

# КВАНТОВЫЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ В НОВОМ ОРГАНИЧЕСКОМ КВАЗИДВУМЕРНОМ МЕТАЛЛЕ $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{RbHg}(\text{SCN})_4]_2$

*Р. Б. Любовский<sup>abc</sup>, С. И. Песоцкий<sup>abc\*</sup>, Й. А. А. Й. Перенбоом<sup>c\*\*</sup>,  
Е. И. Жилаева<sup>a</sup>, О. А. Богданова<sup>a</sup>, Р. Н. Любовская<sup>a</sup>*

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

<sup>b</sup> *International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures  
53-421, Wroclaw, Poland*

<sup>c</sup> *Nijmegen High Field Magnet Laboratory  
6525 ED, Nijmegen, the Netherlands*

Поступила в редакцию 6 января 2007 г.

В квазидвумерном органическом металле  $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{RbHg}(\text{SCN})_4]_2$  впервые наблюдались квантовые осцилляции намагниченности и магнитосопротивления. Спектр осцилляций намагниченности соответствует теоретическим расчетам поверхности Ферми при условии реализации магнитного пробоя. Спектр осцилляций магнитосопротивления содержит дополнительные частоты, одну из которых можно однозначно связать с эффектом квантовой интерференции. Анализ угловой зависимости амплитуды осцилляций магнитосопротивления позволил предположить ослабление многочастичных взаимодействий в исследованном металле.

PACS: 71.18.+y, 72.20.My

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Поверхности Ферми всех квазидвумерных органических металлов, синтезированных на основе ЕТ (бис(этилендитио)тетратиафульвален) и его производных, — в основном слабо гофрированный цилиндр с осью, перпендикулярной проводящим слоям. В зависимости от степени заполнения зоны проводимости и особенностей переноса носителей в проводящих слоях сечение поверхности Ферми плоскостью, параллельной проводящим слоям, может иметь несколько различных форм [1]. Одно из таких сечений представлено на рис. 1. Оно принадлежит органическому квазидвумерному металлу  $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{CsHg}(\text{SCN})_4]_2$  (BEDO-TTF — кислородный аналог ЕТ) [2]. Представленная поверхность Ферми качественно сходна с поверхностью Ферми, характерной для других кристаллических решеток, так называемых структур  $\alpha$ -,  $\kappa$ -,  $\theta$ -типов.

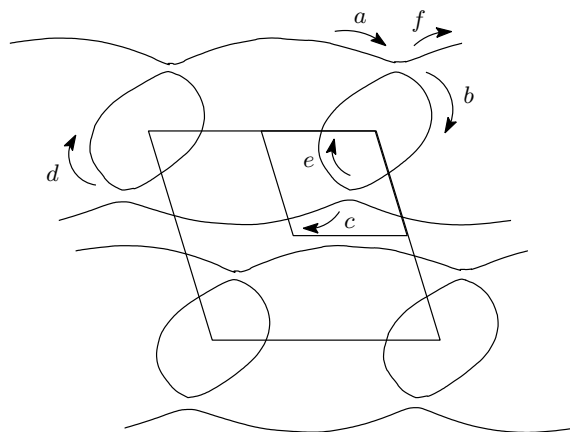


Рис. 1. Поверхность Ферми и первая зона Бриллюэна в проводящей плоскости органического металла  $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{CsHg}(\text{SCN})_4]_2$  [2]

Во всех этих структурах присутствует одинаковая особенность: трансляция исходной овальной поверхности Ферми, площадь которой совпадает с площа-

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

\*\*J. A. A. J. Perenboom

дью первой зоны Бриллюэна, на всю обратную решетку приводит к формированию замкнутых дырочных карманов с площадью порядка 20 % площади зоны Бриллюэна и открытых электронных орбит. В кристаллах с центром инверсии щель между карманами и открытыми листами практически отсутствует. В некоторых металлах, как, например,  $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{CsHg}(\text{SCN})_4]_2$ , где центра инверсии нет, величина щели составляет несколько мэВ и может быть преодолена в разумных магнитных полях, что приводит к возникновению магнитного пробы [3]. Таким образом, в органических металлах с поверхностью Ферми описываемого типа возникают когерентные цепочки магнитопробойных орбит. В таких цепочках можно наблюдать богатый спектр квантовых осцилляций магнитосопротивления и намагниченности различной природы. Так например, в  $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{CsHg}(\text{SCN})_4]_2$  были обнаружены осцилляции Шубникова–де Газа, вызванные движением носителей по замкнутым карманам и замкнутым магнитопробойным орбитам, и осцилляции магнитосопротивления, связанные с эффектом квантовой интерференции [2]. Следует отметить, что когерентные сетки магнитопробойных орбит в квазидвумерных органических металлах являются идеальным объектом для исследования магнитного пробы и сопутствующих ему осцилляционных процессов. Цилиндрический мотив строения поверхности Ферми в таких металлах приводит к тому, что топология магнитопробойных сеток мало меняется в различных сечениях цилиндра. Это позволяет устойчиво наблюдать явления, связанные с магнитопробойными переходами в таких сетках в широком интервале направлений магнитного поля, что крайне затруднено для обычных трехмерных систем. Настоящая работа является результатом исследования квантовых осцилляций магнитосопротивления и намагниченности в новом органическом квазидвумерном металле  $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{RbHg}(\text{SCN})_4]_2$ , кристаллическая решетка которого изоструктурна решетке металла  $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{CsHg}(\text{SCN})_4]_2$ . Изоструктурность предполагает, что форма и размеры поверхности Ферми обоих металлов различаются незначительно. Сравнительный анализ осцилляций в этих соединениях выявил как сходства поведения электронных систем, так и существенные различия.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследования использовались монокристаллические образцы

$(\text{BEDO-TTF})_5[\text{RbHg}(\text{SCN})_4]_2$  в форме неправильного параллелепипеда со средними размерами  $(1 \times 0.5 \times 0.2)$  мм<sup>3</sup>. Такие размеры обеспечивали массу образцов примерно 100 мкг, что позволяло использовать методику наблюдения осцилляций намагниченности, описанную в работе [4]. Наблюдение осцилляций магнитосопротивления осуществлялось стандартным четырехконтактным способом. При этом переменный измерительный ток 1 мкА направлялся перпендикулярно проводящим слоям (вдоль короткой оси образца). Измерения проводились в интервале температур жидкого гелия (1.4–4.2) К. При исследовании осцилляций намагниченности источником магнитного поля до 15 Тл был биттеровский магнит, а при исследовании магнитосопротивления наряду с биттеровским применялся сверхпроводящий магнит. Для изменения ориентации образца относительно магнитного поля применялось специальное вращающее устройство, помещавшееся в сверхпроводящий магнит и допускавшее изменение угла между нормалью к проводящим слоям и направлением магнитного поля с шагом 0.05°.

Сопротивление образцов  $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{RbHg}(\text{SCN})_4]_2$  в направлении, перпендикулярном проводящим слоям, могло достигать нескольких кОм при комнатной температуре. При охлаждении оно падало в 15–20 раз без особенностей вплоть до гелиевых температур, демонстрируя поведение, характерное для нормального металла. Приложение магнитного поля 15 Тл, перпендикулярного проводящим слоям, увеличивает сопротивление приблизительно в 1.5 раза при гелиевых температурах. При приложении магнитного поля наблюдаются также осцилляции магнитосопротивления в полях выше 10 Тл в широком диапазоне направлений поля. Пример таких осцилляций представлен на вставке к рис. 2. Фурье-спектр этих осцилляций на основной части рисунка отчетливо демонстрирует четыре пика, традиционно называемых  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\beta-\alpha$ - и  $\beta-2\alpha$ -частотами. В принципе, различимы также пики, соответствующие  $\beta-3\alpha$ - и  $2\alpha$ -частотам, однако детальное исследование последних сильно затруднено из-за недостаточной их величины. При изменении угла  $\theta$  между направлением поля и нормалью к проводящей плоскости частоты всех наблюдаемых осцилляций подчиняются соотношению  $F_i(\theta) = F_i(0)/\cos\theta$ , где  $i = \alpha, \beta, \dots$ . При этом  $F_\alpha(0) \approx 670$  Тл,  $F_{2\alpha}(0) \approx 1350$  Тл,  $F_{\beta-3\alpha}(0) \approx 2250$  Тл,  $F_{\beta-2\alpha}(0) \approx 2900$  Тл,  $F_{\beta-\alpha}(0) \approx 3600$  Тл,  $F_\beta(0) \approx 4300$  Тл. Очевидно, что такая зависимость частоты от направления магнитного по-

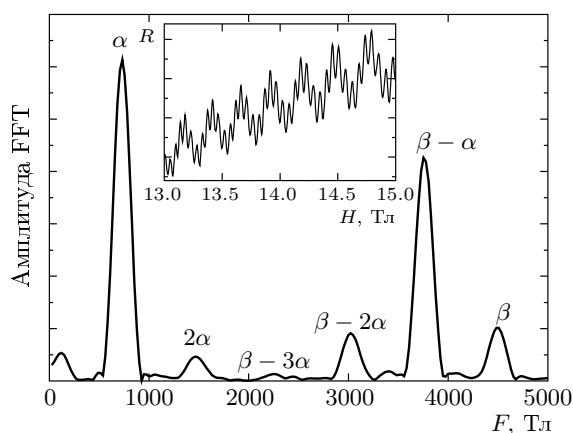


Рис. 2. Фурье-спектр осцилляций магнитосопротивления в органическом металле  $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{RbHg}(\text{SCN})_4]_2$  при  $T = 1.45$  К и  $\theta \approx 26^\circ$ , представленных на вставке. FFT — быстрое фурье-преобразование

ля для замкнутых орбит соответствует цилиндрическим листам поверхности Ферми с осями, перпендикулярными проводящим слоям, характерным для квазидвумерных металлических систем. Все наблюдаемые частоты являются линейными комбинациями двух основных фундаментальных частот  $F_\alpha$  и  $F_\beta$ , а именно  $F_{\beta-\alpha} = F_\beta - F_\alpha$ ,  $F_{\beta-2\alpha} = F_\beta - 2F_\alpha$  и  $F_{\beta-3\alpha} = F_\beta - 3F_\alpha$ . Сравнительный анализ полученных частот осцилляций магнитосопротивления и поверхности Ферми, представленной на рис. 1, позволяет легко связать  $F_\alpha$  с единственной исходно замкнутой орбитой, охватывающей примерно 16% площади первой зоны Бриллюэна. Частота  $F_\beta$  есть результат магнитного пробоя в точках кратчайшего расстояния между карманами и открытыми орбитами и, как следствие, формирования новой замкнутой магнитопробойной орбиты, охватывающей 100% зоны Бриллюэна. Для частот  $F_{\beta-\alpha}$ ,  $F_{\beta-2\alpha}$  и  $F_{\beta-3\alpha}$  нет соответствующих замкнутых орбит.

На вставке к рис. 3 представлены осцилляции намагниченности, отвечающие эффекту де Гааза–ван Альфена в  $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{RbHg}(\text{SCN})_4]_2$ . Хорошо различимы биения осцилляций. Основной причиной биений в квазидвумерных органических металлах является обычно слабая гофрировка цилиндрической поверхности Ферми вдоль оси цилиндра [5]. Однако биения могут возникать и вследствие несовершенства кристаллических образцов [6]. В описываемом случае природа биений не ясна, прежде всего, из-за слишком коротких интервалов полей, в которых и наблюдаются осцилляции. По этой же при-

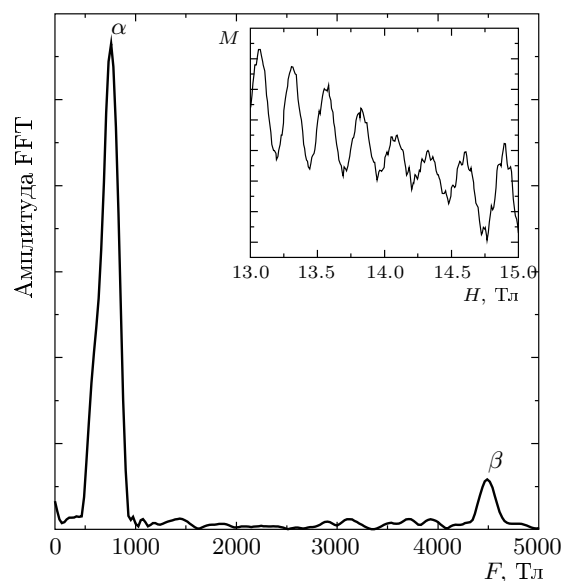


Рис. 3. Фурье-спектр осцилляций намагниченности в органическом металле  $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{RbHg}(\text{SCN})_4]_2$  при  $T = 1.45$  К и  $\theta \approx 26^\circ$ , представленных на вставке

чине, вероятно, не видны биения осцилляций магнитосопротивления. Узлы биений не совпадают по полю для осцилляций магнитосопротивления и намагниченности, а расстояние между узлами значительно превышает интервал наблюдения. На основной части рис. 3 представлен фурье-спектр осцилляций, показанных на вставке. На нем реально присутствуют лишь две частоты:  $F_\alpha$  и  $F_\beta$ . Важно отметить, что отношение амплитуд  $\alpha$  и  $\beta$  осцилляций на рис. 2 и 3 приблизительно одинаковое. Из этого следует, что отсутствие частот  $F_{\beta-\alpha}$ ,  $F_{\beta-2\alpha}$  и  $F_{\beta-3\alpha}$  в спектре осцилляций де Гааза–ван Альфена не является следствием недостаточной чувствительности используемой методики, а имеет физическую природу. Сходные результаты наблюдались в спектрах квантовых осцилляций и в изоструктурном соединении  $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{CsHg}(\text{SCN})_4]_2$  [2] за исключением частоты  $F_{\beta-3\alpha}$ , которая не наблюдалась среди осцилляций магнитосопротивления. Отсутствие частот  $F_{\beta-\alpha}$  и  $F_{\beta-2\alpha}$  в спектре осцилляций намагниченности этого металла позволило связать такие частоты с эффектом квантовой интерференции [7], который не дает вклада в осцилляции термодинамических характеристик системы. Анализ соответствующих эффективных масс однозначно подтвердил такую связь. Поэтому есть основания отнести и частоты  $F_{\beta-\alpha}$ ,  $F_{\beta-2\alpha}$  и  $F_{\beta-3\alpha}$

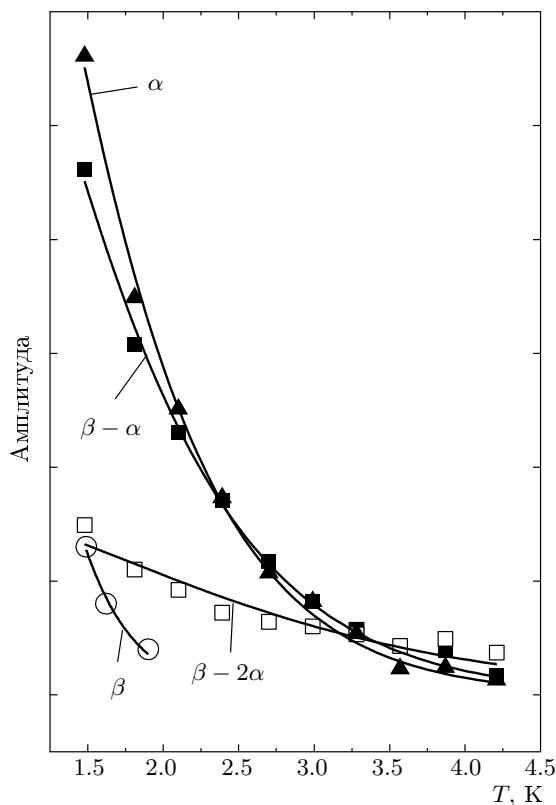


Рис. 4. Температурные зависимости амплитуды осцилляций магнитосопротивления для различных частот. Сплошные линии соответствуют аппроксимации по формуле Лифшица – Косевича [4]

в  $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{RbHg}(\text{SCN})_4]_2$  к интерференционным процессам. Однако в исследуемом материале однозначно это подтвердить не удастся. Расчет соответствующих эффективных масс из температурных зависимостей амплитуды осцилляций магнитосопротивления при направлении поля, перпендикулярном проводящей плоскости, пример которых приведен на рис. 4, дает следующие величины:  $m_\alpha = (1.6 \pm 0.1)m_0$ ,  $m_{\beta-\alpha} = (1.5 \pm 0.1)m_0$ ,  $m_\beta = (3.2 \pm 0.3)m_0$ ,  $m_{\beta-2\alpha} = (0.9 \pm 0.2)m_0$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона. Оценить с приемлемой точностью массу для осцилляций с частотой  $F_{\beta-3\alpha}$  невозможно из-за малой величины амплитуды. Для квантового интерферометра [7], содержащего два пути для движения электрона по траекториям  $abcdaf$  и  $abef$  (см. рис. 1), определяющих частоту осцилляций магнитосопротивления  $F_{\beta-\alpha}$ , величина эффективной массы должна составлять  $m_{\beta-\alpha} = m_\beta - m_\alpha = 1.6m_0$ , что в пределах точности эксперимента хорошо согласуется с полу-

ченными результатами. В то же время для интерферометра с частотой  $F_{\beta-2\alpha}$ , определяемого двумя путями  $abcdaf$  и  $abebef$ , эффективная масса должна быть  $m_{\beta-2\alpha} = m_\beta - 2m_\alpha \approx 0$ , что даже с учетом погрешности существенно меньше экспериментально полученной величины. Таким образом, если частота  $F_{\beta-\alpha}$  с хорошей достоверностью соответствует интерференционному процессу, то осцилляции с частотой  $F_{\beta-2\alpha}$ , в противовес их аналогу в металле  $(\text{BEDO-TTF})_5[\text{CsHg}(\text{SCN})_4]_2$  [2], представляются не связанными с квантовой интерференцией или, по крайней мере, включающими в себя осцилляции другой природы. Комбинационные частоты в спектрах квантовых осцилляций низкоразмерных органических металлов могут иметь разнообразное происхождение (см., например, [1]). Одними из главных обычно рассматривались осцилляции электрохимического потенциала [8]. Однако в этом случае комбинационные частоты следует ожидать как в спектре осцилляций магнитосопротивления, так и намагниченности. Отсутствие частоты  $F_{\beta-2\alpha}$  среди осцилляций намагниченности может указывать на совершенно иную их природу, которая требует более детальных исследований. Следует отметить, что для частоты  $F_{\beta-3\alpha}$  также существует интерферометр, но крайне малая амплитуда осцилляций не позволяет сколько-нибудь достоверно высказаться о ее природе.

На рис. 5 представлены зависимости амплитуды осцилляций магнитосопротивления от угла  $\theta$  для  $\alpha$ -,  $\beta-\alpha$ -,  $\beta-2\alpha$ -осцилляций (соответственно рис. а, б, в). Для  $\alpha$ -осцилляций хорошо выражены три минимума амплитуды при углах  $\pm 50^\circ$  и  $+62^\circ$ . Ошибка в определении положения минимума составляет величину порядка  $1^\circ$ . Такие минимумы связаны с расщеплением уровней Ландау магнитным полем и носят название «спиновых нулей» [3]. Для первой гармоники условие их возникновения задается соотношением

$$\cos(\pi g \mu / 2) = 0, \quad (1)$$

где  $g$  — фактор Ланде,  $\mu = m/m_0$  — относительная эффективная масса. Из формулы (1) получается выражение для расщепляющего фактора  $S(0)$  в поле, перпендикулярном проводящим слоям:

$$2S(0) = g\mu(0) = (2n + 1) \cos \theta,$$

где  $n$  — целые числа. Учтено также, что эффективная масса в двумерных системах меняется с углом  $\theta$  по закону  $\mu(\theta) = \mu(0)/\cos \theta$ . Наблюдение двух последовательных спиновых нулей,

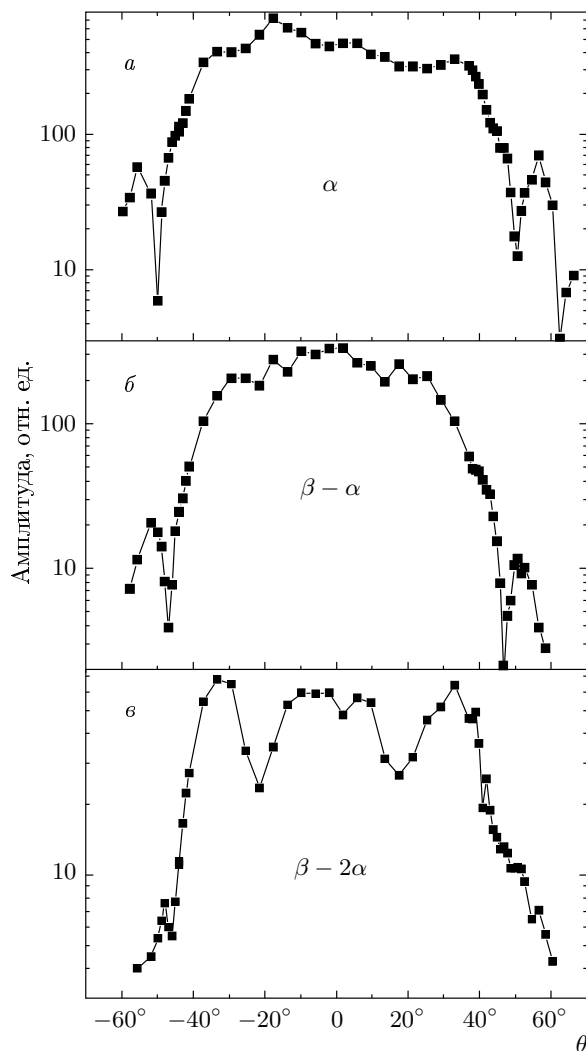


Рис. 5. Зависимости амплитуды осцилляций магнитосопротивления от угла  $\theta$  между направлением поля и нормалью к проводящей плоскости при  $T = 1.45$  К для различных частот: а соответствует частоте  $F_\alpha$ , б —  $F_{\beta-\alpha}$ , в —  $F_{\beta-2\alpha}$

+50° и +62°, позволяет однозначно определить  $S(0) \approx (1.6 \pm 0.1)$  для  $\alpha$ -осцилляций. Следует особо отметить, что совпадение в пределах экспериментальной ошибки величин расщепляющего фактора и относительной эффективной массы может свидетельствовать о значительном ослаблении многочастичных взаимодействий в органическом металле (BEDO-TTF)<sub>5</sub>[RbHg(SCN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> [9].

Зависимость амплитуды  $\beta$ - $\alpha$ -осцилляций от угла  $\theta$  изображена на рис. 5б. Здесь также хорошо выражены симметричные минимумы при  $\theta = \pm 47^\circ$ , кото-

рые могут быть следствием спинового расщепления. В принципе, принимая во внимание близость величин эффективных масс для  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\alpha$ -осцилляций и предполагая, что спиновое расщепление для них описывается одинаково, можно ожидать близких значений спиновых нулей. Однако, хотя эти положения действительно близки, 50° и 47°, разница между ними выходит за пределы экспериментальной ошибки. Надежное подтверждение этого результата требует детальных прецизионных измерений и оставляет пока под вопросом природу указанных минимумов.

На рис. 5в представлена угловая зависимость амплитуды  $\beta$ -2 $\alpha$ -осцилляций. Симметричные минимумы, которые можно было бы связать со спиновым расщеплением, на ней отсутствуют. Локальные несимметричные минимумы могут быть вызваны, например, биениями осцилляций. Отсутствие спиновых нулей может служить косвенным подтверждением того, что значительный вклад в осцилляции с частотой  $F_{\beta-2\alpha}$  дают процессы, не связанные ни с орбитальным движением носителей, ни с квантовой интерференцией.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спектре осцилляций магнитосопротивления нового органического квазидвумерного металла (BEDO-TTF)<sub>5</sub>[RbHg(SCN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> обнаружены шесть частот:  $F_\alpha$ ,  $F_\beta$ ,  $2F_\alpha$ ,  $F_{\beta-\alpha}$ ,  $F_{\beta-2\alpha}$  и  $F_{\beta-3\alpha}$ . Совместный анализ осцилляций магнитосопротивления и намагниченности и оценка соответствующих эффективных масс показали, что 1) частота  $F_\alpha$  вызвана движением носителей по единственной исходно замкнутой орбите поверхности Ферми, дырочному карману; 2) частота  $F_\beta$  определяется движением носителей по магнитопробойной орбите, включающей в себя части дырочного кармана и открытой электронной орбиты; 3) для частоты  $F_{\beta-\alpha}$  не имеется разрешенной замкнутой орбиты; она практически однозначно связана с эффектом квантовой интерференции; 4) для частот  $F_{\beta-2\alpha}$  и  $F_{\beta-3\alpha}$  также отсутствуют замкнутые орбиты, однако их природа достоверно не определена. При этом с большой вероятностью в частоту  $F_{\beta-2\alpha}$  дают значительный вклад осцилляции, не связанные с интерференционным процессом.

На угловой зависимости амплитуды  $\alpha$ -осцилляций магнитосопротивления обнаружены минимумы, связанные со спиновым расщеплением, анализ положения которых позволяет предполагать ослабление многочастичных взаимодействий в исследованном металле.

Авторы признательны Г. В. Шилову за помощь в идентификации образцов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00480-а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. V. Kartsovnik, Chem. Rev. **104**, 5737 (2004).
2. R. B. Lyubovskii, S. I. Pesotskii, M. Gener et al., J. Mater. Chem. **12**, 483 (2002).
3. Д. Шенберг, *Квантовые осцилляции в металлах*, Мир, Москва (1994), с. 1.
4. P. Christ, W. Biberacher, H. Muller, and K. Andres, Sol. St. Comm. **98**, 451 (1994).
5. М. В. Карцовник, П. А. Кононович, В. Н. Лаухин, И. Ф. Щеголев, Письма в ЖЭТФ **48**, 498 (1988).
6. J. Woznitza, G. W. Crabtree, K. D. Carlson et al., Physica B **194–196**, 2007 (1994).
7. R. W. Stark and C. B. Freiberg, J. Low Temp. Phys. **14**, 111 (1974).
8. A. S. Alexandrov and A. M. Bratkovsky, Phys. Rev. B **63**, 033105 (2001); J. Y. Fortin, E. Perez, and A. Audouard, Phys. Rev. B **71**, 155101 (2005).
9. С. И. Песоцкий, Р. Б. Любовский, В. Биберахер, М. В. Карцовник, В. И. Нижанковский, Н. Д. Куц, Х. Кобаяши, А. Кобаяши, ЖЭТФ **121**, 504 (2002).