

ОСЦИЛЛЯЦИИ де ГААЗА—ван АЛЬФЕНА И УГЛОВЫЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ МЕТАЛЛЕ κ -(BETS)₂GaCl₄

С. И. Песоцкий^{a,b,c*}, Р. Б. Любовский^{a,b}, М. В. Карцовник^c, В. Биберахер^{c†},
К. Андрес^{c†}, Н. Д. Куц^a, Х. Кобаяши^{d‡}, А. Кобаяши^{e§}

^a Институт химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Россия

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

^c Институт Вальтера Майсснера
D-85748 Гархинг, Германия

^d Институт молекулярных исследований
Оказаки 444, Япония

^e Университет в Токио, Отделение химии, Хонго, Бункио-ку
Токио 113, Япония

Поступила в редакцию 2 июня 1998 г.

В органическом квазидвумерном металле κ -(BETS)₂GaCl₄ наблюдались квантовые осцилляции де Гааза—ван Альфена и полуклассические угловые осцилляции магнитосопротивления. Поведение этих осцилляций свидетельствуют о существовании двух цилиндрических листов поверхности Ферми с осями, перпендикулярными проводящей плоскости. Площади сечения таких цилиндров в проводящей плоскости составляют приблизительно 20% и 100% от соответствующего сечения зоны Бриллюэна. Показано, что в изученном соединении может быть существенно подавлено многочастичное взаимодействие.

Все известные квазидвумерные органические проводники, синтезированные на основе органической молекулы ET [бис(этилендитио)тетратиафульвален], организованы одинаковым способом: молекулы ET образуют проводящие катион-радикальные слои, которые отделены друг от друга непроводящими анионными слоями, так что проводимость вдоль слоя ET на несколько порядков выше, чем между слоями [1]. Молекулы ET в проводящем слое могут быть упакованы разными способами, одним из которых является упаковка κ -типа [1]. Органические металлы κ -типа известны уже более десяти лет и вызывают особое внимание, в частности, из-за того что именно среди них обнаружены сверхпроводники с рекордными значениями критической температуры [2]. Несмотря на то что металлы κ -типа отличаются друг от друга по химическому составу анионов и не всегда изоструктурны, поверхности Ферми в них весьма похожи (рис. 1) [1, 3]. Согласно теоретическим расчетам, исходной поверхностью Ферми в любом металле κ -типа является цилиндр с осью, перпендикулярной проводящей плоскости, и сечением в форме эллипса в этой плоскости. Площадь эллипса составляет

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

† W. Biberacher, K. Andres, Walther Maissner Institute, D-85748, Garching, Deutschland.

‡ H. Kobayashi, Institute for Molecular Science, Okazaki 444, Japan.

§ A. Kobayashi, University of Tokyo, Department of Chemistry, School of Science, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan.

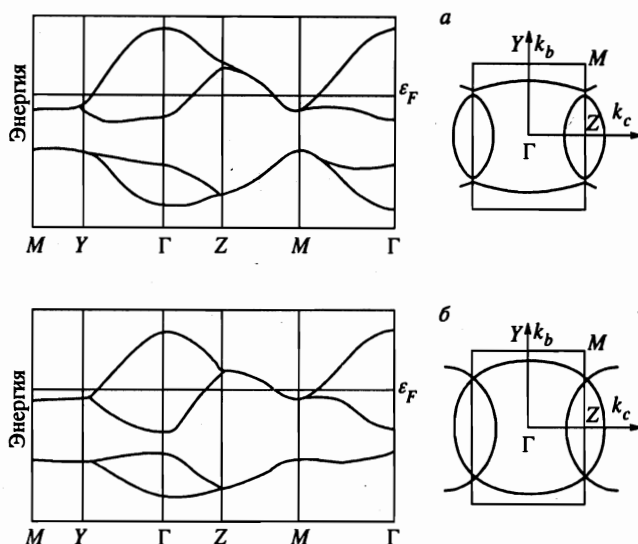


Рис. 1. Рассчитанная энергетическая зонная структура и поверхность Ферми в металлах κ -типа: а — κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ [4]; б — κ -(ET)₂I₃ [5]

около 100% от соответствующего сечения зоны Бриллюэна независимо от состава металла κ -типа. Вследствие этого исходный эллипс пересекает границу зоны Бриллюэна между точками M и Z (рис. 1) и образуются новые поверхности Ферми: одна — в форме цилиндра с площадью сечения в проводящей плоскости около 20% от площади зоны Бриллюэна и две — параллельные гофрированные плоскости. В настоящий момент известны только две возможные модификации поверхности Ферми в металлах κ -типа.

К первой модификации относится, например, соль κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, в которой отсутствует центр инверсии [4]. Для таких солей в точке пересечения границы зоны Бриллюэна образуется энергетическая щель между малой замкнутой поверхностью Ферми и квазиплоскостями (рис. 1а). В этом случае в небольших магнитных полях возможно движение электронов по соответствующей замкнутой орбите, именуемой α -орбитой, и по открытым квазиплоскостям.

Для кристаллов типа κ -(ET)₂I₃ с центром инверсии [5] щель практически отсутствует, и электроны в магнитном поле могут двигаться по открытым орбитам, по α -орбите и по большой замкнутой орбите, соответствующей исходному эллипсу и именуемой β -орбитой. Это утверждение подтверждается экспериментально. В κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ в полях до 15 Тл наблюдаются квантовые осцилляции с частотами, соответствующими только α -орбите. В более высоких полях за счет магнитного пробоя появляются частоты, связанные с β -орбитой [6]. Поскольку в κ -(ET)₂I₃ щель отсутствует, то для движения по β -орбите не требуется магнитного пробоя и частоты, соответствующие α - и β -орбитам, сосуществуют уже в малых полях [7].

На основе BETS [бис(этилендитио)тетраселенафульвален], ближайшего аналога ET, к настоящему времени синтезировано много органических металлов κ -типа, в частности κ -(BETS)₂GaCl₄ [8]. Это соединение имеет орторомбическую решетку с центром инверсии, слои BETS лежат в плоскости bc и чередуются вдоль оси a [9]. Поверхности Ферми качественно совпадает с изображенной на рис. 1б, и, следовательно, можно

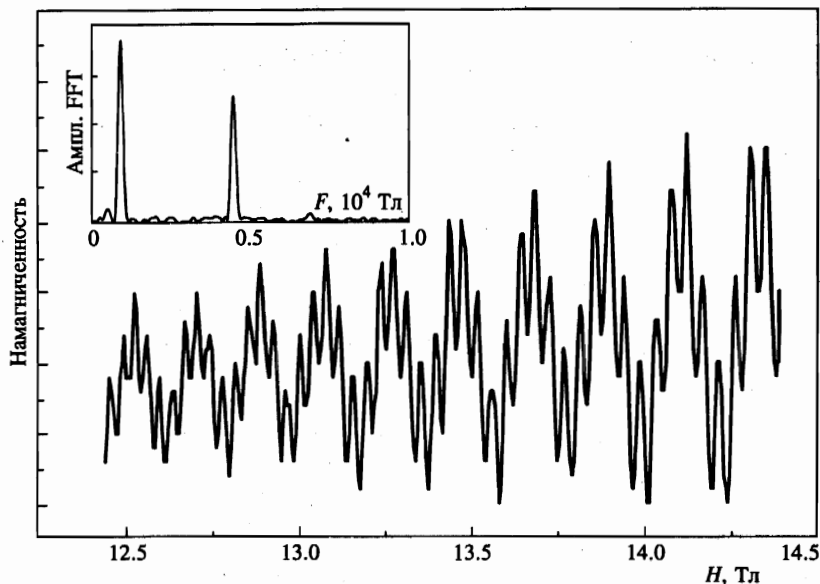


Рис. 2. Осцилляции де Гааза—ван Альфена; $\theta = 12^\circ$, $T = 0.45$ К. На вставке: быстрое фурье-преобразование (FFT) этих осцилляций

ожидать, что гальваномагнитные свойства сходны с наблюдаемыми в κ -(ET) $_2\text{I}_3$. В связи с этим неожиданным является сообщение об обнаружении в κ -(BETS) $_2\text{GaCl}_4$ только одной частоты осцилляций Шубникова—де Гааза, соответствующей β -орбите [9].

В предлагаемой работе приведены результаты исследования квантовых осцилляций де Гааза—ван Альфена и полуклассических угловых осцилляций магнитосопротивления в κ -(BETS) $_2\text{GaCl}_4$. Показано, что упомянутые эффекты содержат вклады от движения электронов как по β -, так и по α -орбите.

Измеренные кристаллы представляли собой параллелепипеды со средними размерами $2 \times 2 \times 0.05$ мм 3 , наименьший размер образцов соответствовал оси a . Измерения сопротивления проводились обычным четырехконтактным способом, при этом измерительный ток пропусклся перпендикулярно проводящим слоям, т. е. вдоль оси a . Осцилляции де Гааза—ван Альфена регистрировались по изменению вращающего момента в магнитном поле [10]. Все измерения проводились в полях до 15 Тл и в интервале температур 0.45–4.2 К.

На рис. 2 изображены осцилляции де Гааза—ван Альфена в κ -(BETS) $_2\text{GaCl}_4$. Фурье-преобразование таких осцилляций, представленное на вставке к рисунку, демонстрирует две частоты, меньшая из которых соответствует α -орбите при данном направлении поля, а большая — β -орбите. Нужно отметить, что обе частоты сосуществуют, начиная с полей порядка 10 Тл. Зависимости этих частот от угла θ (θ — угол между направлением поля и осью a), как и следовало ожидать для квазидвумерных металлов, описываются соотношениями

$$F_\alpha \approx \frac{850 \text{ Тл}}{\cos \theta}, \quad F_\beta \approx \frac{4400 \text{ Тл}}{\cos \theta}.$$

Такие соотношения определяют две цилиндрические поверхности Ферми с осями вдоль

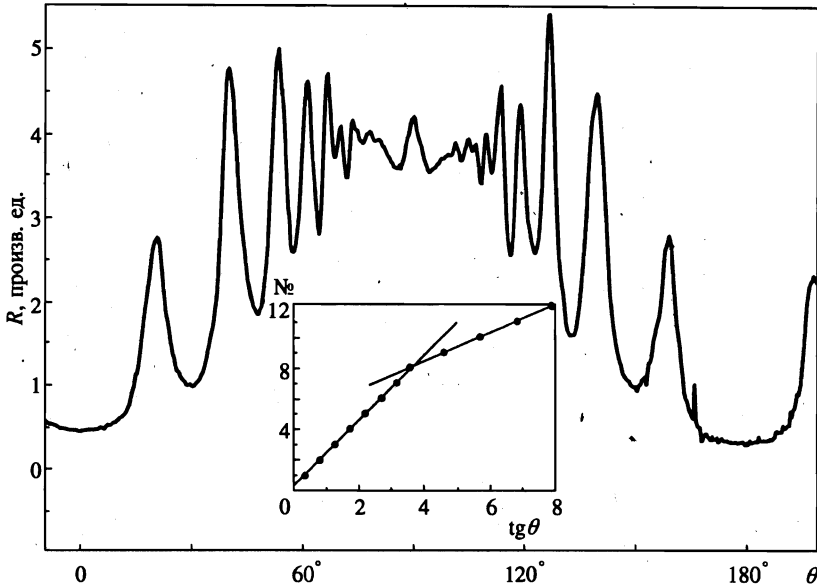


Рис. 3. Угловые осцилляции магнитосопротивления; $H = 15$ Тл, $T = 1.45$ К. На вставке: зависимость номера максимума магнитосопротивления от тангенса соответствующего угла θ

оси a . Площади сечений этих цилиндров в проводящей плоскости bc составляют приблизительно 20% и 100% от площади соответствующего сечения зоны Бриллюэна, что находится в хорошем согласии с теоретическими расчетами [9].

На рис. 3 представлена угловая зависимость магнитосопротивления κ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ с хорошо выраженными угловыми осцилляциями, характерными точками которых являются максимумы магнитосопротивления. Эти максимумы периодичны по тангенсу угла θ , что видно на вставке к рис. 3. На этой же вставке хорошо видно, что угловые осцилляции магнитосопротивления содержат два набора осцилляций с различными периодами, отношение между которыми составляет величину $\Delta_1/\Delta_2 \approx 2.25$. Такое поведение соответствует движению электронов по двум цилиндрическим листам поверхности Ферми, слабо гофрированным вдоль своих осей [11]. Если предположить, что сечения таких цилиндров в плоскости bc представляют собой окружности, то их радиусы $r_{1,2}$ определяются простейшим соотношением

$$\Delta_{1,2} = \pi/dr_{1,2},$$

где d — расстояние между проводящими плоскостями. В этом случае площади указанных цилиндров относятся как $S_2 : S_1 \sim 5 : 1$, т. е. в грубом приближении можно полагать, что периоды угловых осцилляций магнитосопротивления определяются размерами цилиндров, в основании которых лежат α - и β -орбиты. Таким образом, и квантовые, и полуклассические осцилляции свидетельствуют о вкладе в эти эффекты электронов, движущихся по обоим указанным орбитам.

Не исключено, что авторы работы [9] не увидели α -осцилляций, потому что в их эксперименте направление поля случайно совпало с таким направлением, при котором амплитуда α -осцилляций стремится к нулю. Такие направления действительно существуют, и их можно видеть на рис. 4а. Минимумы амплитуды, отвечающие углам $\pm 21^\circ$,

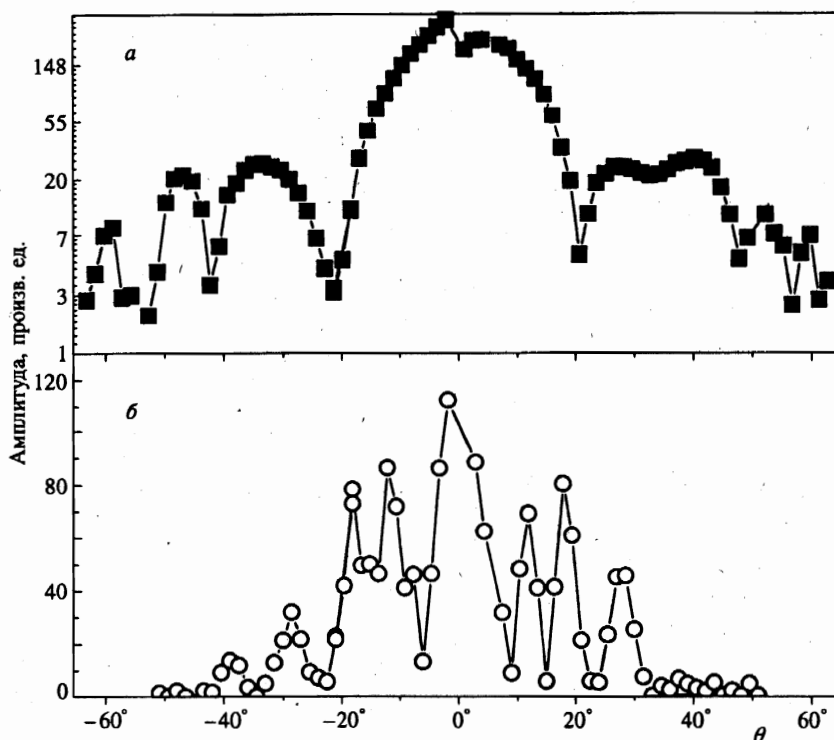


Рис. 4. Угловые зависимости амплитуды осцилляций де Гааза—ван Альфена: *a* — α -осцилляции; *b* — β -осцилляции

-43° и -53° соответствуют так называемым спиновым нулям, связанным с расщеплением уровней Ландау в магнитном поле [12]. Условие существования спиновых нулей:

$$\cos(\pi r \mu g / 2) = 0,$$

где p — номер гармоники, μ — относительная эффективная масса, g — g -фактор. Полагая $p = 1$ и зависимость эффективной массы от угла обычной для цилиндрической поверхности Ферми: $\mu(\theta) = \mu(0) / \cos \theta$, можно определить расщепляющий фактор S_α для электронов α -цилиндра:

$$S_\alpha = \mu_\alpha(0)g = (2n + 1) \cos \theta \approx 6.6, \quad (1)$$

для указанных выше углов соответственно при $n = 3, 4$ и 5 . В величину расщепляющего фактора входят эффективная масса и g -фактор с поправками на электрон-электронное взаимодействие [12]:

$$S_\alpha = \mu_\alpha(0)g = g_s m_{c\alpha}(1 + \gamma) / m_0(1 + \gamma'),$$

где g_s — g -фактор из ЭПР измерений (как правило, $g_s = 2$ в органических металлах [3]), $m_{c\alpha}$ — зонная масса для α -орбиты, γ и γ' — поправки на электрон-электронное взаимодействие соответственно для массы и g -фактора. Если пренебречь электрон-электронным взаимодействием, то получается величина зонной массы $m_{c\alpha} \approx 3.3m_0$, очень

близкая к величине эффективной массы $m_{\alpha}^* \approx 3.27m_0$, полученной из температурных зависимостей амплитуды α -осцилляций. Однако величина эффективной массы, определенной таким способом, обычно включает поправки на электрон-электронное и электрон-фононное взаимодействия [12]:

$$m_{\alpha}^* = m_{c\alpha}(1 + \gamma)(1 + \lambda),$$

где λ — поправка для массы на электрон-фононное взаимодействие. Одной из причин такого совпадения m_{α}^* и $m_{c\alpha}$ может быть существенное ослабление многочастичных взаимодействий для электронов α -цилиндра. Учитывая способ формирования поверхности Ферми в κ -(BETS)₂GaCl₄, когда α и β -электроны принадлежат практически к единой системе, можно предположить, что указанное ослабление характерно и для электронов β -цилиндра, что должно проявляться в поведении их осцилляций. Принимая во внимание величину эффективной массы β -электронов, $m_{\beta}^* \approx 5.3m_0$, определенной из температурных зависимостей амплитуды осцилляций β -электронов, и полагая ее равной зонной массе, можно оценить величину расщепляющего фактора для β -электронов: $S_{\beta} \approx 10.6$. Из этой величины и соотношения (1) следует, что спиновые нули для осцилляции β -электронов должны наблюдаться при углах $\pm 15^\circ$, $\pm 35^\circ$ и т. д. Действительно, при этих углах (рис. 4б) наблюдаются минимумы амплитуды квантовых осцилляций, связанных с β -цилиндром. Таким образом, предположение о подавлении в κ -(BETS)₂GaCl₄ многочастичных взаимодействий представляется оправданным. Следует заметить, что природа остальных экстремумов (рис. 4б) неясна и требует дальнейших исследований.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-02-18957), гранта Российской государственной научно-технической программы «Физика квантовых и волновых процессов» и Фольксваген Штифтунг гранта 1/70 206.

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. Wangbo, *Organic Superconductors: Synthesis, Structure and Theory*, Prentic Hall, Englewood Cliffs, NJ (1992).
2. J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Karlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, D. M. Watkins, J. M. Kommerse, S. J. Boryschuk, A. V. Strieby Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schirber, D. L. Overmayer, D. Jung, and M. H. Wangbo, *Inorg. Chem.* **29**, 3272 (1990).
3. J. Wosnitzer, *Fermi Surface of Low-Dimensional Organic Metals and Superconductors*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1996).
4. K. Oshima, T. Mori, H. Inokuchi, H. Urayama, H. Yamochi, and G. Saito, *Phys. Rev. B* **38**, 938 (1988).
5. K. Kajita, Y. Nishio, S. Moriyama, W. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, and A. Kobayashi, *Sol. St. Comm.* **64**, 1279 (1987).
6. T. Sasaki, H. Sato, and N. Toyota, *Sol. St. Comm.* **76**, 507 (1990).
7. K. Oshima, H. Yamazaki, K. Kato, Y. Maruyama, R. Kato, A. Kobayashi, and H. Kobayashi, *Synth. Met.* **55-57**, 2334 (1993).
8. A. Kobayashi, T. Udagawa, H. Tomita, T. Naito, and H. Kobayashi, *Chem. Lett.* 2179 (1993).
9. H. Tajima, A. Kobayashi, T. Naito, and H. Kobayashi, *Sol. St. Comm.* **98**, 755 (1996).
10. P. Christ, W. Biberacher, H. Muller, and K. Andres, *Sol. St. Comm.* **91**, 451 (1994).
11. Y. Yamaji, *J. Phys. Soc. Jap.* **58**, 1520 (1989).
12. D. Shoenberg, *Magnetic Oscillations in Metals*, Cambridge University Press (1984).