингловского понижающего множителя в виде

$$R_D = \exp(-\alpha \mu T_D / H).$$

Для всех измеренных образцов температура Дингла лежит в интервале $T_D = 3-4$ К.

Рисунок 7 показывает угловую зависимость магнитосопротивления в постоянном поле 14.3 Тл. Максимумы хорошо выраженных угловых осцилляций периодичны по $\text{tg } \theta$. Период таких осцилляций в зависимости от азимутального угла φ , лежащего в проводящей плоскости, представлен на рис. 8 в полярных координатах. Видно, что период практически не зависит от азимутального угла и составляет величину $\Delta \approx 0.5$.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры кристаллической структуры хлорида ВО впервые приведены в [2] и подтверждены в [4, 5]. На их основе проведен расчет зонной структуры в этом материале, согласующийся с предварительными результатами наблюдения квантовых осцилляций [3]. Согласно этому расчету, поверхность Ферми (рис. 9) в $(\text{VO})_2\text{Cl}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ является цилиндром с осью вдоль направления c^* . Сечение такого цилиндра плоскостью ab , совпадающей с плоскостью наилучшей проводимости, представляет собой идеальный круг с площадью, составляющей приблизительно 50% площади соответствующего сечения зоны Бриллюэна.

Для всех изученных в данной работе кристаллов хлорида ВО частота квантовых осцилляций равняется $F_0 \approx 4900$ Тл при направлении поля $H \perp ab$, что отвечает 50% площади сечения первой зоны Бриллюэна и хорошо совпадает с теоретическими расчетами. Угловая зависимость частоты этих квантовых осцилляций хорошо описывается соотношением (1) и соответствует цилиндрической поверхности Ферми с осью вдоль c^* .

Угловые осцилляции магнитосопротивления с максимумами, периодичными по $\text{tg } \theta$ (рис. 7), также связаны с движением носителей по цилиндрической поверхности Ферми, при этом цилиндр должен быть слабо гофрированным вдоль своей оси [8, 9]. Независимость периода осцилляций магнитосопротивления от азимутального угла, наблюдаемая для кристаллов хлорида ВО (рис. 8), позволяет представить сечение цилиндра в плоскости ab как идеальный круг. В этом случае фермиевский импульс k_F связан с периодом Δ угловых осцилляций магнитосопротивления простым соотношением [8]

$$\Delta = \pi / k_F d,$$

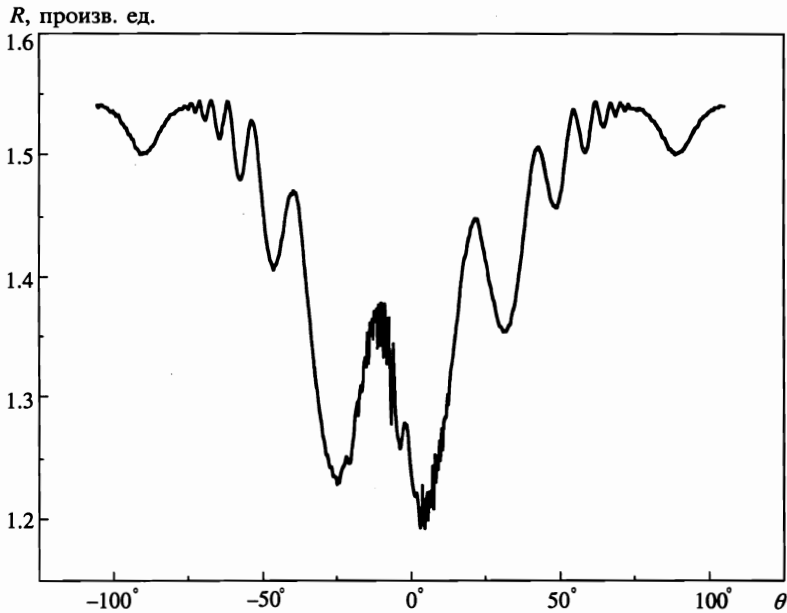


Рис. 7. Угловая зависимость магнитосопротивления; $T = 0.5$ К, $H = 14.3$ Тл, $I \perp ab$

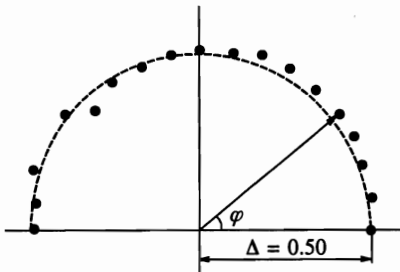


Рис. 8. Зависимость периода угловых осцилляций магнитосопротивления от азимутального угла φ в полярных координатах

где d — расстояние между проводящими плоскостями. Оценка площади сечения, $S = \pi k_F^2 \simeq 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, дает величину, хорошо совпадающую с теоретическим расчетом и данными по квантовым осцилляциям. Таким образом, квантовые и полуклассические осцилляции в органическом металле $(\text{VO})_2\text{Cl}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ соответствуют поверхности Ферми в форме слабо гофрированного цилиндра с сечением в плоскости ab в виде идеального круга радиуса $\simeq 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$.

Слабая гофрировка цилиндрического листа поверхности Ферми должна приводить к существованию нескольких близких экстремальных сечений (в случае простой гофрировки их должно быть два), и это может проявляться в биениях фундаментальной частоты. В изученном соединении биения наблюдаются при направлениях поля, не совпадающих с $H \parallel c^*$ (рис. 3 и 4). Однако эти биения имеют сложный вид, являясь результатом сложения более чем двух осцилляций с различными частотами. Можно предположить существование сложной гофрировки с несколькими различными экстремальными сечениями. Но в этом случае трудно ожидать хорошо выраженных угловых

мальными сечениями. Но в этом случае трудно ожидать хорошо выраженных угловых осцилляций магнитосопротивления, наблюдаемых в исследованных кристаллах. Кроме того, необъяснимым остается факт отсутствия каких-либо биений при направлении поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$.

Биения могут быть связаны с кристаллическими несовершенствами образцов, такими как двойники, сродки и т.д. Однако такое объяснение исключается прямым рентгеновским анализом исследованных образцов, подтвердившим, что они являются достаточно качественными монокристаллами.

Искажения формы квантовых осцилляций (в том числе и в виде биений) могут возникать вследствие магнитного взаимодействия [7]. Но оно существенно только в том случае, если абсолютная амплитуда осцилляций магнитного момента $\mu_B M$ сравнима с периодом осцилляций H^2/F . В изученных образцах

$$\mu_B M \approx 2.5 \text{ Гс} \ll 200 \text{ Гс} \approx H^2/F,$$

где $\mu_B M \approx 2.5 \text{ Гс}$ — максимальная достигнутая в эксперименте величина абсолютной амплитуды в поле 10 Тл, т.е. магнитным взаимодействием можно пренебречь.

И, наконец, еще одна возможная причина биений. В [5] расчетная поверхность Ферми несколько отлична от формы, представленной на рис. 9. Цилиндрический лист не касается, а пересекает границу зоны Бриллюэна вблизи точки X , образуя в этом месте очень малые карманы. Это может приводить к сосуществованию малой орбиты и основной орбиты, соответствующей фундаментальной частоте. В этом случае можно ожидать появления комбинационных частот, в том числе и близких к фундаментальной. Последняя версия представляется наиболее правдоподобной, но очевидно, что она в настоящий момент весьма уязвима и требует более веских подтверждений и дополнительных исследований.

Условие (2) появления «спиновых нулей» при $\theta \approx \pm 41$ и $\pm 57^\circ$ выполняется для первой гармоники в предположении, что эффективная масса и угол склонения связаны соотношением, характерным для цилиндрической поверхности Ферми: $\mu(\theta) = \mu(0)/\cos \theta$.

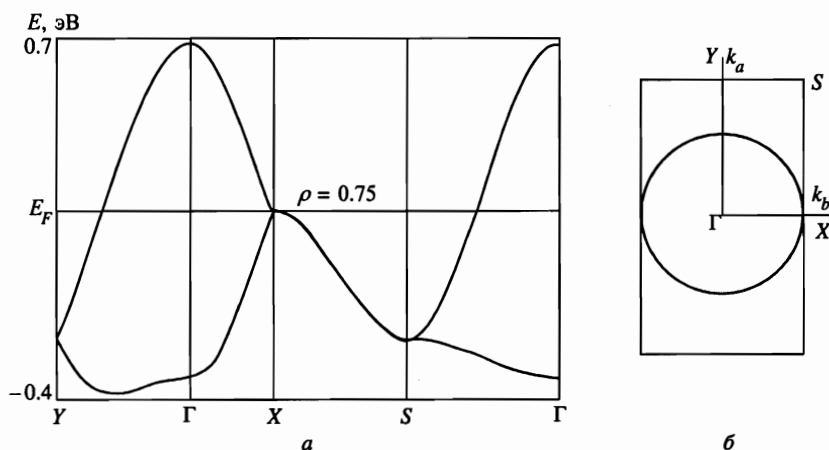


Рис. 9. Энергетическая зонная структура (а) и поверхность Ферми (б) в органическом металле $(\text{VO})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3$ [3]

При этом расщепляющий множитель оказывается равным $S_g = g\mu(0)/2 \approx 1.85$. Если принять во внимание разброс в оценке эффективной массы, полученной из температурных зависимостей амплитуды квантовых осцилляций, $m = (1.65-2.0)m_0$, то величина g -фактора составит $g = 1.85-2.23$. В g -фактор, определенный таким образом, входят обычно поправки, вызванные многочастичными взаимодействиями, делающими его отличным от g -фактора для свободных электронов, $g_0 = 2$ [7]. Близость же величин g и g_0 является аргументом в пользу слабости таких взаимодействий. В исследованных образцах любые предположения о влиянии многочастичных взаимодействий представляются некорректными из-за слишком большой погрешности в определении g -фактора, вызванной разбросом величины эффективной массы. Уточнение последней требует более детальных экспериментов.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано поведение магнитного момента и магнитосопротивления группы образцов органического металла $(\text{VO})_2\text{Cl}_x(\text{H}_2\text{O})_y$. Наблюдались квантовые осцилляции Шубникова-де Гааза, де Гааза-ван Альфена и полуклассические угловые осцилляции магнитосопротивления. Анализ их позволяет представить поверхность Ферми в указанном соединении в виде цилиндра, слабо гофрированного вдоль своей оси и имеющего в сечении, перпендикулярном оси, идеальный круг радиуса $k_F \approx 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$. Полученные результаты согласуются с теоретическими расчетами. Обнаружены сложные биения фундаментальной частоты квантовых осцилляций, природа которых не ясна до настоящего момента.

Авторы признательны Л. П. Розенберг за рентгеноструктурные данные и Э. Б. Ягубскому и Р. П. Шибяевой за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-02-18957 и № 96-02-17475), Государственной научной программы «Статистическая физика», гранта 1/70 206 Фольксваген Штифтунг, гранта NWO и гранта INTAS-93 2400 EXT.

Литература

1. J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Karlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. A. Kini, and M. H. Whangbo, *Organic Superconductors: Synthesis, Structure and Theory*, Prentic Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1992).
2. D. Schweitzer, S. Kahlich, I. Heiman, S. E. Lan, B. Nuber, H. J. Keller, K. Winzer, and H. W. Helberg, *Synth. Metals* **56**, 2827 (1993).
3. T. Mori, S. Oshima, H. Okuno, K. Kato, H. Mori, and S. Tanaka, *Phys. Rev. B* **51**, 11110 (1995).
4. E. I. Zhilyaeva, S. A. Torunova, R. N. Lyubovskaya, S. V. Konovalikhin, O. A. Dyachenko, R. B. Lyubovskii, and S. I. Pesotskii, *Synth. Metals* **83**, 7 (1996).
5. R. P. Shibaeva, S. S. Khasanov, B. Zh. Narymbetov, L. V. Zorina, L. P. Rozenberg, A. V. Bazhenov, N. D. Kushch, E. B. Yagubskii, C. Rovira, and E. Canadell, submitted to *J. Mat. Chem.*
6. P. Christ, W. Biberacher, H. Muller, and K. Andres, *Sol. St. Comm.* **91**, 451 (1994).
7. Д. Шенберг, *Магнитные осцилляции в металлах*, Мир, Москва (1986).
8. Y. K. Yamaji, *J. Phys. Soc. Jap.* **58**, 1520 (1989).
9. M. V. Kartsovnik, V. N. Laukhin, S. I. Pesotskii, I. F. Schegolev, and V. M. Yakovenko, *J. de Phys. I* **2**, 89 (1992).