

05.3

Стабилизация металлического состояния в квазидвумерном органическом металле $(\text{ET})_8\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2$ под давлением 6 kbar

© Р.Б. Любовский^{1,2}, С.И. Песоцкий^{1,2,¶}, Е.И. Жилева¹,
С.А. Торунова¹, Р.Н. Любовская¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
Московская обл., Россия

² International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures,
Wroclaw, Poland

¶ E-mail: pesot@icp.ac.ru

Поступило в Редакцию 13 марта 2018 г.

Квазидвумерный органический металл $(\text{ET})_8\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2$ при охлаждении испытывает переход металл–диэлектрик при $T \sim 90$ К. Приложение внешнего давления $P \sim 6$ kbar полностью восстанавливает металлическое состояние и позволяет наблюдать осцилляции Шубникова–де Гааза с частотой $F \approx 215$ Т и циклотронной массой $m^* \approx 0.95m_0$. Поведение осцилляций согласуется с представлением поверхности Ферми в форме электронной и дырочной орбит, охватывающих одинаковые площади первой зоны Бриллюэна.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.22.46925.17287

Предметом представленных в настоящей работе исследований являются монокристаллические образцы органического квазидвумерного металла $(\text{ET})_8\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2$, принадлежащего к семейству четырех изоструктурных органических проводников с общей формулой $(\text{ET})_8\text{Hg}_4\text{X}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Y})_2$, где ET — бис(этилендитио)тетраафулвален; X, Y = Cl, Br. Для металлов этого семейства, как и для абсолютного большинства квазидвумерных органических металлов, синтезированных на основе ET и его производных, характерна слоистая структура, состоящая из чередующихся катионных и анионных слоев [1–3]. Катионные слои составлены из молекул ET, при этом хорошее перекрытие π -орбиталей атомов серы между молекулами обеспечивает металлический перенос квазичастиц вдоль слоев. Анионные непроводящие слои в металлах семейства состоят из заряженных анионов $4[\text{HgX}_3]^-$

и молекул растворителя $(C_6H_5Y)_2$ [4,5]. Таким образом, формируется хорошо выраженная квазидвумерная структура с анизотропией проводимости вдоль и перпендикулярно проводящим слоям порядка 10^3-10^4 . Квантово-химические расчеты показали, что при комнатной температуре и нормальном давлении все четыре соединения являются компенсированными металлами (четыре электрона на элементарную ячейку). Рассчитанная для них поверхность Ферми представляет собой электронный и дырочный „карманы“ с одинаковой площадью, величина которой незначительно различается в разных членах семейства и составляет порядка 10% от площади первой двумерной зоны Бриллюэна [5–8]. При понижении температуры в соединениях с $X = Y = Br$ (далее (Br, Br)) и $X = Br, Y = Cl$ (далее (Br, Cl)) происходит переход металл–диэлектрик при температурах $T \sim 120$ и ~ 90 К соответственно [4]. Соединения с $X = Y = Cl$ (далее (Cl, Cl)) и $X = Cl, Y = Br$ (далее (Cl, Br)) сохраняют металлическое состояние до самых низких температур [4]. Анализ структурных данных в соединении (Br, Br) показал, что при охлаждении вследствие конформационных изменений в молекулах ET перекрытие π -орбиталей в катионных слоях уменьшается, размер карманов сокращается и при $T_c \sim 120$ К формируется диэлектрическая щель [5]. Внешнее давление ослабляет конформационные изменения, и уже при давлении $P \sim 4$ kbar металлическое состояние в соединении (Br, Br) остается устойчивым вплоть до гелиевых температур [5]. Атомы хлора меньше атомов брома, и, как следствие, хлорсодержащий анион уменьшает размер элементарной ячейки, что приводит к сближению молекул ET и уменьшению конформационного влияния в катионном слое аналогично внешнему давлению. Возникает так называемый „эффект химического сжатия“ [5]. Результатом его является стабильное металлическое состояние в соединениях (Cl, Cl) и (Cl, Br) во всем диапазоне температур. Это состояние подтверждено наблюдением квантовых осцилляций магнитосопротивления и намагниченности в указанных материалах. Спектры таких осцилляций содержат фундаментальную частоту, хорошо согласующуюся с размерами теоретически рассчитанных замкнутых электронных и дырочных орбит ($F \sim 240$ Т). Помимо нее в области больших полей наблюдается богатый спектр частот, вызванных как появлением замкнутых магнитопробойных орбит, так и формированием интерференционных траекторий [7,8], характерных для двумерной сетки компенсированных орбит [9]. В настоящей работе предлагаются результаты анализа

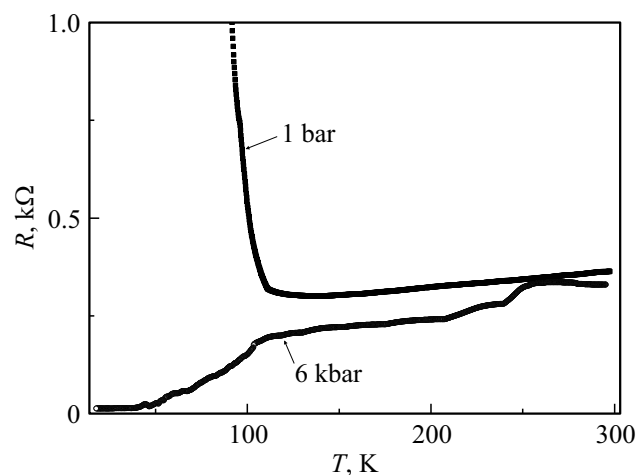


Рис. 1. Температурные зависимости межслоевого сопротивления в $(\text{ET})_8\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2$ при нормальном давлении и давлении $P \approx 6$ kbar.

низкотемпературного состояния органического проводника (Br, Cl) под давлением, в нем только атомы брома растворителя замещены атомами хлора. Это последний металл упомянутого семейства, который до сих пор практически не исследовался.

Измерение сопротивления в монокристаллических образцах (Br, Cl) проводилось стандартным четырехконтактным методом, при этом ток направлялся перпендикулярно проводящим слоям, т. е. измерялось межслоевое сопротивление. Такая геометрия эксперимента обеспечивает более равномерное распределение тока. Приложение внешнего гидростатического давления осуществлялось в камере высокого давления типа поршень–цилиндр с гидрофобной кремнийорганической жидкостью в качестве передающей среды.

На рис. 1 представлены температурные зависимости межслоевого сопротивления в (Br, Cl) при нормальном давлении и давлении $P \approx 6$ kbar. При отсутствии внешнего давления с понижением температуры поведение сопротивления вплоть до 100 K имеет вид, характерный для металла. Ниже этой температуры происходит диэлектрический переход, и уже к 80 K величина сопротивления растет на порядки. По

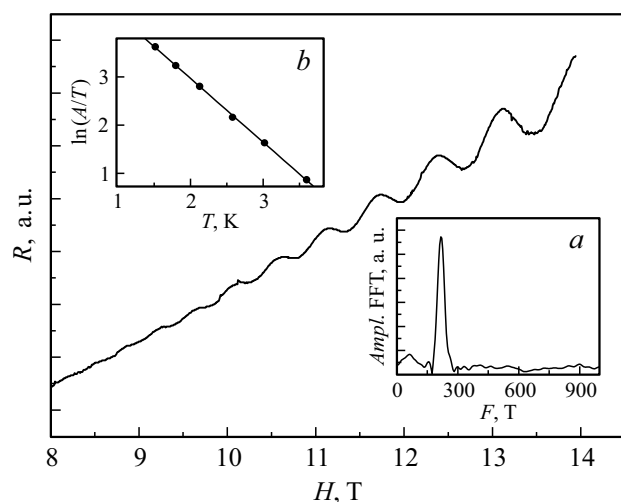


Рис. 2. Осцилляции Шубникова–де Гааза в $(\text{ET})_8\text{Hg}_4\text{Br}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2$, $T = 1.5 \text{ K}$, $P \approx 6 \text{ kbar}$, магнитное поле перпендикулярно проводящим слоям. На вставке *a* — фурье-спектр осцилляций, на вставке *b* — температурная зависимость амплитуды осцилляций.

всей вероятности, наблюдаемый переход имеет природу, аналогичную природе перехода в соединении (Br, Br) [5], и связан с конформационными изменениями в катионном слое, приводящими к ослаблению перекрытия π -орбиталей атомов серы. Понижение температуры перехода по сравнению с аналогичной температурой в (Br, Br) в этом случае вызвано заменой атомов Br на атомы Cl в растворителе, входящем в состав анионного слоя, т.е. такую замену можно рассматривать как первый этап химического сжатия. Отметим, что следующий шаг химического сжатия — замена Br на Cl в собственно анионе при сохранении Br в растворителе — уже достаточен для стабилизации металлического состояния во всем интервале температур [4]. В исследованном образце устойчивое металлическое состояние наблюдалось при внешнем давлении $P \approx 6 \text{ kbar}$ (рис. 1). Сопротивление образца почти монотонно уменьшается при охлаждении от 295 K до гелиевых температур приблизительно в 30 раз до величины порядка 10Ω . Прямым подтверждением металлического состояния при низких температурах являются резуль-

таты измерений магнитосопротивления, представленные на рис. 2. Неосциллирующая часть магнитосопротивления монотонно растет с полем. Такое поведение продольного магнитосопротивления в слоистых металлах соответствует некогерентному или слабо некогерентному межслоевому электронному транспорту [10,11]. Металлический характер зависимости сопротивления от температуры (рис. 1) указывает на слабо некогерентный режим. Осцилляции Шубникова–де Гааза отчетливо видны в полях $H > 9$ Т. Частота осцилляций $F = 215 \pm 5$ Т при поле, перпендикулярном проводящим слоям, что составляет примерно 10% от площади соответствующего сечения первой зоны Бриллюэна, и это единственная частота, наблюдаемая в доступном для измерений интервале магнитных полей (см. вставку *a* на рис. 2). Данная величина близка к величине основной частоты в изоструктурных стабильных металлах (Cl, Br) и (Cl, Cl) ($F \approx 240$ Т) и количественно хорошо согласуется с аналогичным значением частоты осцилляций магнитосопротивления ($F \approx 215$ Т), обнаруженных в соединении (Br, Br) под давлением 6 kbar [5]. Такой результат позволяет предположить качественное сходство поверхностей Ферми во всех членах исходного семейства при низких температурах в металлическом состоянии. Это обстоятельство не зависит от способа стабилизации низкотемпературного металлического состояния (химическое сжатие или приложение внешнего давления). Наряду с количественным совпадением частот осцилляций в (Br, Cl), извлеченная из температурной зависимости амплитуды осцилляций (см. вставку *b* к рис. 2), $m^* = (0.95 \pm 0.05)m_0$, где m_0 — масса свободного электрона, также хорошо количественно совпадает с аналогичной величиной в (Br, Br) [5]. (При этом она заметно меньше величины циклотронной массы в стабильных металлах, $m^* \approx 1.25m_0$ [7,8].) Этот факт может свидетельствовать в пользу не только схождения электронной структуры в двух последних комплексах при высоких температурах, но и идентичности механизмов изменения ее при понижении температуры и приложении внешнего давления. Отметим, что меньшая частота осцилляций в (Br, Cl) по сравнению с основной частотой в стабильных металлах (Cl, Br) и (Cl, Cl) и соответственно меньший размер электронного и дырочного карманов могут быть вызваны недостаточной величиной приложенного давления. Такое давление не позволяет воспроизвести в полном объеме эффект химического сжатия, присущий стабильным металлам семейства. В силу той же причины возможно увеличение щели между соседними

орбитами и, как следствие, отсутствие в фурье-спектре магнитопробойных частот, характерных для стабильных металлов. В этом случае результаты магнитного пробоя в (Br, Cl) можно было бы ожидать при увеличении магнитного поля. На это указывает наличие признаков магнитопробойных орбит в спектре осцилляций в (Br, Br) в импульсных полях до 50 Т [5]. В то же время уменьшение циклотронной массы в (Br, Cl), как и в (Br, Br), по сравнению с таковой для стабильных металлов довольно значительное и может быть вызвано не только уменьшением размеров орбит, но и ослаблением многочастичных взаимодействий, играющих важнейшую роль в сильно коррелированных электронных системах [12,13].

Работа выполнена по теме государственного задания, № гос. регистрации 0089-2014-0026 (синтез образцов и предварительные измерения) и в рамках проекта РФФИ № 18-02-00308 (исследования в магнитном поле).

Список литературы

- [1] *Kartsovnik M.V.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 5737–5781.
- [2] *Kartsovnik M.V.* // The physics of organic conductor and superconductors / Ed. A. Lebed. Berlin–Heidelberg: Springer, 2008. P. 185–247.
- [3] *Прохорова Т.Г., Язубский Э.Б.* // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 2. С. 164–180.
- [4] *Lyubovskaya R., Dyachenko O., Lyubovskii R.* // Synth. Met. 1993. V. 56. P. 2899–2904.
- [5] *Audouard A., Duc F., Vignolles D., Lyubovskii R.B., Vendier L., Shilov G.V., Zhilyaeva E.I., Lyubovskaya R.N., Canadell T.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 045101 (1–8).
- [6] *Veiros L.F., Canadell E.* // J. Phys. I (France). 1994. V. 4. P. 939–947.
- [7] *Vignolles D., Audouard A., Lyubovskii R.B., Nardone M., Canadell E., Zhilyaeva E.I., Lyubovskaya R.N.* // Eur. Phys. J. B. 2008. V. 66. P. 489–495.
- [8] *Proust C., Audouard A., Brossard L., Pesotskii S.I., Lyubovskii R.B., Lyubovskaya R.N.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 155106 (1–8).
- [9] *Fortin J.-Y., Audouard A.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 13444 (1–10).
- [10] *Grigoriev A.D., Grigoriev P.D.* // ФНТ. 2014. Т. 40. В. 4. С. 472–476.
- [11] *Grigoriev P.D.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 054415 (1–5).
- [12] *Кучинский Э.З., Некрасов И.А., Садовский М.В.* // УФН. 2012. Т. 182. № 4. С. 345–378.
- [13] *Merano J., McKenzie R.H.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 2416–2422.