

# КВАНТОВЫЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ В КВАЗИДВУМЕРНОМ ДВУХСЛОЙНОМ ОРГАНИЧЕСКОМ МЕТАЛЛЕ (ET)<sub>4</sub>HgBr<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)

*Р. Б. Любовский<sup>a,b</sup>, С. И. Песоцкий<sup>a,b\*</sup>, Г. В. Шилов<sup>a</sup>,*

*Е. И. Жилыева<sup>a</sup>, А. М. Флакина<sup>a</sup>, Р. Н. Любовская<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> *Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

<sup>b</sup> *International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures  
52-421, Wrocław, Poland*

Поступила в редакцию 18 сентября 2015 г.

Исследовано поведение квантовых осцилляций де Гааза – ван Альфена и Шубникова – де Гааза в квазидвумерном двухслойном органическом металле (ET)<sub>4</sub>HgBr<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектры осцилляций качественно согласуются с теоретическими расчетами зонной структуры. Угловая зависимость амплитуды осцилляций магнитосопротивления содержит «спиновые нули», анализ положения которых позволил оценить величину константы электрон-фононного взаимодействия:  $\lambda \approx 0.2$ .

DOI: 10.7868/S0044451016080174

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Традиционные органические квазидвумерные металлы представляют собой монокристаллические образцы катион-радикальных солей, синтезированных на основе молекулы ET (бис(этилендитио)тетрагидрофульвален) и ее производных. В процессе синтеза формируются слоистые образцы, в которых катионные слои, состоящие из молекул ET и обладающие металлической проводимостью вдоль слоя, чередуются с изолирующими анионными слоями [1–3]. Таким образом, в результате получается хорошо выраженный слоистый органический металл с анизотропией проводимости вдоль и перпендикулярно слоям порядка  $10^3$ – $10^4$ . В традиционных органических металлах молекулярная и электронная структура катионных слоев 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]. Квазидвумерный органический металл (ET)<sub>4</sub>HgBr<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) при-

надлежит к новому классу слоистых проводников, так называемых двухслойных органических металлов [4]. В материалах этого класса электронная и молекулярная структура соседних катионных слоев отличается друг от друга, т.е. свойства катионного слоя, в частности ПФ, транслируются через слой. Подобная конфигурация может иметь различные варианты. Соседние катионные слои могут быть металлами с различными ПФ, также соседствовать могут металлический и диэлектрический слои или металлический и полуметаллический [4]. В работе [5] исследованы структура и свойства двухслойного квазидвумерного органического металла (ET)<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>), изоструктурного (ET)<sub>4</sub>HgBr<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) по крайней мере при температурах ниже 280 К [4]. Анализ рентгеноструктурных данных показал наличие в нем двух различных чередующихся катионных слоев с различными типами упаковки молекул ET. Расчет зонной структуры установил, что один из слоев с упаковкой  $\alpha$ -типа представляет собой диэлектрик с малой щелью, ширина которой не превышает точность расчета. Второй слой,  $\theta$ -типа, является металлом с ПФ, представленной на рис. 1. Анализ квантовых осцилляций в (ET)<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) показал хорошее согласие частотного спектра осцилляций с теоретическими расчетами [5]. Такое

\* E-mail: pesot@icp.ac.ru

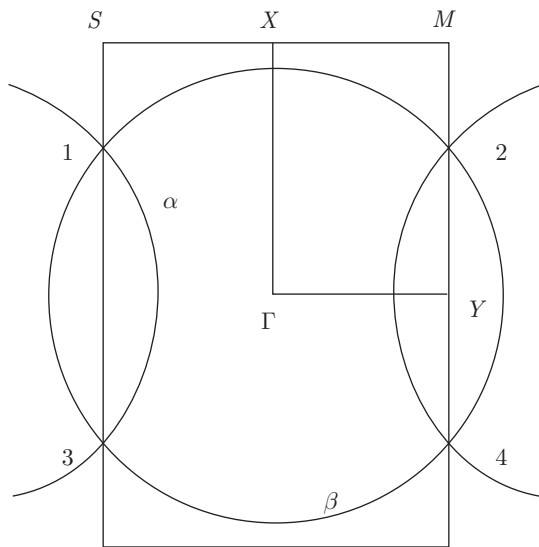


Рис. 1. Поверхность Ферми в металлическом катионном слое в  $(\text{ET})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  [5]

устройство катионных слоев отражается, прежде всего, на режиме межслоевого транспорта. В работах [6, 7] на основании анализа температурных зависимостей сопротивления и угловых зависимостей магнитосопротивления сделано заключение о некогерентном характере межслоевого переноса в  $(\text{ET})_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ , при котором время перехода электрона на соседний металлический слой  $\tau_h = \hbar/t$ , где  $t$  — энергия (интеграл) переноса, должно существенно превышать время рассеяния внутри слоя  $\tau_c$ . В настоящей работе приводятся результаты детальных исследований квантовых осцилляций де Гааза – ван Альфена (дГВА) и Шубникова – де Гааза (ШдГ), анализируется спектр осцилляций, оценивается влияние многочастичных взаимодействий на их амплитуду.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования стали монокристаллические образцы в форме неправильного параллелепипеда со средними размерами  $(1.5 \times 0.5 \times 0.02)$  мм<sup>3</sup>. Проводящие слои в них располагаются параллельно основной плоскости. Наблюдение осцилляций дГВА осуществлялось по методике [8], включающей емкостной магнитометр. Осцилляции ШдГ изучались с использованием стандартного четырехконтактного метода. Измерительный ток всегда направлялся перпендикулярно проводящим слоям. Минимальная температура при измерении намагниченности достигала  $T \approx 0.45$  К, а при измерении магнитосо-

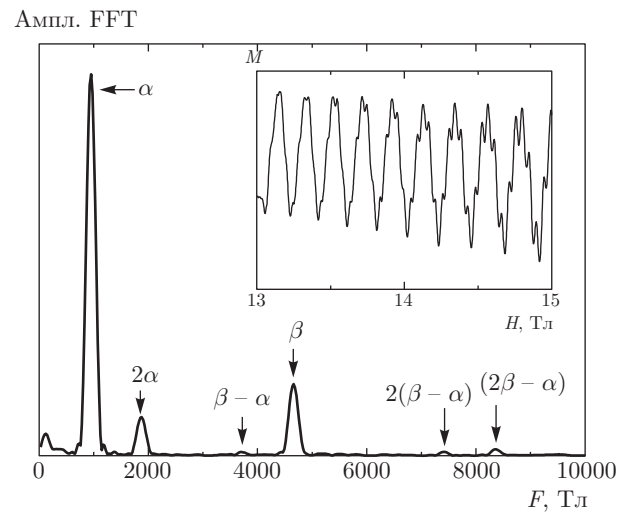


Рис. 2. Фурье-спектр осцилляций де Гааза – ван Альфена (представленных на вставке к рисунку) в  $(\text{ET})_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ ;  $T = 0.45$  К,  $\theta = -13^\circ$

противления минимальная температура составляла  $T \approx 1.5$  К. Все измерения проводились в стационарных магнитных полях величиной до 15 Тл.

На рис. 2 представлен фурье-спектр осцилляций дГВА в  $(\text{ET})_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ . Пример таких осцилляций изображен на вставке к рис. 2. Спектр качественно согласуется с теоретическими расчетами ПФ (рис. 1). Величины всех частот осцилляций зависят от угла  $\theta$  между направлением магнитного поля и нормалью к проводящим слоям по закону  $F(\theta) = F(0)/\cos\theta$ . Такой закон свидетельствует о цилиндрическом характере ПФ, типичном для квазидвумерных металлических систем. Спектр содержит две фундаментальные частоты  $F_\alpha$  ( $F_\alpha(0) \approx 920$  Тл) и  $F_\beta$  ( $F_\beta(0) \approx 4500$  Тл), соответствующие орбитам  $\alpha$  и  $\beta$ , охватывающим соответственно 20% и 100% площади первой зоны Бриллюэна. Циклотронные массы, связанные с этими частотами и вычисленные из температурных зависимостей амплитуды осцилляций при направлении поля, перпендикулярном проводящим слоям, составляют

$$m_\alpha = (2.0 \pm 0.1)m_0, \quad m_\beta = (4.0 \pm 0.2)m_0,$$

где  $m_0$  — масса свободного электрона. Существование частот  $\alpha$  и  $\beta$  вызвано возникновением малой щели в точках пересечения исходной ПФ (точки 1, 2, 3 и 4 на рис. 1), составляющей 100% зоны Бриллюэна (два электрона на элементарную ячейку), границы зоны. В результате образуются замкнутая дырочная орбита  $\alpha$  и два листа открытой электронной орбиты (см. рис. 1) [5]. Магнитный пробой и,

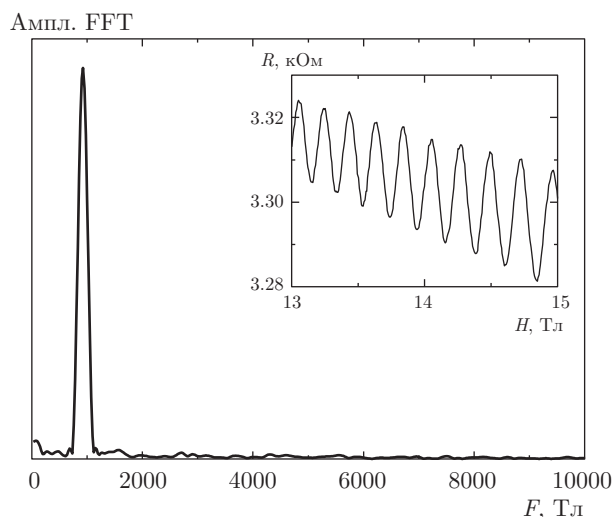


Рис. 3. Фурье-спектр осцилляций Шубникова–де Гааза (представленных на вставке к рисунку) в  $(\text{ET})_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ ;  $\theta = 0$ ,  $T = 1.5$  К

как следствие, переход электрона с орбиты  $\alpha$  на открытые участки формируют замкнутую магнитопробойную орбиту  $\beta$ . Помимо фундаментальных частот спектр содержит комбинационные частоты (рис. 2)  $F_{2\beta-\alpha}$ , и  $F_{\beta-\alpha}$  и вторые гармоники. Первая из них соответствует замкнутой магнитопробойной орбите, входящей в цепочку связанных когерентных орбит, описываемых моделью [9]. В пользу этого свидетельствует оценка циклотронной массы для частоты  $F_{2\beta-\alpha}$ :

$$m_{2\beta-\alpha} = (5.5 \pm 0.5)m_0 \sim 2m_\beta - m_\alpha.$$

Комбинационная частота  $F_{\beta-\alpha}$  не имеет разрешенной орбиты, но анализ ее природы затруднен из-за малой величины амплитуды.

На вставке к рис. 3 представлены осцилляции ШдГ в  $(\text{ET})_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ . Спектр осцилляций (рис. 3) содержит единственную частоту, связанную с  $\alpha$ -орбитой  $F_\alpha(0) \approx 920$  Тл, которой соответствует циклотронная масса  $m_\alpha = (2.1 \pm 0.1)m_0$ . Частота и масса хорошо совпадают с аналогичными величинами, извлеченными из осцилляций дГвА. Отсутствие в спектре осцилляций ШдГ более высоких частот связано, очевидно, с более высокой температурой,  $T \approx 1.5$  К, при которой изучалось магнитосопротивление. На рис. 4 изображена угловая зависимость амплитуды осцилляций ШдГ в полярной плоскости при произвольном азимутальном угле. Симметричные минимумы при  $\theta = \pm(46 \pm 1)^\circ$  являются так называемыми спиновыми нулями, вызванными зее-

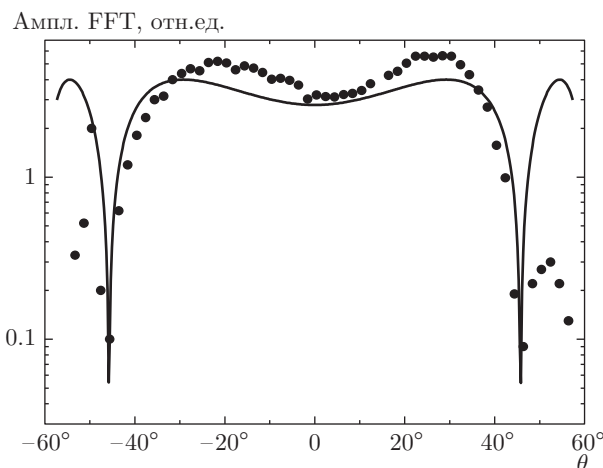


Рис. 4. Угловая зависимость амплитуды осцилляций Шубникова–де Гааза в полярной плоскости при произвольном азимутальном угле в  $(\text{ET})_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ ;  $H = 14$  Тл,  $T = 1.5$  К

мановским расщеплением уровней Ландау. Для первой гармоники такие нули появляются при условии

$$R_s = \cos(\pi\mu g/2) = 0,$$

где  $R_s$  — спиновый понижающий множитель в формуле Лифшица–Косевича,  $g$  — фактор Ланде и  $\mu$  — относительная эффективная циклотронная масса  $m_\alpha/m_0$ . Предположение, что циклотронная масса связана с углом  $\theta$  обычным для цилиндрической ПФ соотношением  $\mu(\theta) = \mu(0)/\cos\theta$ , позволяет вычислить расщепляющий фактор  $S$ :

$$S = g\mu(0)/2 = [(2N + 1) \cos \theta_N]/2 \approx 1.7 \pm 0.1, \quad (1)$$

где  $\theta_N = \pm 46^\circ$  — положение спиновых нулей и  $N = 2$ . Учет влияния многочастичных взаимодействий на расщепляющий фактор дается выражением [10]

$$S = g\mu(0)/2 = \mu_c(0)g_s(1 + \beta)/2(1 + \beta'),$$

где  $\mu_c(0)$  — относительная зонная масса, зависящая только от закона дисперсии,  $g_s$  — фактор Ланде, определенный из ЭПР ( $g_s \sim 2$  для большинства известных органических металлов [1]),  $\beta$  — константа электрон-электронного взаимодействия для циклотронной массы,  $\beta'$  — константа электрон-электронного взаимодействия для фактора Ланде. В то же время выражение для циклотронной массы, получаемой из температурной зависимости амплитуды квантовых осцилляций, с учетом многочастичных взаимодействий имеет вид

$$\mu(0) = \mu_c(0)(1 + \lambda)(1 + \beta),$$

где  $\lambda$  — константа электрон-фононного взаимодействия [10]. Пренебрегая электрон-электронным взаимодействием [11–13] ( $\beta = \beta' = 0$ ), легко вычислить величину константы электрон-фононного взаимодействия:  $\lambda \approx 0.2$ . Следует отметить, что наблюдение только одной пары симметричных спиновых нулей оставляет неопределенность в выборе целого числа  $N$  в соотношении (1). Однако, если положить  $N = 0$  или  $N = 1$ , то соответствующие величины константы электрон-фононного взаимодействия составят  $\lambda \sim 5$  и  $\lambda \sim 1$ , что представляется малореальным. При  $N \geq 3$  константа становится отрицательной. Таким образом, выбор  $N = 2$  выглядит оправданным, тем более, что близкая величина  $S \approx 1.73$  получается при аппроксимации экспериментальных результатов функцией  $Y = a \cos(\pi S / \cos \theta)$  (где  $a$  — масштабный параметр), соответствующей зависимости спинового понижающего множителя от полярного угла (сплошная линия на рис. 4). Полученная величина  $\lambda \approx 0.2$  находится в хорошем согласии с аналогичной величиной в традиционных органических квазидвумерных металлах  $(\text{ET})_2\text{TlHg}(\text{SeCN})_4$  [13] и  $(\text{ET})_2\text{NH}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4$  [14].

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено поведение квантовых осцилляций намагниченности и магнитосопротивления в квазидвумерном двухслойном органическом металле  $(\text{ET})_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ . Установлено, что

1) спектры осцилляций обоих типов качественно согласуются с теоретическими расчетами зонной структуры, выполненными для изоструктурного комплекса  $(\text{ET})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ ;

2) количественные значения характеристик осцилляций (частоты, циклотронные массы), извлеченные из анализа осцилляций различного типа, практически совпадают;

3) на угловой зависимости амплитуды осцилляций магнитосопротивления существуют симметричные минимумы, так называемые спиновые нули; анализ положения этих минимумов позволил оценить константу электрон-фононного взаимодействия:  $\lambda \approx 0.2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 1.1.1.9 Президиума РАН и в рамках проекта «Современные проблемы физики низких температур».

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Wosnitzer, *Fermi Surface of Low Dimensional Metals and Superconductors*, Springer-Verlag, Berlin (1996).
2. M. V. Kartsovnik, *Chem. Rev.* **104**, 4737 (2004).
3. M. V. Kartsovnik, in: *The Physics of Organic Superconductors and Conductors*, ed. by A. Lebed, Springer, Berlin–Heidelberg (2008).
4. R. Lyubovskaya, E. Zhilyaeva, G. Shilov et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **24**, 3820 (2014).
5. A. Audouard, J. Y. Fortin, D. Vignolles et al., *Europhys. Lett.* **97**, 57003 (2012).
6. E. I. Zhilyaeva, O. A. Bogdanova, A. M. Flakina et al., *Synth. Met.* **161**, 799 (2011).
7. R. B. Lyubovskii, S. I. Pesotskii, O. A. Bogdanova et al., *Russian Chem. Bull.* **60**, 1363 (2011).
8. P. Christ, W. Biberacher, H. Muller, and K. Andres, *Sol. St. Comm.* **98**, 451 (1994).
9. L. M. Falicov and H. Stachowiak, *Phys. Rev.* **147**, 505 (1966).
10. Д. Шенберг, *Квантовые осцилляции в металлах*, Мир, Москва (1994).
11. С. И. Песоцкий, Р. Б. Любовский, В. Биберахер и др., *ЖЭТФ* **121**, 504 (2002).
12. С. И. Песоцкий, Р. Б. Любовский, М. В. Карцовник и др., *ЖЭТФ* **136**, 771 (2009).
13. A. E. Kovalev, M. V. Kartsovnik, and N. D. Kushch, *Sol. St. Comm.* **87**, 705 (1993).
14. J. Wosnitzer, G. W. Crabtree, H. H. Wang et al., *Phys. Rev. B* **45**, 3018 (1992).