

Письма в ЖЭТФ, том 20, вып. 6, стр. 404 – 407 20 сентября 1974 г.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КОМПЛЕКСЕ $Qn(TCNQ)_2$

В.Н. Топников, И.Ф. Деголев

Приведены результаты измерений теплоемкости хорошо проводящего органического комплекса $Qn(TCNQ)_2$ в интервале температур от 11 до $17,5^{\circ}\text{K}$. При 14°K обнаружен скачок теплоемкости, связанный с фазовым переходом металла – диэлектрик в квазиодномерной электронной системе комплекса. Величина скачка по порядку величины близка к значению электронной части теплоемкости комплекса в точке перехода.

В монокристаллах хорошо проводящего органического комплекса $Qn(TCNQ)_2$, анионы $TCNQ$, несущие неспаренные электроны, расположены в виде регулярных параллельных цепочек, разделенных в пространстве цепочками катионов хинолиния (Qn). С точки зрения зонной теории этот комплекс является квазиодномерным металлом с исходной зоной проводимости, заполненной на одну четверть.

Анализ различных экспериментальных данных [1, 2] показывает, что при достаточно высоких температурах ($T > 20^{\circ}\text{K}$) электронная система этого комплекса действительно является металлической. Однако в настоящее время не существует единого мнения по поводу того, в каком состоянии она находится при более низких температурах. Так, авторы [3, 4] на основе результатов измерения теплоемкости в интервале от 1,5 до $4,5^{\circ}\text{K}$ делают заключение, что проводящие цепочки в $Qn(TCNQ)_2$ остаются металлическими вплоть до абсолютного нуля. С другой стороны, анализ электрических и магнитных свойств этого комплекса, проведенный в [1], свидетельствует в пользу того, что его электронная система переходит из металлической фазы в фазу неупорядоченного мотт-хаббардовского диэлектрика в районе $10 - 20^{\circ}\text{K}$.

Для выяснения вопроса о наличии фазового перехода в $Qn(TCNQ)_2$ мы провели измерения его теплоемкости в интервале температур 1,5 –

17,5° К. Измерения велись обычным адиабатическим методом на установке, описанной в [5]. Температурная зависимость полной теплоемкости калориметра с образцом в интервале 11 – 17,5°К изображена в логарифмических координатах на рис. 1. В этих координатах температурный ход теплоемкости в указанной области температур хорошо аппроксимируется двумя прямыми. Наклоны прямых соответствуют росту теплоемкости по закону $T^{3,26}$ в области $T < 14^{\circ}\text{K}$ и $T^{3,14}$ при $T > 14^{\circ}\text{K}$. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаживающих прямых не превышает 0,5% для низкотемпературного участка и 0,2% – для высокотемпературного. При $T = 14^{\circ}\text{K}$ наблюдается скачок теплоемкости. Величина скачка составляет около 3% от полной теплоемкости и значительно превышает среднеквадратичную случайную ошибку.

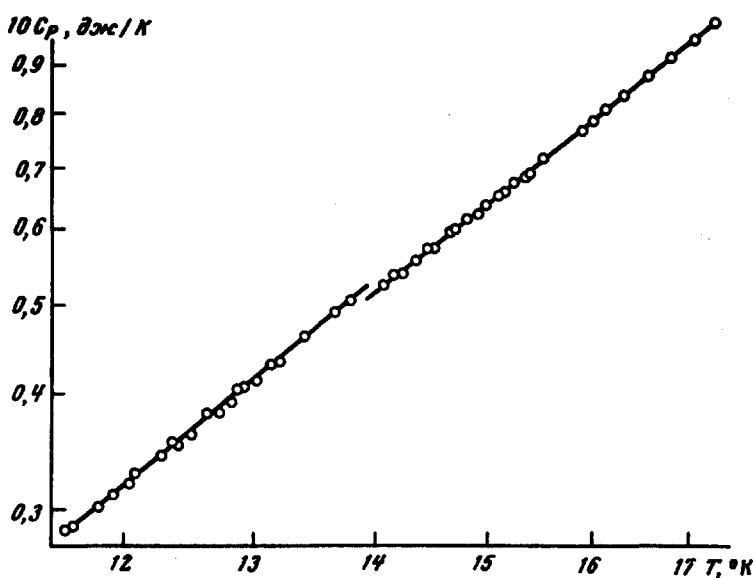


Рис. 1. Температурная зависимость полной теплоемкости калориметра с образцом в интервале 11 – 17,5°К

Мы оперируем величиной полной измеренной теплоемкости, чтобы не вносить дополнительной ошибки, возникающей при вычитании вклада пустого калориметра. Измерения показывают, что этот вклад в интервале 11 – 17,5°К не превышает 20%, и его зависимость от температуры является гладкой.

Для более подробного исследования характера скачка из полной теплоемкости была вычтена регулярная часть, соответствующая экстраполяции высокотемпературного участка на весь температурный интервал. Результаты приведены на рис. 2. Видно, что величина скачка заметно превышает средний случайный разброс точек. При этом ход теплоемкости соответствует ее обычному поведению при фазовых переходах второго рода.

Обнаруженный скачок теплоемкости связан, по-видимому, с фазовым переходом только в электронной системе комплекса. В самом деле, при структурных переходах можно ожидать, что величина скачка будет того же порядка, что и теплоемкость решетки в точке перехода. Наблюдаемый же скачок оказывается в 20 – 25 раз меньше последней.

С другой стороны, величина скачка $\Delta C = 1,3 \text{ мдж/}^{\circ}\text{К}$ близка к значению электронной части теплоемкости комплекса в точке перехода.

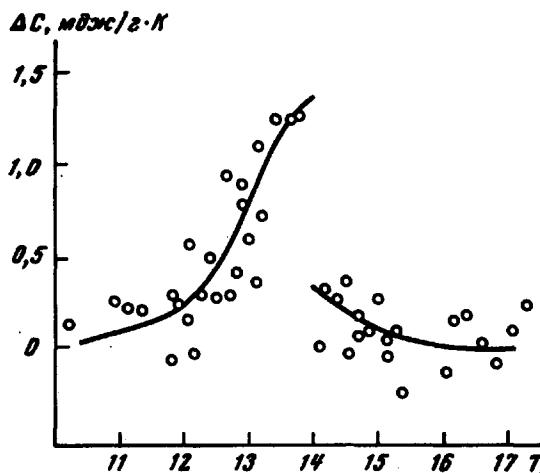


Рис. 2. Скачок электронной теплоемкости комплекса $Qn(TCNQ)_2$ при 14°K

Действительно, если при $T > 14^{\circ}\text{K}$ электронная система комплекса находится в металлическом состоянии, то ее теплоемкость $C_e = (\pi^2/3)g(\epsilon_F)k^2T$, где $g(\epsilon_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми, k – постоянная Больцмана. Величину C_e при 14°K легко оценить, воспользовавшись значением $g(\epsilon_F)$, вычисленным из выражения для паулиевской парамагнитной восприимчивости $X_{\Pi} = \mu_B^2 g(\epsilon_F)$, и величиной $X_{\Pi} = 0,65 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, соответствующей минимуму на кривой $X(T)$ [6]. Это дает $C_e(14^{\circ}\text{K}) = -0,67 \text{ мдж/}^{\circ}\text{К}$.

Близость значений $C_e(14^{\circ}\text{K})$ и ΔC еще раз указывает на то, что при $T \approx 14^{\circ}\text{K}$ электронная система $Qn(TCNQ)_2$ переходит в металлическое состояние. По результатам одних только измерений теплоемкости трудно судить о природе наблюдаемого перехода. Однако переход вряд ли носит чисто пайерлсовский характер, потому что при пайерлсовском переходе вещества должно стать диамагнитным при $T < T_p$, в то время как комплекс $Qn(TCNQ)_2$ при низких температурах является неупорядоченным одномерным антиферромагнетиком [6].

Выражаем благодарность М.Л.Хидекелю и Э.Б.Ягубскому за синтез комплекса и Л.Н.Булаевскому за полезные обсуждения.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
29 июля 1974 г.

Литература

- [1] Л.Н.Булаевский, Р.Б.Любовский, И.Ф.Щеголев. Письма в ЖЭТФ, 16, 42, 1972.

- [2] A.N.Bloch, R.B.Weisman, C.M.Varma. Phys. Rev. Lett., 28, 753, 1972.
 - [3] S.Etemad, A.F.Garito, A.J.Heeger. Phys. Lett., 40A, 45, 1972.
 - [4] P.Delhaes, F.Aly, P.Dupuis. Sol. State Comm., 12, 1099, 1973.
 - [5] В.М.Малышев, В.Н.Топников, И.Ф.Щеголев. ПТЭ, в печати.
 - [6] Л.Н.Булаевский, А.В.Зварыкина, Ю.С.Каримов, Р.Б.Любовский, И.Ф.Щеголев. ЖЭТФ, 62, 725, 1972.
-