

М.В. Карцовник, В.Н. Лаухин, С.И. Песоцкий. О с ц и л л я ц и и Ш у б н и к о в а — д е Г а а з а в о р г а н и ч е с к и х м е т а л л а х . Ш и р о к о е внимание к органическим металлам было привлечено в связи с открытием в 1980 г. органической сверхпроводимости [1]. Последовавшие за этим многочисленные работы по изучению свойств этого класса соединений привели к обнаружению целого ряда особенностей, отличающих их от большинства традиционных металлов. До сих пор, в частности, остается не вполне ясным вопрос относительно самого механизма сверхпроводимости в этих материалах. Для выяснения природы особенностей как нормального, так и сверхпроводящего состояний органических металлов весьма существенным представляется знание их электронной структуры. Значительным успехом в этом направлении явилось обнаружение в ряде квазидвумерных металлов на основе бис(этилендитио)тетрааифульвалена (сокращенно ЕТ) осцилляции Шубникова — де Гааза (ОШдГ), открывшее возможность экспериментального изучения поверхности Ферми (ПФ) этих веществ.

Впервые ОШдГ наблюдались в сверхпроводнике β -(ЕТ)₂IBr₂ [2]. Подробное исследование высококачественных образцов этого соединения выявило ОШдГ с двумя характерными, сильно различающимися частотами [3].

Первый тип — "быстрые" осцилляции — наблюдались в широком интервале углов φ между направлением магнитного поля H и нормалью c^* к высокопроводящей плоскости a,b кристаллов: $\pm(50-60)^\circ$. При $H \parallel c^*$ их частота, $F \approx 3900$ Тл, соответствует экстремальным замкнутым сечениям ПФ $S_e \approx 3,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, что составляет $\approx 55\%$ площади зоны Бриллюэна. Цикло-

тронная масса, определенная из температурной зависимости амплитуды осцилляции, оказывается довольно большой и составляет $\approx 4,5m_0$. От направления магнитного поля амплитуда осцилляции зависит довольно сложным образом. Однако зависимость их частоты от угла φ оказывается вполне гладкой и хорошо укладывается в закон $F \sim 1/\cos \varphi$. Этот результат показывает, что основным мотивом ПФ данного соединения является, по крайней мере, не сильно гофрированный цилиндр с осью вдоль \mathbf{c}^* . Степень гофрировки можно оценить из частоты биений осцилляции, особенно отчетливо выраженных при малых φ . Эта частота (≈ 30 Тл) примерно в 100 раз меньше основной. Следовательно, при движении вдоль \mathbf{c}^* фермиевский импульс в плоскости изменяется на $\sim 1\%$.

Второй тип ОШдГ — "медленные" — хорошо заметны при малых φ . Вблизи направления $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}^*$ их частота ($F_S \approx 50$ Тл) соответствует площади экстремального сечения ПФ $\sim 0,6\%$ поперечного сечения зоны Бриллюэна; циклотронная масса — $0,5m_0$. Происхождение "медленных" осцилляции пока не совсем ясно. Угловая зависимость частоты [4] указывает на то, что эти небольшие участки ПФ представляют собой либо шейки между основными цилиндрами, либо эллипсоидальные карманы, сплюснутые в направлении \mathbf{c}^* . При увеличении угла φ амплитуда осцилляции растет, но еще быстрее растет амплитуда "быстрых" осцилляции, а также классическая часть магнитосопротивления. Поэтому при больших углах наблюдать "медленные" осцилляции затруднительно.

Таким образом, исходя из результатов наблюдения ОШдГ в β - $(\text{ET})_2\text{I}Br_2$, можно сделать следующие выводы о свойствах ПФ этого соединения [5].

1. Основным мотивом ПФ является цилиндр с осью вдоль \mathbf{c}^* (е. перпендикулярной высокопроводящей плоскости a, b , в которой формируются слои молекул ET). Оценка степени гофрированности в приближении изотропной в плоскости ПФ дает $\Delta k_F/k_F \approx 10^{-2}$.

2. Кроме циклотронной массы, приведенной выше, анализ ОШдГ позволяет сделать оценку некоторых других параметров электронной системы. Так, энергия Ферми, оцененная в приближении квадратичного закона дисперсии в плоскости составляет $\epsilon_F \approx \hbar e H_n n / m^* c \approx 80$ мэВ, поперечный интеграл переноса $2t_c \sim 1$ мэВ, плотность состояний $N(\epsilon_F) \approx 2c^* m^* / (2\pi\hbar)^2 \approx 9,6 \cdot 10^{33}$ (эрг·см) $^{-1}$, концентрация носителей $n \approx 2Sc^* / (2\pi)^3 \approx 1,3 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$, средняя скорость в плоскости a, b $\bar{v}_F \approx 0,8 \cdot 10^7$ см/с.

3. Помимо основного слабогофрированного цилиндра, ПФ содержит, по-видимому другие, небольшие участки в виде шеек либо карманов, сплюснутых вдоль \mathbf{c}^* .

Представляет интерес сравнение данных, полученных для β - $(\text{ET})_2\text{I}Br_2$ и для других представителей изоструктурного семейства β - $(\text{ET})_2\text{X}$, где $\text{X} = \text{I}_3$, AuI_2 или I_2Br . Комплекс β - $(\text{ET})_2\text{I}_3$ может существовать при низких температурах в двух модификациях: β_L с $T_c \approx 1,5$ К и β_H с $T_c \approx 8$ К [6]. Единственное различие в кристаллических структурах заключается в присутствии в β_L - и отсутствии в β_H -фазе слабой несоизмеримой сверхструктуры, связанной с раз-

упорядочением в ориентации концевых этиленовых групп в молекулах ET [7,8].

В фазе β_H ОШдГ наблюдались группой Жерома [9], и их параметры практически совпали с параметрами "быстрых" осцилляции в β -(ET) $_2$ I Br_2 . Нами было исследовано магнетосопротивление фазы β_L [10]. "Быстрых" ОШдГ обнаружено не было, что объясняется, по-видимому, дополнительным рассеянием, связанным с наличием в данной модификации слабого беспорядка из-за несоизмеримой сверхструктуры. Однако "медленные" осцилляции были обнаружены, и оказалось, что они заметно отличаются от тех, что наблюдались в β -(ET) $_2$ I Br_2 . Помимо того, что их частота примерно вдвое больше (здесь при $H \parallel c^*$ $F \approx 100$ Тл), оказалось, что они имеют совсем другую зависимость от направления магнитного поля. Если в комплексе с I Br_2 частота с отклонением от нормали к проводящей плоскости быстро падает, то в данном соединении она увеличивается; амплитуда, напротив, при этом уменьшается. Предполагая, что слабый беспорядок, вызванный концевыми этиленовыми группами, не влияет на вид ПФ, можно заключить, что в формирование определенных участков ПФ β -фазы существенный вклад вносит конкретный вид аниона, хотя ранее предполагалось, что анионы не участвуют в формировании зоны проводимости этих соединений, во всяком случае, в расчетах зонной структуры [11] учитывался лишь катионный слой.

Практически одновременно с обнаружением ОШдГ в β -(ET) $_2$ I Br_2 подобный эффект наблюдался в другом органическом сверхпроводнике κ -(ET) $_2$ Cu(NCS) $_2$ [12]. Этот комплекс обладает одним из самых высоких среди известных органических сверхпроводников значением критической температуры $T_c \approx 10,5$ К [13]. Частота ОШдГ в поле, перпендикулярном высокопроводящей плоскости ($F \approx 610$ Тл), соответствует экстремальному сечению ПФ, составляющему $\sim 18\%$ от сечения зоны Бриллюэна. Угловая зависимость частоты осцилляции идеально описывается законом $F \sim 1/\cos \varphi$ [14]. Эти результаты хорошо согласуются с зонными расчетами [12]. Согласно этим расчетам ПФ состоит из двух открытых листов и цилиндра с осью, перпендикулярной молекулярным слоям. При этом имеются точки, где открытые поверхности приближаются вплотную к цилиндру. Недавно в полях $H > 20$ Тл наблюдались гармоники с частотами, соответствующими магнитопробойным орбитам, согласующимся с указанной картиной ПФ [15].

Интересные свойства в магнитном поле демонстрируют представители нового семейства слоистых проводников (ET) $_2$ M Hg (SCN) $_4$ с массивным анионным слоем, в который входят одновалентные катионы $M^+ = K^+, Rb^+, Tl^+$ или NH_4^+ . Особенность этих соединений состоит в том, что согласно зонным расчетам [16] их ПФ должна содержать, помимо типичного для квазидвумерных металлов цилиндра, еще пару слабофрированных открытых листов, характерных, скорее, для квазиодномерных систем. Имеющиеся экспериментальные данные [17—20] свидетельствуют о фазовом переходе антиферромагнитного характера при $T \approx 10$ К в солях с K, Rb и Tl, приводящем к частичной диэлек-

тризации и связанном, вероятно, с неустойчивостью квазиодномерной подсистемы по отношению к образованию волны спиновой плотности. Наложение магнитного поля перпендикулярно высокопроводящим слоям приводит к гигантскому магнетосопротивлению, указывая на усиление тенденции к диэлектризации [18, 20]. Однако эта диэлектризация оказывается не полной: в полях 10 Тл происходит насыщение полевой зависимости сопротивления и становятся отчетливо видны осцилляции ШдГ [20,21]. Их частота хорошо коррелирует с площадью цилиндра, получающегося в расчетах [16]. При этом плоские листы ПФ уже скорее всего закрыты диэлектрической щелью. Таким образом, в данном случае, мы, по-видимому, имеем дело с сосуществованием в кристалле одновременно металлического и полупроводникового состояний.

Интересной особенностью ОШдГ в солях $(\text{ET})_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ с $\text{M} = \text{Tl, K}$ является заметный ангармонизм в поле, направленном вблизи нормали к молекулярным слоям. В [21] этот эффект приписывается влиянию спинового расщепления. Однако, на наш взгляд, это довольно сомнительно, так как находимся далеко от квантового предела: $\epsilon_F/\hbar\omega_c \sim 10^2$. В спектре ОШдГ кроме основной частоты, 670 Тл, наблюдается удвоенная, 1340 Тл, с аномально высокой амплитудой, превышающей иногда амплитуду основной; более высоких гармоник обнаружено не было. Вопрос о причинах такого поведения находится в стадии исследования. Возможно, оно связано с эффектами типа магнитного пробоя.

В отличие от обсуждавшихся вышеслоистых металлов на основе ET, хлорид тетраселенотетрацена $(\text{TSeT})_2\text{Cl}$ имеет структуру одномерного типа [22]. Стопки молекул TSeT выстраиваются в направлении оси \mathbf{c} и разделяются между собой анионами Cl^- ; максимальная проводимость наблюдается в направлении \mathbf{c} . Известно, что для подобных систем характерна неустойчивость пайерлсовского типа с переходом металл — диэлектрик. Однако в данном соединении наличие заметного межстопочного взаимодействия и характер температурной зависимости дают основание предполагать, что ниже фазового перехода реализуется не диэлектрическое, а полуметаллическое состояние [23]. Это предположение подтверждается наблюдением ОШдГ при низких температурах в полях выше 4 Тл [24]. Наиболее отчетливо ОШдГ проявляются при $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$. При $H = 15$ Тл и $T = 15$ К их амплитуда составляет $\approx 10\%$ от сопротивления образца. Частота осцилляции при таком направлении поля ($F \approx 16$ Тл) соответствует экстремальным сечениям ПФ $S_e \approx 1,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, что составляет $\approx 1\%$ от площади сечения зоны Бриллюэна. С уменьшением угла между направлением поля и осью \mathbf{c} амплитуда осцилляции падает, а частота растет. Такое поведение позволяет представить ПФ в виде небольших дисков, сжатых вдоль \mathbf{c} .

Аппроксимируя форму карманов ПФ эллипсоидом вращения с полуосями $k_{F\perp}$ и $k_{F\parallel}$ соответственно поперек и вдоль стопок TSeT и учитывая данные по анизотропии сопротивления [25], можно (в приближении изотропного времени релаксации) оценить значения $k_{F\perp} \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ и $k_{F\parallel} \approx 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Используя эти значения для оценки объема наблюдаемых карманов, получим величину концентраций носителей $n \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что на 3—4 порядка меньше

предполагаемой концентрации в высокотемпературном, металлическом состоянии $(TSeT)_2Cl$. Оценка концентрации носителей из величины проводимости, с учетом полученных из анализа осцилляции циклотронной массы $m^* \approx 0,25m_0$ и температуры Дингла $T_D \approx 1$ К, дает также величину $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Отсюда можно сделать вывод, что ПФ $(TSeT)_2Cl$ полностью определяется карманами, обнаруженными по ОШдГ.

Стоит отметить, что осцилляция в поле ≈ 15 Тл соответствует квантовому номеру $n = 1$, т.е. мы вплотную приближаемся к квантовому пределу. Представляет интерес исследовать поведение этого соединения в более высоких полях.

В заключение подчеркнем, что обнаружение ОШдГ сыграло значительную роль в развитии физики органических металлов и сверхпроводников. Во-первых, открыто и быстро развивается новое направление — фермиология органических проводников. К настоящему времени для ряда материалов получена достоверная информация о виде ПФ и сделана оценка целой серии важнейших параметров электронной системы, таких, как концентрация носителей, энергия Ферми, плотность состояний, циклотронная масса и др. Во-вторых, было преодолено скептическое отношение к органическим металлам как к грязным, немодельным объектам. Напротив, высокое совершенство кристаллов некоторых слоистых органических металлов позволило наблюдать в них новый гальваномагнитный эффект, открывающий новые экспериментальные возможности для фермиологии квазидвумерных систем, сильные угловые осцилляции магнетосопротивления [4,26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Jerome D., Schultz A.J.// Adv. Phys. 1982. V. 31. P. 299.
2. Карцовник М.В., Лаухин В.Н., Нижанковский В.И., Игнатьев А.А.// Письма ЖЭТФ. 1988. Т. 47. С. 302.
3. Карцовник М.В., Лаухин В.Н., Кононович П.А., Щеголев И.Ф.// Письма ЖЭТФ. 1988. Т. 48. С. 498.
4. Kartsevnik M.V., Laukhin V.N., Pesotskii S.I., Schegolev I.F., Yakovenko V.M.//J. de Phys. 1, France. 1991. T. 2. P. 89.
5. Карцовник М.В., Кононович П.А., Лаухин В.Н., Песоцкий С.И., Щеголев И.Ф.// ЖЭТФ. 1990. Т. 97. С. 1305.
6. Лаухин В.Н., Костюченко Е.Э., Сушко Ю.В., Щеголев И.Ф., Ягубский Э.Б.// Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 41. С. 68.
7. Emge T.J., Leung P.C.W., Beno M.A., Schultz A.J., Wang H.H., Sowa L.M., Williams J.M.// Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 6780.
8. Schultz A.J., Beno M.A., Wang H.H., Williams J.M.// Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 7823.
9. Kang W., Montambaux G., Cooper J.R., Jerome D., Batail P. Lenoir G.// Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 2559.
10. Карцовник М.В., Кононович П.А., Лаухин В.Н., Песоцкий С.И., Щеголев И.Ф.// Письма ЖЭТФ. 1989. Т. 49. С. 453.
- [11] Williams J.M., Wang H.H., Emge T.J., Geiser V., Beno M.A., Leung P.C. W., Carlson K.D., Thorn R.J., Schultz A.J.// Prog. Inorg. Chem. 1987. V. 35. P. 51.
12. Oshima K., Mori T., Inokuchi H., Urayama H., Yamochi H., Saito G.// Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 938.
13. Urayama H., Yamochi H., Saito G., Nozawa K., Sugano T., Kinoshita M., Sato S., Oshima K., Kawamoto A., Tanaka J.// Chem. Lett. 1988. P. 55.

14. Карцовник М.В., Кононович Л.А., Лаухин В.Н., Любовская Р.Б., Песоцкий С.И.//ЖЭТФ. 1990. Т. 98. С. 708.
15. Heidman C.-P., Muller H., Biberacher W., Neumaier K, Probst Ch., Andres K.// Synth.Met. 1991. V. 41—43. P. 2029.
16. Mori H., Tanaka S., Oshima K., Saito G., Mori T., Maruyama Y., Inokuchi H.// Sol. State Commun. 1990. V. 74. P. 1261.
17. Sasaki T., Sato H., Toyota N.// Synth.Met. 1991. V. 41. P. 2211.
18. Sasaki T., Toyota N., Tokumoto M., Kinoshita N., Anzai H.// Sol.State Commun. 1990. V. 75. P. 93.
19. Kinoshita N., Tokumoto M., Anzai H.//J. Phys.Soc.Japan. 1991. V. 60. P. 2131.
20. Pesotskii S.J., Shibaeva R.P., Rozenberg L.P., Yagubskii E.B., Zvarikina A.V.// Synth.Met. 1992. V. 46. P. 271.
- [21] Tokumoto M., Swanson A.G., Brooks J.S., Agosta C.C., Hannahs S.T., Kinoshita N., Anzai H., Tamura M., Tajitna H., Kuroda H., Anderson J.K.//Organic Superconductivity/Eds. V.Z. Kresin, W.A. Little — New York: Plenum Press, 1990. — P. 167.
22. Шубаева Р.П., Каминский В.Ф.//Кристаллография. 1978. Т. 23. С. 1183.
23. Schegolev I.F., Yagubskii E.B.// Extended Linear Chain Compounds/Ed. J.S. Miller. — New York: Plenum Press, 1982. — V. 2. P. 358.
24. Schegolev I.F., Kononovich P.A., Kartsovník M.V., Laukhin V.N., Pesotskii S.I., Hilti B., Mayer C.W.II Synth.Met. 1990. V.35. P. 357.
25. Золотухин С.П., Каримов Ю.С., Шеголев И.Ф.// ЖЭТФ. 1979. Т. 76. С. 337.
26. Kartsovník M.V., Kovalev A.E., Laukhin V.N., Pesotskii S.I.// J.de Phys 1, France. 1992. Т. 2. P. 223.