

Осцилляции Шубникова–де Гааза в новом двухслойном квазидвумерном органическом металле $(\text{ETS})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$

Р. Б. Любовский^{1*}, С. И. Песоцкий^{1*}, Г. В. Шилов⁺, Е. И. Жилиева⁺, А. М. Флакина⁺, Р. Н. Любовская⁺

⁺Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черногловка, Россия

^{*}Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, 53-421 Вроцлав, Польша

Поступила в редакцию 5 июня 2013 г.

После переработки 1 июля 2013 г.

Исследованы межслоевое и внутрислоевое сопротивление и осцилляции Шубникова–де Гааза в новом квазидвумерном органическом металле $(\text{ETS})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ с периодически меняющейся структурой катионных слоев. Показано, что межслоевое сопротивление соответствует некогерентному или слабо некогерентному режиму переноса. Осцилляции магнитосопротивления описываются моделью цепочки когерентных магнитопробойных орбит с учетом эффекта квантовой интерференции. Поведение как межслоевого транспорта, так и квантовых осцилляций хорошо согласуется с теоретическими расчетами зонной структуры.

DOI: 10.7868/S0370274X13150125

Традиционные (или обычные) органические квазидвумерные металлы активно исследуются уже свыше четверти века. Они представляют собой монокристаллические образцы катион-радикальных солей, синтезированные на основе молекулы бис(этилендитио)тетратиафульвалена (ЕТ) и ее производных. В процессе синтеза формируются слоистые образцы, в которых катионные слои, состоящие из молекул ЕТ и обладающие металлической проводимостью вдоль слоя, чередуются с непроводящими анионными слоями [1–3]. В результате получается хорошо выраженный слоистый органический металл с анизотропией проводимости вдоль и поперек слоев порядка 10^3 – 10^4 . Одна из особенностей традиционных органических металлов заключается в том, что молекулярная и электронная структура катионных слоев в них одинакова или почти одинакова. Это приводит к одинаковой поверхности Ферми (ПФ) для каждого катионного слоя. При этом общая ПФ для всей обратной решетки имеет форму цилиндра с осью, перпендикулярной металлическим слоям [1–3]. Другой важной особенностью большинства традиционных органических металлов является свойственное металлам уменьшение как внутрислоевого, так и межслоевого сопротивления с понижением температуры [3]. Недавно синтезирован новый класс квазидвумерных органических металлов – так называемые двухслойные металлы [4–8]. В этих материалах электронные и молекулярные структуры соседних

катионных слоев отличаются друг от друга, т.е. свойства катионного слоя, в частности ПФ, транслируются через слой. Подобная конфигурация может иметь различные варианты. Соседние слои могут быть металлами, но с различными ПФ [4, 5]. Могут соседствовать металлический и диэлектрический [6] или металлический и полуметаллический [7, 8] слои. В работе [8] исследованы структура и свойства двухслойного квазидвумерного органического металла $(\text{ETS})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$. Рентгеноструктурный анализ показал наличие в нем двух различных чередующихся катионных слоев. Расчет зонной структуры установил, что один из слоев представляет собой диэлектрик с малой щелью, ширина которой не превосходит точность расчета. Второй слой является металлом с ПФ, представленной на рис. 1. Анализ

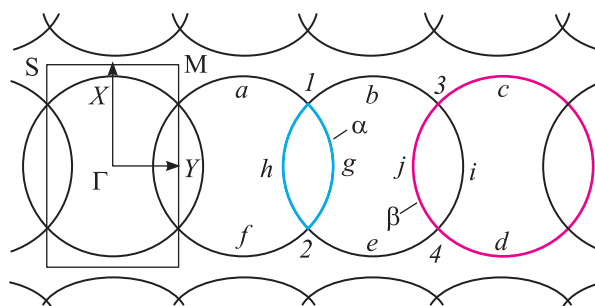


Рис. 1. Поверхность Ферми в металлическом катионном слое в $(\text{ETS})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ [8]

квантовых осцилляций в $(\text{ETS})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ показал хорошее согласие частотного спектра осцилляций с теоретическими расчетами [8].

¹)e-mail: pesot@icp.ac.ru

В настоящей работе представлены результаты исследования осцилляций Шубникова–де Гааза (ШдГ) в изоструктурном двухслойном органическом металле $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$, где BETS = бис(этилендитио)тетраселенофульвален. В этом соединении часть атомов серы в молекуле ET заменена на атомы селена. Поскольку металлическую проводимость в солях ET обеспечивает перекрытие орбиталей именно атомов серы, можно ожидать заметных изменений проводящих свойств в BETS-комплексе даже при условии идентичности его кристаллической и электронной структуры и структуры ET-аналога.

Исследование магнитосопротивления в $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ проводилось в монокристаллических образцах стандартным четырехконтактным методом при гелиевых температурах в полях до 14 Тл, создаваемых сверхпроводящим магнитом. Образцы представляли собой неправильные параллелепипеды со средними размерами $1 \times 0.3 \times 0.04 \text{ мм}^3$, причем проводящие слои располагались перпендикулярно грани с наименьшим размером. На рис. 2 приведены температурные за-

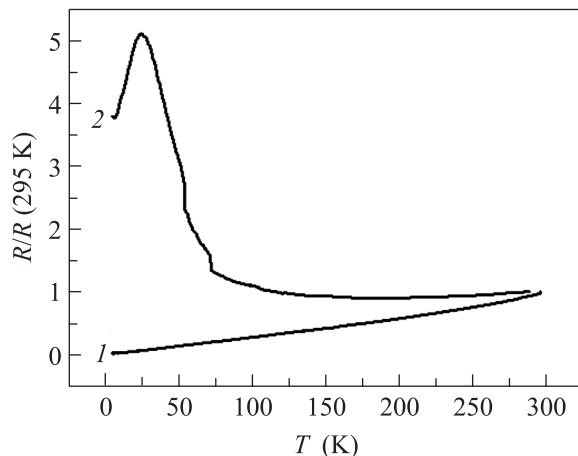


Рис. 2. Температурные зависимости внутрислоевого (1) и межслоевого (2) сопротивления для $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$

висимости сопротивления вдоль проводящих слоев (кривая 1) и перпендикулярно к ним (кривая 2) в отсутствие магнитного поля. Эти зависимости были получены при разных циклах охлаждения одного и того же образца и при различной геометрии измерительных контактов. Сопротивление при комнатной температуре составило приблизительно 20 и 150 Ом для продольной и поперечной компонент соответственно. Зависимость продольного (внутрислоевого) сопротивления соответствует металлическому поведению, а поперечное (межслоевое) сопротивление

вплоть до $T \sim 22 \text{ К}$ имеет неметаллический характер. Такое сочетание разнохарактерного поведения межслоевого и внутрислоевого сопротивлений существенно отличает исследованный материал от большинства традиционных органических квазидвумерных металлов [3]. При этом оно не выглядит неожиданным. Неметаллический ход межслоевого сопротивления соответствует некогерентному переносу электронов, определяемому соотношением времен

$$\tau_h = \hbar/t \gg \tau_c, \quad (1)$$

где τ_h – время межслоевого перехода, t – интеграл межслоевого перекрытия, τ_c – время рассеяния электрона в слое [2, 3, 9–11]. При условии эквивалентности кристаллической и электронной структур в ET- [8] и BETS-металлах переход электрона с металлического слоя на соседний слой с сохранением импульса исключается. Следовательно, величина t резко падает, что ведет к выполнению соотношения (1). Сходное поведение температурных зависимостей сопротивления наблюдалось и в ET-аналоге [8]. Максимум межслоевого сопротивления при $T \sim 22 \text{ К}$, по всей вероятности связан со сменой режима межслоевого переноса от некогерентного к слабо некогерентному, соответствующему временному соотношению $\hbar/t \sim \tau_c$ главным образом за счет увеличения времени рассеяния электрона в слое при низких температурах. Для такого режима характерна металлическая зависимость сопротивления от температуры [2, 3, 9–11].

На рис. 3 представлен фурье-спектр осцилляций ШдГ в $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$. Пример таких ос-

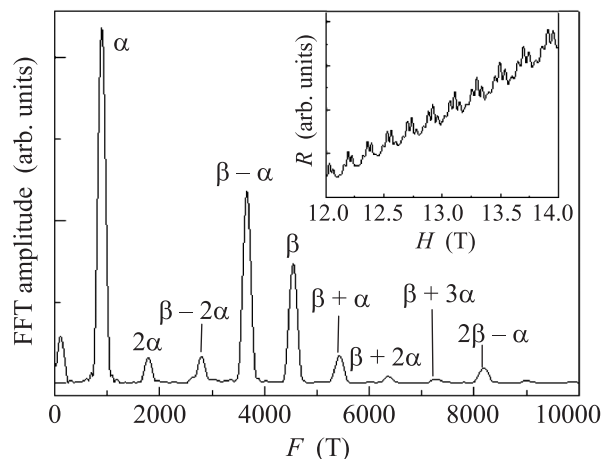


Рис. 3. Фурье-спектр осцилляций Шубникова–де Гааза (представленных на вставке к рисунку) для $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ при $T = 1.5 \text{ К}$, $\theta = 9^\circ$

цилляций приведен на вставке к рис. 3. Данный спектр хорошо согласуется с теоретическими расче-

тами ПФ для ЕТ-соли (см. рис. 1). Величины всех частот осцилляций зависят от угла θ между направлением магнитного поля и нормалью к проводящим слоям: $F_i(\theta) = F_i(0)/\cos\theta$, где $i = \alpha, \beta, 2\alpha, \dots$. Такой закон определяет цилиндрическую ПФ, характерную для квазидвумерных металлических систем. Спектр содержит две фундаментальные частоты, F_α ($F_\alpha(0) = 860$ Тл) и F_β ($F_\beta(0) = 4400$ Тл), соответствующие α - и β -орбитам, охватывающим 19 и 100% площади первой зоны Бриллюэна соответственно. Циклотронные массы, связанные с этими частотами и вычисленные из температурных зависимостей амплитуды осцилляций при направлении поля, перпендикулярном проводящим слоям, составляют $m_\alpha = (1.1 \pm 0.1)m_0$ и $m_\beta = (1.9 \pm 0.1)m_0$, где m_0 – масса свободного электрона. Существование α - и β -частот вызвано возникновением щели в точках 1–4 пересечения границы зоны исходной поверхностью Ферми, составляющей 100% зоны Бриллюэна (два электрона на элементарную ячейку). В результате образуются замкнутая дырочная α -орбита ($h1g2h$) и два листа открытой электронной орбиты ($\dots abc\dots$ и $\dots def\dots$) (см. рис. 1) [8]. Магнитный пробой и, как следствие, переход электрона через щель с α -орбиты на открытые участки формируют замкнутую магнитопробойную β -орбиту.

Помимо фундаментальных частот, спектр содержит комбинационные частоты (рис. 3), часть из которых ($F_{\beta+\alpha}$, $F_{\beta+2\alpha}$, $F_{\beta+3\alpha}$, $F_{2\beta-\alpha}$) соответствует замкнутым магнитопробойным орбитам, образующим цепочку связанных когерентных орбит, описываемых моделью [12]. В пользу этого говорит оценка циклотронной массы для частоты $F_{\beta+\alpha}$: $m_{\beta+\alpha} = (2.9 \pm \pm 0.2)m_0 \approx m_\beta + m_\alpha$. Вторая часть комбинационных частот, $F_{\beta-\alpha}$ и $F_{\beta-2\alpha}$, не имеет разрешенных замкнутых орбит. Она, скорее всего, связана с эффектом квантовой интерференции [13]. В этом варианте частоте $F_{\beta-\alpha}$ соответствует интерферометр с траекториями $abief$ и agf , а частоте $F_{\beta-2\alpha}$ – с траекториями $abief$ и $aghge$. Как и в случае с цепочкой замкнутых орбит, подтверждение интерференционной природы этих частот дает соотношение циклотронных масс: $m_{\beta-\alpha} = (1.0 \pm 0.1)m_0 \approx m_\beta - m_\alpha$ и $m_{\beta-2\alpha} = (0.6 \pm 0.3)m_0 \sim m_\beta - 2m_\alpha$.

Следует особо отметить, что все циклотронные массы, связанные с замкнутыми орбитами в $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$, почти вдвое меньше аналогичных циклотронных масс в изоструктурном комплексе $(\text{ET})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ [8]. По всей вероятности, этот факт объясняется существенным ослаблением многочастичных взаимодействий в металле, синтезированном на основе BETS. Такое

ослабление неоднократно наблюдалось ранее в традиционных BETS-комплексах [14–16]. Причина его до сих пор остается не до конца ясной.

Таким образом, для нового двухслойного органического металла $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ установлено следующее: 1) поведение температурной зависимости сопротивления и осцилляций ШдГ хорошо согласуется с теоретическими расчетами зонной структуры и ПФ; 2) осцилляции ШдГ удовлетворительно описываются в рамках модели цепочки когерентных магнитопробойных орбит с учетом эффекта квантовой интерференции; 3) уменьшение величин циклотронных масс в исследованном материале по сравнению с ЕТ-аналогом, скорее всего, связано со значительным ослаблением многочастичных взаимодействий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект # 11-03-01039-а).

1. J. Wosnitzer, *Fermi Surface of Low – Dimensional Organic Metals and Superconductors*, Springer – Verlag, Berlin – Heidelberg, 1996.
2. M. V. Kartsovnik, *Chem. Rev.* **104**, 4737 (2004).
3. M. V. Kartsovnik, in *The Physics of Organic Conductor and Superconductors* (ed. by A. Lebed), Springer, Berlin–Heidelberg, 2008, p. 185.
4. D. Vignolles, A. Audouard, R. B. Lyubovskii et al., *Solid State Science* **9**, 1144 (2007).
5. J. A. Schlueter, L. WWiehi, H. Park et al., *JACS* **132**, 16308 (2010).
6. L. V. Zorina, S. S. Khasanov, S. V. Simonov et al., *Crystal Engineering Communications* **13**, 2430 (2011).
7. G. V. Shilov, E. I. Zhilyaeva, A. M. Flakina et al., *Crystal Engineering Communications* **13**, 1467 (2011).
8. A. Audouard, J.-Y. Fortin, D. Vignolles et al., *EPL (Europhysics Lett.)* **97**, 57003 (2012).
9. R. McKenzie and P. Moses, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4492 (1998).
10. P. Moses and R. H. McKenzie, *Phys. Rev. B* **60**, 7998 (1999).
11. M. V. Kartsovnik, P. D. Grigoriev, W. Biberacher, and N. D. Kushch, *Phys. Rev. B* **79**, 165120 (2009).
12. L. M. Falicov and H. Stachowiak, *Phys. Rev.* **147**, 505 (1966).
13. R. W. Stark and C. B. Friedberg, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 556 (1971).
14. С. И. Песоцкий, Р. Б. Любовский, М. В. Карцовник и др., *ЖЭТФ* **115**, 205 (1999).
15. С. И. Песоцкий, Р. Б. Любовский, В. Биберахер и др., *ЖЭТФ* **121**, 504 (2002).
16. С. И. Песоцкий, Р. Б. Любовский, М. В. Карцовник и др., *ЖЭТФ* **136**, 771 (2009).