

Восстановление металлического состояния и квантовых осцилляций в диэлектрической соли семейства $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{X}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Y})_2]$ при $\text{X}=\text{Y}=\text{Br}$ под давлением

Р. Б. Любовский^{1)*}, С. И. Песоцкий^{1)*}, Р. Н. Любовская⁺, Е. И. Жилиева⁺, О. А. Богданова⁺

⁺ Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

^{*} International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures, 53-421 Wroclaw, Poland

Поступила в редакцию 7 мая 2009 г.

Квази-двумерный органический проводник $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$ (ET – бис(этилендито)тетраафальвален) имеет фазовый переход металл – диэлектрик при $T \sim 170$ К. Показано, что давление в 8 кбар подавляет этот переход и сохраняет металлическое состояние до гелиевых температур. В магнитном поле до 15 Тл наблюдались квантовые осцилляции Шубникова – де Гааза с единственной частотой $F = 215$ Т. Проведено сравнение свойств этой соли со свойствами соли этого же семейства состава $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2]$. Отмечена важность временного отжига на проводящие свойства изучаемой соли.

PACS: 71.18.+y, 72.20.Mu

Квазидвумерные органические проводники способны существенно менять свои свойства при незначительных вариациях химического состава или внешних параметров [1]. Так, при замене в органическом сверхпроводнике $(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ атомов брома на хлор соединение переходит в диэлектрическое состояние [2]. Его фазовая диаграмма, однако, показывает, что приложении небольшого давления переводит это соединение в сверхпроводящее состояние [3]. Исследуемое нами семейство солей $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{X}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Y})_2]$, где $\text{X}, \text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}$, находится вблизи фазовой границы металл-изолятор и последовательная замена атомов хлора на бром переводит соответствующие соли из металлического в диэлектрическое состояние [4]. Соединение $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2]$ (далее (Cl,Cl)) является металлом до гелиевых температур, соединение $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$ (далее (Br,Br)) при низких температурах является диэлектриком. Расчет зонной структуры для соли (Cl,Cl) [5] показал, что поверхность Ферми этой соли состоит из двух разных по форме цилиндров, дырочного и электронного, но с одинаковыми поперечными сечениями, разделенными разными щелями в импульсном пространстве. В низких магнитных полях можно наблюдать только одну частоту квантовых осцилляций, связанную с такой поверхностью Ферми. Однако в высоких полях в этой соли в спектрах Шубникова – де Гааза удалось наблюдать более 15 частот за счет магнитного пробоя

между соседними орбитами [6]. Возможность такого пробоя между орбитами привела к образованию двумерной сетки компенсированных электронной и дырочной квазидвумерных орбит.

В данной работе сообщается о восстановлении металлической проводимости в соли $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$ (диэлектрической при низких температурах) при высоких давлениях и о наблюдении осцилляций Шубникова – де Гааза в этом соединении.

Сопротивление кристаллов как поперечное (R_{\perp}), так и продольное (R_{\parallel}) измерялось стандартным 4-контактным способом. Кристалл, как правило, в форме параллелепипеда со средними размерами $1.5 \times 0.4 \times 0.05$ мм приклеивался графитовой пастой к платиновым проволочкам диаметром 20 мкм. Для измерения температурной зависимости сопротивления при низких давлениях (~ 0.3 кбар) кристалл помещался в сферическую каплю вакуумной смазки; для измерения давлений до 12 кбар применялась камера типа поршень – цилиндр. Измерялись два типа кристаллов: свежесинтезированные и, для сравнения, синтезированные 20 лет назад и хранившиеся в естественных условиях. Внешне свежие и старые кристаллы ничем не отличались. Сопротивление R_{\parallel} и R_{\perp} “свежих” кристаллов с понижением температуры уменьшалось в 1.3–1.5 раз до температуры $T_{\text{мин}} \sim 170$ К, ниже которой следовал фазовый переход в диэлектрическое состояние с энергией активации 0.3–0.5 эВ для всех измеренных кристаллов. Продольная проводимость этих кристаллов при нормаль-

¹⁾e-mail: rustem@icp.ac.ru

ных условиях составляет $\sim 10\text{--}25$ См/см, а поперечная – $\sim (1.5\text{--}1.8) \cdot 10^{-3}$ См/см, то есть анизотропия сопротивления порядка 10^4 . Понижение температуры при давлении $p \sim 0.3$ кбар качественно не меняет характера поведения сопротивления, лишь снижает $T_{\text{мин}}$ на 10–15 К, а энергия активации уменьшается до 0.07–0.1 эВ.

На рис.1 показана зависимость сопротивления этих кристаллов от температуры при приложении к

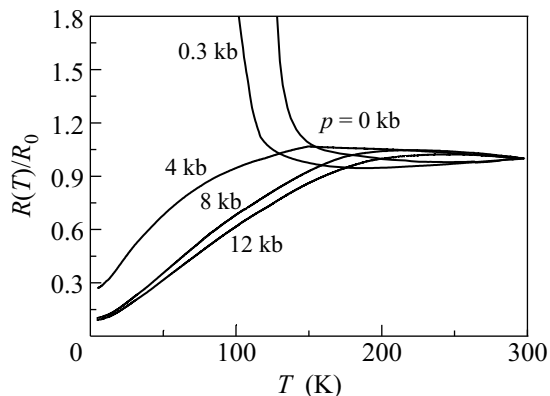


Рис.1. Температурная зависимость сопротивления монокристаллов $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$ при разных давлениях

ним давления до 12 кбар. Видно, что давление в несколько кбар подавляет фазовый переход металл – диэлектрик, и до гелиевых температур соединение ведет себя как металл.

Ранее мы показали, что в двух солях семейства $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{X}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Y})_2]$, в которых $\text{X}=\text{Cl}$, а $\text{Y}=\text{Cl}$, Br , наблюдаются осцилляции Шубникова – де Гааза и де Гааз – ван Альфена [7, 8] с большим числом частот в магнитном спектре. Можно было ожидать, что сопротивление нового члена этого семейства $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$ тоже будет осциллировать в магнитном поле при высоких давлениях. Из рис.2а видно, что при давлении 8 кбар в полях до 15 Тл и при низкой гелиевой температуре магнитосопротивление этой соли начинает слабо осциллировать. Для анализа полученных данных были использованы стандартный метод быстрого фурье-преобразования (FFT) и формализм Лифшица–Косевича [9]. Фурье-спектр этой соли показан на рис.2б. В полях до 15 Тл он содержит только одну частоту $F = 215$ Т. Температурная зависимость амплитуд осцилляции хорошо описывается классической формулой Лифшица–Косевича (рис.2с) и позволяет оценить эффективную массу $m^* = 1.16m_0$, где m_0 – масса свободного электрона. Полученные параметры близки к аналогичным в (Cl,Cl) и в (Cl,Br) :

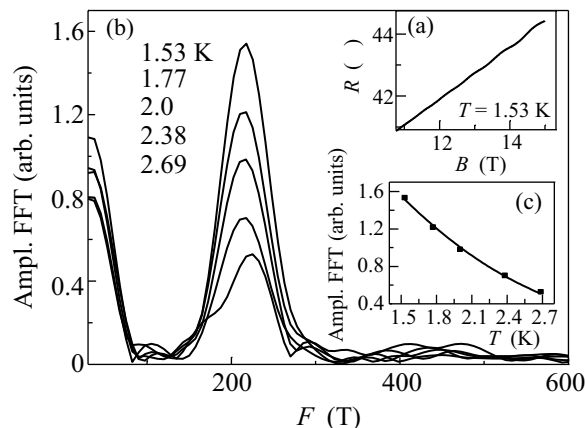


Рис.2. (а) Зависимость сопротивления R от поля H при давлении 8 кбар и температуре 1.53 К, на которой видны осцилляции; (б) фурье-спектр этих осцилляций при разных температурах; (с) температурная зависимость амплитуды пика в фурье-спектре (точки) и ее экстраполяция формулой Лифшица–Косевича [9] (сплошная кривая), из которой оценивается эффективная масса

соответствующие частоты равны 241.5 и 235.5 Т и эффективные массы равны, соответственно, $1.17m_0$ и $1.15m_0$ [7, 8]. Это позволяет предположить сходство поверхностей Ферми, по крайней мере, качественное. Зависимость амплитуды осцилляций от магнитного поля позволила оценить температуру Дингла $T_D = 6.3$ К.

Согласно структурным данным [10], замена атомов брома в соли (Br,Br) на атомы хлора в соли (Cl,Cl) приводит к уменьшению размеров аниона и к сокращению контактов в проводящем катионном слое ET. Это приводит к появлению внутреннего химического сжатия в катионе и к стабилизации металлического состояния в соли (Cl,Cl) до гелиевых температур. Приложение внешнего давления порядка 8 кбар к соли (Br,Br) также приводит к стабилизации в ней металлического состояния. Однако существование в спектре Фурье только одной частоты свидетельствует об отсутствии магнитного пробоя между соседними электронной и дырочной орбитами в первой зоне Бриллюэна этой соли. Наличие же большого числа частот в фурье-спектре (Cl,Cl) указывает на важную роль магнитного пробоя в этом соединении.

Сравнение различия соответствующих частот в солях (Cl,Cl) и (Br,Br) с параметрами обратных решеток, оцененных из их структурных данных [10], показывает, что доля площади поверхности Ферми в первой зоне Бриллюэна для соли (Br,Br) значительно меньше, чем для соли (Cl,Cl) . Это значит, что расстояние между ближайшими орбитами в импульсном пространстве в соли (Br,Br) существенно больше,

чем в соли (Cl,Cl). Значение магнитного поля пробоя H_0 , полученное для соли (Cl,Cl) [6], составляет (55 ± 20) Тл, а для изоструктурной соли (Cl,Br) [11], исследованной в диапазоне давлений от 0 до 11 кбар, H_0 меняется от 50 до 20 Тл. Следовательно, для реализации магнитного пробоя в соли (Br,Br) необходимо использовать либо значительно более высокие магнитные поля, либо более высокие давления.

На рис.3 приведена зависимость сопротивления от температуры при атмосферном давлении и при

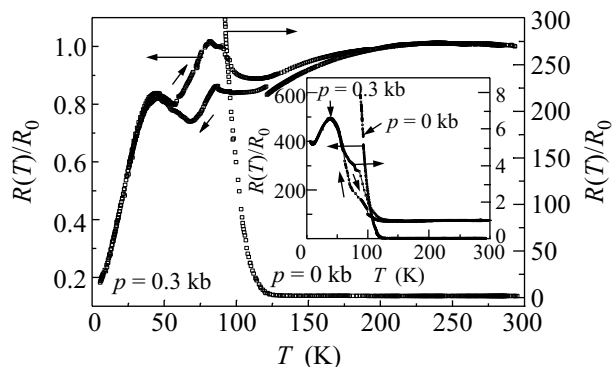


Рис.3. Зависимость сопротивления от температуры для двух кристаллов $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$ 20-летней давности при разных давлениях

$p = 0.3$ кбар для двух (из шести измеренных) “старых” кристаллов с 20-летним “стажем”. При $p = 0$ все они качественно сохраняют температурный ход свежих кристаллов, однако их энергия активации ниже фазового перехода уменьшилась до 0.1–0.15 эВ. Приложение давления $p = 0.3$ кбар все эти кристаллы по-разному переводит в металлическое состояние (рис.3). При этом в циклах прямого и обратного хода по температуре со скоростью 1 К/мин в диапазоне 60–120 К наблюдался гистерезис. Похожий гистерезис и влияние скорости охлаждения на характер проводимости и сверхпроводимости наблюдался в сверхпроводнике $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ [12–14]. Уменьшение скорости охлаждения и длительный отжиг этой соли в интервале температур 100–60 К приводит к увеличению T_c и объема сверхпроводящей фазы. В [12] отмечено, что T_c наиболее чувствительна к процессам релаксации при $T \sim 80$ К. Причина высокой зависимости проводимости от скорости охлаждения связывается с наличием перехода порядок – беспорядок в этой области температур. Наиболее вероятным объяснением для понимания такого механизма является упорядочение этиленовых терминальных групп в ET [13, 14]. Полимерная природа анионных слоев $[\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$ [10] в изучае-

мой нами соли, которые разделяют проводящие катионные слои ET, может допускать несколько почти эквивалентных этиленовых конфигураций [14], что приводит к появлению беспорядка при охлаждении и соответственно гистерезиса при температурном циклировании. Длительный отжиг в определенной области температур может привести к существенному улучшению физических свойств кристалла. Возможно, 20-летний “отжиг” старых кристаллов в естественных условиях и явился причиной уменьшения беспорядка в них и перехода в металлическую фазу при более низких давлениях, чем это требуется для свежесинтезированных кристаллов.

Один из авторов (ЛРБ) благодарит Alain Audouard’a за полезное обсуждение работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 08-03-00480а.

1. T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic superconductors*, 2nd Ed. **88** of Springer series in Solid State Sciences, Springer, Berlin 1998.
2. J. Williams, J. Ferrero, R. Thorn et al., *Organic Superconductors, (Including fullerene), Synthesis, Structure, Properties, and Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992.
3. J. Schirber, D. Overmyer, Y. Carlson et al., *Phys. Rev. B* **44**, 4666 (1991).
4. Р. Б. Любовский, Р. Н. Любовская, О. А. Дьяченко, *J. Phys. I France* **6**, 1609 (1996).
5. L. F. Viero and E. Canadell, *J. Phys. I France* **4**, 939 (1994).
6. C. Proust, A. Audouard, L. Brossard et al., *Phys. Rev. B* **65**, 155106 (2002).
7. Р. Б. Любовский, С. И. Песоцкий, Р. Н. Любовская, А. Гилевский, *ЖЭТФ* **107**, 1698 (1995).
8. A. Audouard, D. Vignolles, E. Haanappel et al., *Europhys. Lett.* **71**, 783 (2005).
9. Д. Шенберг, *Магнитные осцилляции в металлах*, М.: Мир, 1986 (D. Shoenberg, *Magnetic oscillations in metals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
10. В. В. Гриценко, О. А. Дьяченко, Г. В. Шилов и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.* **4**, 894 (1992).
11. D. Vignolles, A. Audouard, R. V. Lyubovskii et al., *Eur. Phys. J. B* **66**, 489 (2008).
12. X. Su, F. Zao, J. A. Schlueter et al., *Phys. Rev B* **58**, R2944 (1998).
13. M. A. Tanatar, T. Ishiguro, T. Kondo, and G. Saito, *Phys. Rev. B* **59**, 3841 (1999).
14. T. F. Stalcup, J. S. Brooks, and R. C. Haddon, *Phys. Rev. B* **60**, 9309 (1999).