



Doctoral Thesis

Highly mobile oxygen holes in wide band gap oxide insulators and electronic transport properties of the organic superconductor (MDT-TTF-)₂AuI₂

Author(s):

Freund, Minoru M.

Publication Date:

1990

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000578774> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Highly Mobile Oxygen Holes in
Wide Band Gap Oxide Insulators
and
Electronic Transport Properties of the
Organic Superconductor
(MDT-TTF)₂ AuI₂

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH
for the degree of
Doctor of Natural Sciences



presented by
MINORU M. FREUND
Dipl. Phys. ETH
born on February 1st, 1962
Pennsylvania, U.S.A.

accepted on the recommendations of :

Prof. Dr. J.L. Olsen, examiner
Prof. Dr. K.A. Müller, co-examiner
Dr. B. Hilti, co-examiner

Abstract

The first part of this thesis reports on the study of a huge unexpected anomaly of the *static dielectric constant* (ϵ) and the existence of a *positive surface charge* of wide band gap oxide insulators like MgO, fused silica and transition metal rich natural *olivine*, measured with a new analytical technique, which we call Charge Distribution Analysis (CDA). To explain this anomaly, we postulate that during crystal growth traces of H₂O are incorporated in the lattice forming two OH⁻ groups at Mg²⁺ vacancies. They are split in a charge transfer process into two O⁻ states and two H atoms, which recombine to give diffusively mobile H₂. The two O⁻ form a singlet spin-paired peroxy entity (O²⁻, 2). The peroxy dissociates into vacancy bound O⁻ (V⁻ center) and mobile O⁻ at ≈ 670 K in MgO. (Mobility of the free holes reaches $\mu \approx 4$ cm²/V·s at 900 K). These unbound O⁻ states are *large polarons* and induce several interesting effects: (i) They increase ϵ of MgO from ≈ 9 (at RT) to ≈ 150 (above 500 °C). (ii) The O⁻ segregate to the surface, giving rise to a highly oxidized surface and a positive surface charge, with a charge density of the order of $5 \cdot 10^{21}$ cm⁻³, causing a high surface conductivity. (iii) Surface O⁻ recombine to O²⁻ and O, leading to O evaporation above 900 K. (iv) The O⁻ trap on transition metal impurities and change their valence. The focus of this study was to examine the carrier generation process by the dissociation of peroxy into charge carriers, and the relevance to the ceramic High- T_c superconductors (HTSC).

The second part of this thesis, reports on a study of the electrical transport properties of the 2D organic superconductor (OSC) (MDT-TTF)₂AuI₂. Specifically, I have analyzed the superconducting transition at $T_c = 5.0$ K, the normal state resistivity, the magnetic susceptibility, the upper and lower critical fields H_{c2} and H_{c1} , the magnetoresistance as well as some other parameters measured by *EPR*. The discussion compares this specific OSC with other organic charge transfer salts and make parallels to the ceramic HTSC. Many of the unusual properties that do not exist in normal metals are due to the large anisotropy of the conductivity ($\sigma_{||}/\sigma_{\perp} > 1000$) and the weak screening of the free charge carriers in low-dimensional systems.

Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Dissertation berichte ich über eine riesige, unerwartete Anomalie in der *statischen dielektrischen Konstante* (ϵ) und die Existenz einer positiven *Oberflächenladung* in Isolatoren mit einer grossen Bandlücke, wie MgO, Quarzglas und dem natürlichen Mineral, *Olivin*. Für diese Experimente haben wir eine neue analytische Methode, genannt CDA (Charge Distribution Analysis), benützt. Um diese Anomalie zu erklären, postulieren wir, dass während des Kristallwachstums Spuren von H₂O im Kristallgitter als OH⁻ Gruppen an Mg²⁺ Leerstellen eingebaut werden. Diese OH⁻ spalten sich unter Elektronenaustausch in zwei O⁻ Zustände und zwei H Atome auf, welche zu diffundierendem H₂ rekombinieren. Zwei O⁻ Zustände bilden ein singlet spingepaartes Peroxy (O₂⁻), welches bei ≈ 670 K (in MgO) in ein Leerstellen gebundenes O⁻ (V⁻ Zentrum) und ein mobiles O⁻ dissoziieren (Mobilität des freien O⁻ $\mu \approx 4$ cm²/V·s bei 900 K). Diese freien Löcher sind *grosse Polaronen* und induzieren einige interessante Effekte: a) ϵ vergrössert sich von ≈ 9 (bei RT) zu ≈ 150 (oberhalb 500 °C). b) Die Löcher segregieren zur Oberfläche und führen zu einer oxidierten und positiv geladenen Oberfläche, mit einer Ladungsdichte von $\approx 5 \cdot 10^{21}$ cm⁻³, welche eine hohe Oberflächenleitfähigkeit verursacht. c) Oberhalb 900 K rekombinieren Oberflächen O⁻ zu O²⁻ und flüchtigem O. d) Die O⁻ können auf Übergangsmetallkationen eingefangen werden, und so deren Valenz ändern. Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die Untersuchung von Ladungsträgern aus der Dissoziation von Peroxy Einheiten, und deren Relevanz zum Verständniss der keramischen Hoch- T_c Supraleiter (HTSC).

Der zweite Teil behandelt die elektrischen Transporteigenschaften des 2D organischen Supraleiters (OSL) (MDT-TTF)₂AuI₂. Speziell habe ich den supraleitenden Übergang bei $T_c = 5$ K untersucht, sowie den normaleitenden Zustand, die magnetische Suszeptibilität, die kritischen Felder H_{c1} und H_{c2} , den Magnetowiderstand sowie einige EPR Werte. Die Diskussion behandelt diesen speziellen OSL mit anderen OSL und enthält einen Vergleich mit den HTSC. Viele dieser ungewöhnlichen Eigenschaften beruhen auf der starken Anisotropie der Leitfähigkeit ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} > 1000$) sowie der schwachen Abschirmung der freien Ladungsträger in niedrigen Dimensionen.