

ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СВЕРХПРОВОДНИКЕ (BEDO-TTF)₂ReO₄·H₂O

А.Е.Ковалев, С.И.Песоцкий⁺, А.Гилевский^{Δ*}, Н.Д.Куц^{*}

*Институт физики твердого тела РАН
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия*

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

^Δ*МАГ-НЕТ Лаборатория
53-529 Вроцлав, Польша*

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

Поступила в редакцию 11 марта 1994 г.

В результате исследования амплитуды и частоты осцилляций Шубникова – де Гааза в зависимости от направления магнитного поля и температуры получено представление о части поверхности Ферми в органическом квазидвумерном проводнике (BEDO-TTF)₂ReO₄·H₂O при низких температурах. Она представляет собой два замкнутых, практически не гофрированных цилиндра, с осями, перпендикулярными проводящим слоям. Площади сечения цилиндров плоскостью, параллельной проводящим слоям, составляют 0,8% и 1,7% площади соответствующего сечения зоны Бриллюэна.

Основным элементом большей части известных к настоящему времени квазидвумерных органических металлов и сверхпроводников является молекула BEDT-TTF (ET). Такие молекулы образуют хорошо проводящие катионные слои, разделенные неорганическими анионными слоями [1,2]. Высокая проводимость в катионных слоях обеспечивается укороченными связями между атомами серы, принадлежащими различным молекулам ET. Поэтому представляется очевидным, что замена атомов серы на атомы той же группы – селена или кислорода – в некоторых, хорошо известных комплексах ET должна существенно влиять на их проводящие свойства. Изучение таких новых соединений может оказаться весьма полезным для решения задачи конструирования органических металлов и сверхпроводников с заданными свойствами.

В последние годы был получен ряд катион-радикальных солей на основе кислородного аналога ET молекулы BEDO-TTF. В ней атомы серы периферийных циклов заменены на кислород. При этом две соли – (BEDO-TTF)₃Cu₂(NCS)₃ и (BEDO-TTF)₂ReO₄·H₂O – продемонстрировали сверхпроводящие свойства [3-5]. Настоящая работа посвящена исследованию электронной структуры квазидвумерного сверхпроводника (BEDO-TTF)₂ReO₄·H₂O. Кристаллическая структура этого соединения, детально представленная в [6], типична для органических проводников на основе ET: катионы BEDO-TTF образуют проводящие слои в плоскости ab, разделенные анионами ReO₄·H₂O вдоль направления c. Анизотропия проводимости составляет $\sigma_a/\sigma_c \sim 10^3 - 10^4$ [5]. Для (BEDO-TTF)₂ReO₄·H₂O характерна металлическая зависимость сопротивления вдоль проводящей плоскости от температуры от 300 до 30 K [4,5]. При этом в области 200 K зарегистрирован фазовый переход первого рода типа металл –

металл, проявляющийся в виде скачка сопротивления. Ниже 30 К при нормальном давлении наблюдается рост сопротивления при понижении температуры, интерпретируемый как переход в состояние с волной спиновой плотности (ВСП) [5]. При $T = 2,5 - 3,5$ К это соединение испытывает сверхпроводящий переход [4,5]. Внешнее давление сдвигает переход первого рода в сторону низких температур и полностью подавляет переход в ВСП уже при давлениях порядка 1 кбар [4,5].

Представляется интересным получить информацию о поверхности Ферми (ПФ) в $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образовавшейся после перечисленных переходов. Настоящая работа является исследованием осцилляций Шубникова - де Гааза (ОШдГ), позволившим получить некоторое представление о форме ПФ при низких температурах и нормальном давлении в этом соединении.

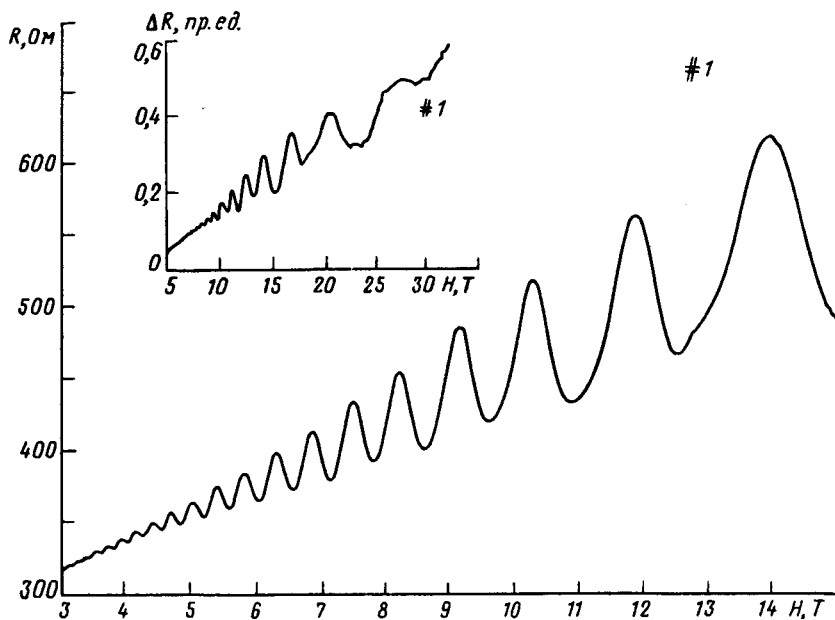


Рис.1. Осцилляции Шубникова - де Гааза в образце 1 при направлении поля вблизи $H \parallel c^*$, $T = 1,5$ К, $J \parallel c^*$. На вставке ОШдГ в образце 1, полученные в импульсном соленоиде, $T = 1,5$ К, $J \parallel c^*$, $H \parallel c^*$

Изучалось магнитосопротивление монокристаллических образцов $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от ориентации и величины магнитного поля в области температур 1,5–4,2 К. Образцы представляли собой пластинки со средними размерами $1,5 \times 0,5 \times 0,02$ мм³. Измерение сопротивления проводилось стандартным четырехконтактным способом на переменном токе частотой 330 Гц. При этом использовались два варианта пропускания измерительного тока. В первом варианте ток шел перпендикулярно проводящим слоям. В этом случае использовался модуль с платиновыми контактами, которые подклеивались к кристаллу графитовой пастой. Во втором варианте ток пропускался вдоль проводящих слоев. Здесь использовался модуль с поджимными платиновыми контактами, которые прижимались к напыленному на кристалл золотым

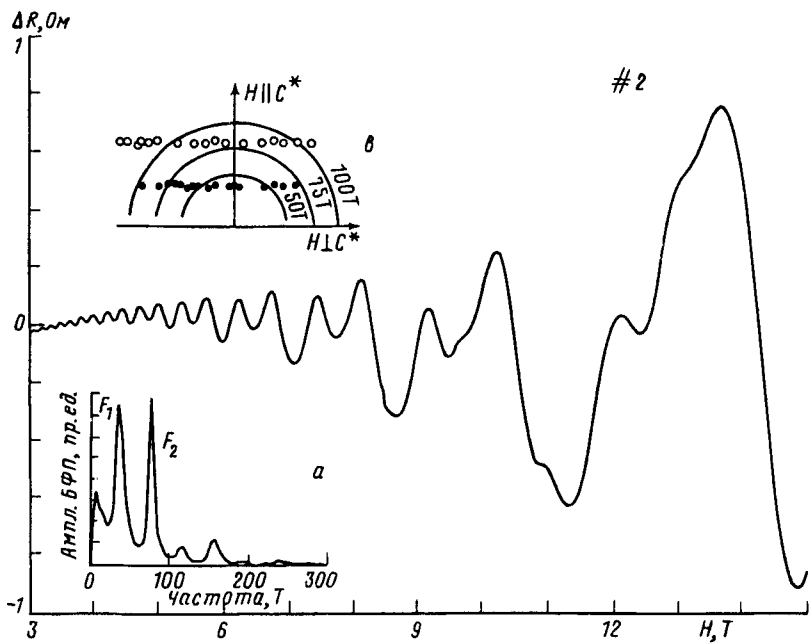


Рис.2. Осцилляции Шубникова - де Гааза в образце 2 (вычтена регулярная часть магнитосопротивления) при направлении поля вблизи $H \parallel c^*$, $T = 1,5\text{K}$, $J \parallel a$. На вставках: а) БФП осцилляций, представленных на рисунке, б) угловые зависимости частот ОШдГ F_1 и F_2 в полярных координатах

полоскам. В качестве источников магнитного поля применялись сверхпроводящий соленоид с полем до 15 Т и импульсный соленоид с полем до 36 Т. Результаты измерений осциллирующего сопротивления анализировались с помощью метода быстрого фурье-преобразования (БФП).

Температурная зависимость сопротивления исследованных образцов в нулевом магнитном поле при токе, параллельном проводящим слоям, качественно совпадает с аналогичными зависимостями в [4,5]. В случае протекания тока перпендикулярно слоям скачок сопротивления, связанный с фазовым переходом первого рода, менее выражен. Диелектризация ниже 30 К наблюдалась на всех измеренных образцах.

При направлениях поля $H \parallel c^* \pm 55^\circ$ наблюдались ОШдГ. Амплитуда таких осцилляций менялась от образца к образцу. Осцилляции, представленные на рис.1, наблюдались на одном из образцов при направлении измерительного тока, перпендикулярном проводящим слоям. Как видно из рисунка, амплитуда ОШдГ столь велика, что осцилляции вполне наблюдаемы уже в полях порядка 2 – 3 Т. Хорошо выражены ОШдГ и при направлениях измерительного тока вдоль проводящих слоев. Пример осцилляций в этом случае с вычтенной регулярной частью магнитосопротивления изображен на рис.2.

ОШдГ проявляются и на угловой зависимости сопротивления в магнитном поле в виде угловых осцилляций (рис.3). Изменение фазы таких осцилляций при уменьшении величины магнитного поля (см. рис.3) подтверждает их шубниковскую природу. Угловых осцилляций классической части магнитосопротивления, свойственных некоторым квазидвумерным органическим металлам

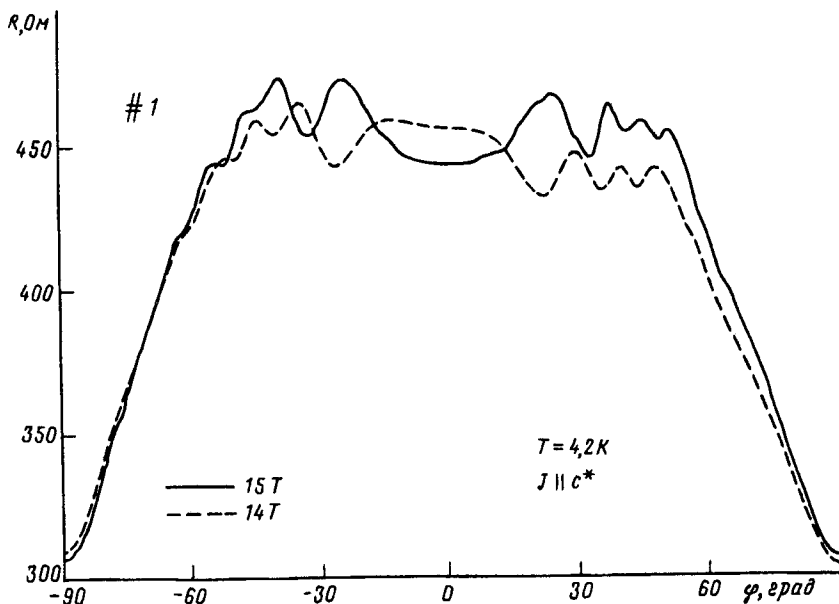


Рис.3. Угловые зависимости сопротивления образца 1 в магнитных полях 14Т и 15Т, $J \parallel c^*$, $T = 4,2\text{ К}$

и связанных с движением электронов по замкнутым [7] и по открытым [8] орбитам, в кристаллах $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обнаружено не было.

Фурье-анализ шубниковских осцилляций показывает, что они представляют собой результат сложения как минимум двух основных осцилляций с частотами F_1 и F_2 , которые зависят от направления поля и при направлении $H \parallel c^*$ составляют 38 и 81 Т, соответственно (см. вставку а к рис.2). При этом направлении поля в области не слишком больших полей доминируют осцилляции с частотой F_2 . Вклад осцилляций с частотой F_1 становится заметным только в области больших магнитных полей (см. вставку к рис.1 и рис.2). Циклотронная масса носителей в плоскости ab , соответствующая осцилляциям с частотой F_2 составляет $m^* = 1,1m_0$. С увеличением угла ϕ (ϕ – угол между направлением поля и направлением c^*) амплитуда осцилляций с частотой F_2 уменьшается значительно быстрее, чем амплитуда осцилляций с частотой F_1 . Это приводит к тому, что при углах $\phi > 45^\circ$ почти полностью преобладают осцилляции с частотой F_1 .

Зависимость частот ОШдГ F_1 и F_2 от угла ϕ представлена на вставке б рис.2. Такая зависимость позволяет с неплохой точностью представить ПФ, соответствующие осцилляциям с частотами F_1 и F_2 в форме цилиндров с осями вдоль c^* . Площади сечения цилиндров плоскостью, перпендикулярной оси c^* , составляют приблизительно 0,8% и 1,7% соответствующего сечения зоны Бриллюэна.

Таким образом, по крайней мере часть ПФ в $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при низких температурах представляет собой два цилиндра с осями, перпендикулярными проводящим плоскостям, и с очень малыми по сравнению с зоной

Бриллюэна площадями сечения. Образующие цилиндры гофрированы, по всей видимости, чрезвычайно слабо, ибо отсутствуют такие известные признаки гофрировки, как биения ОШдГ [9] и угловые осцилляции классической части магнитосопротивления [7].

В процессе подготовки работы к публикации поступила информация о том, что С.Калих, Д.Швейтцер и другие [10] при исследовании магнитосопротивления в $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получили результаты, близкие к предлагаемым в настоящем сообщении.

Авторы признательны И.Ф.Щеголеву и В.Н.Лаухину за полезные дискуссии, А.С.Боровику-Романову, Я.Клямуту и Э.Б.Ягубскому за поддержку работы.

Работа поддерживается Научным советом по проблеме ВТСП и выполнена в рамках проекта №93-030 "Поиск" Государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость".

-
1. T.Ishiguro and K.Yamaji, *Organic superconductors*. Springer-Verlag, Series in Solid State Sciences, Berlin 1990.
 2. Р.П.Шibaева, Структурная кристаллография. М.: Наука, 1991, с.41.
 3. M.A.Beno, H.H.Wang, A.M.Kini et al, *Inorganic Chem.* **29**, 1599 (1990).
 4. S.Kahlich, D.Schweitzer, P.Auban-Senzier et al. *Sol. St. Comm.* **83**, 17 (1992).
 5. L.I.Buravov, A.G.Khomenko, N.D.Kushch et al. *J. Phys. I France* **2**, 529 (1992).
 6. Р.П.Шibaева, В.Е.Заводник, *Кристаллография* **38**, 114 (1993).
 7. M.V.Kartsovnik, V.N.Laukhin, S.I.Pesotskii et al. *J. Phys. I France* **2**, 89 (1992).
 8. M.V.Kartsovnik, A.E.Kovalev, V.N.Laukhin et al. *J. Phys. I France* **2**, 223 (1992).
 9. М.В.Карцовник, П.А.Кононович, В.Н.Лаухин и др. *ЖЭТФ* **97**, 1305 (1990).
 10. S.Kahlich, D.Schweitzer, C.Rovira et al, *Zeitschrift fur Physik* (1994) in press.