Письма в ЖЭТФ, том 112, вып. 9, с. 623 – 625 © 2020 г. 10 ноября

Восстановление гидростатическим давлением металлического состояния в квазидвумерном органическом проводнике κ-$(ET)_2Hg(SCN)_2Cl$

Р. Б. Любовский[+], С. И. Песоцкий[+1)], В. Н. Зверев[*], Е. И. Жиляева[+], С. А. Торунова[+], Р. Н. Любовская[+]

[+]*Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию 22 сентября 2020 г.
После переработки 2 октября 2020 г.
Принята к публикации 2 октября 2020 г.

При охлаждении ниже 30 K квазидвумерный органический металл κ-$(ET)_2Hg(SCN)_2Cl$, находящийся при гелиевых температурах в состоянии квантовой спиновой жидкости, испытывает переход в состояние мотовского диэлектрика. Приложение гидростатического давления $p = 0.7$ кбар стабилизирует металлическое состояние и позволяет провести исследование поведения межслоевого магнитосопротивления при гелиевых температурах. Полевая зависимость магнитосопротивления показывает неограниченный рост по степенному закону и может свидетельствовать в пользу включения поляронного механизма в межслоевой транспорт. Спектр обнаруженных осцилляций магнитосопротивления соответствует поверхности Ферми, характерной для проводящих слоев со структурой κ-типа.

DOI: 10.31857/S1234567820210089

Теоретическое предсказание начала 1970-х гг. о существовании в твердом теле нового состояния "квантовые спиновые жидкости" [1] нашло реальное экспериментальное подтверждение спустя 40 лет при исследовании синтетического минерала гербертсмитита [2], способного проявлять свойства, предсказанные для спиновой жидкости. В этом соединении не обнаружили ни дальнего магнитного порядка, ни структур типа спинового стекла, вплоть до сверхнизких температур 50 мK. Обладая специфической фрустрированной решеткой, такие материалы, содержащие треугольные мотивы с треугольниками, в вершинах которых находятся магнитные атомы, не допускают установления дальнего порядка. За счет квантовых флуктуаций и сильных корреляций между спинами фрустрированные магнетики остаются разупорядоченными даже вблизи абсолютного нуля [3–6].

Органические низкоразмерные проводники представляют собой большой класс соединений, обладающих набором необычных состояний и разнообразием фазовых переходов [7, 8]. Современная синтетическая химия позволяет получать органические проводники (металлы) с сильно коррелированными электронными системами. В соответствии с теоретическими предсказаниями для таких материалов становятся важными квантовые флуктуации при очень низких температурах, которые могут приводить к появлению состояний "квантовых спиновых жидкостей" и проявляться в разных физических свойствах [9, 10].

В настоящее время существование состояния "спиновой жидкости" установлено в ряде органических металлов на основе бис(этилендитио)тетратиафульвалена (ET), для которых характерен фазовый переход в моттовский изолятор [11, 12]. В изоструктурных квазидвумерных органических металлах κ-$(ET)_2Hg(SCN)_2X$ ($X = Cl, Br$) при понижении температуры фазовые переходы наблюдаются при температурах 30 и 80 K, соответственно. В этих соединениях проводящие органические слои состоят из димеров молекул ET и чередуются с непроводящими слоями из неорганических анионов $Hg(SCN)_2X$. Димеры молекул ET в проводящих слоях почти перпендикулярны друг другу (κ-тип упаковки) и связаны большим числом укороченных S...S связей [13, 14].

В предлагаемой работе впервые представлены результаты экспериментального исследования электронной системы металлического состояния в сильно фрустрированном квазидвумерном органическом проводнике κ-$(ET)_2Hg(SCN)_2Cl$ методом анализа поведения магнитосопротивления. При температуре выше 30 K это соединение ведет себя как металл с на-

1)e-mail: pesot@icp.ac.ru

половину заполненной зоной с сильными электрон-электронными корреляциями. В области $T = 30$ К в соединении наблюдается переход металл–изолятор и происходит диспропорционирование заряда внутри димеров из молекул ET, что приводит к установлению дальнего порядка. Однако при понижении температуры ниже 15 К дальний порядок полностью исчезает, и система переходит в состояние квантовой спиновой жидкости [15]. Органические проводники на основе ET являются довольно пластичными материалами, и приложение высоких давлений может существенно менять зону проводимости и влиять на их физические свойства [7, 8]. Приложение сравнительно небольшого внешнего давления позволило стабилизировать металлическое состояние вплоть до самых низких температур и проанализировать поведение магнитосопротивления в указанном проводнике.

Для исследования были выбраны монокристаллы соединения κ-$(ET)_2Hg(SCN)_2Cl$ в форме неправильных параллелепипедов со средними размерами $(1 \times 0.3 \times 0.02)$ мм^3. Проводящие слои располагаются перпендикулярно короткому размеру кристалла, в этом же направлении направлялся переменный измерительный ток и измерялось межслоевое сопротивление. Магнитосопротивление изучалось в стационарном магнитном поле величиной до 16.5 Тл. Направление поля всегда совпадало с направлением измерительного тока. Таким образом, изучалось продольное межслоевое магнитосопротивление. Для создания давления использовалась камера высокого давления с гидрофобной кремнеорганической жидкостью (ГКЖ) в качестве передающей среды.

На рисунке 1 представлены температурные зависимости относительного межслоевого сопротивления κ-$(ET)_2Hg(SCN)_2Cl$ при разных давлениях. При нормальном давлении образец демонстрирует металлическое поведение межслоевого сопротивления от комнатной температуры до $T \approx 30$ К. Ниже этой температуры наблюдается достаточно резкий переход металл–диэлектрик. Давление $p \approx 0.4$ кбар сдвигает переход металл–диэлектрик на несколько градусов в сторону низких температур. Уже давление $p \approx 0.7$ кбар полностью подавляет переход и переводит образец в металлическое состояние, которое сохраняется вплоть до самых низких температур. Приведенные результаты находятся в хорошем согласии с опубликованной ранее фазовой T–p диаграммой этого соединения [16]. Следует отметить, что небольшая немонотонность поведения межслоевого сопротивления при $p \approx 0.7$ кбар при низких температурах свидетельствует о близости фазового перехода при этом давлении.

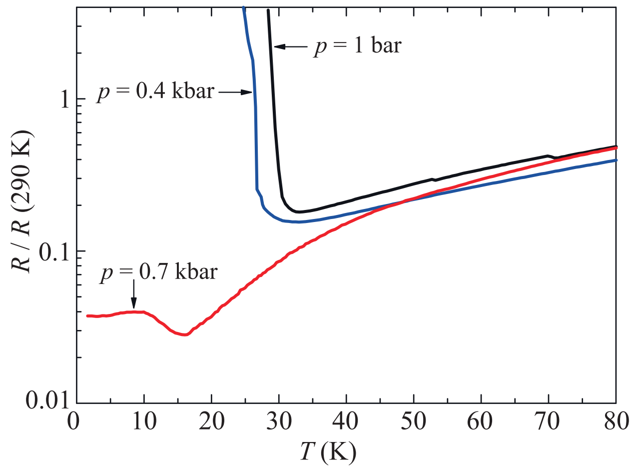

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости относительного межслоевого сопротивления в κ-$(ET)_2Hg(SCN)_2Cl$ при различных давлениях

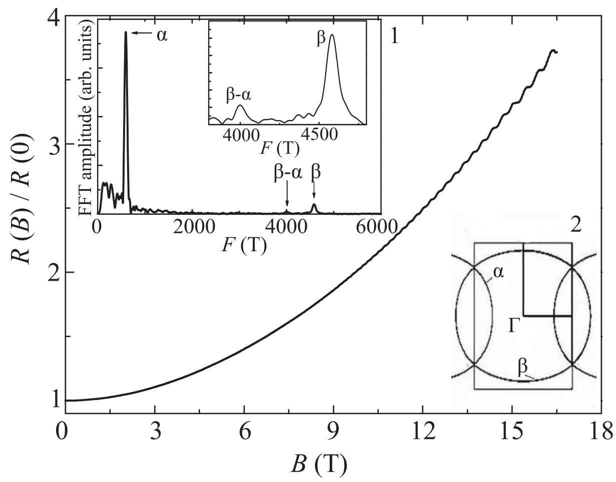

Рис. 2. Полевая зависимость межслоевого продольного магнитосопротивления в κ-$(ET)_2Hg(SCN)_2Cl$ при $T = 0.47$ К и $p = 0.7$ кбар. На вставке 1: Фурье-спектр осцилляций магнитосопротивления. На вставке 2: схематическое изображение поверхности Ферми в двумерных металлах κ-типа

На рисунке 2 приведена зависимость относительного продольного межслоевого сопротивления в κ-$(ET)_2Hg(SCN)_2Cl$ от магнитного поля. В поле $B \approx \approx 16$ Тл сопротивление растет почти в четыре раза и хорошо описывается соотношением $R(B)/R(0) = = a + bB^n$, где $n = 1.9$ во всем интервале полей без каких-либо признаков насыщения в максимальных полях. Такое поведение не характерно для большинства квазидвумерных органических металлов [17]. Одним из возможных механизмов такого поведения может быть формирование поляронов вокруг локализованных магнитным полем электронов в проводящих слоях. Нарастание поля увеличивает степень локализации и, соответственно, увеличивает величину кулоновского барьера, который должен преодолеть электрон для перехода на соседний слой [18]. Начиная с магнитных полей $B \sim 10$ Тл на полевой зависимости магнитосопротивления (рис. 2) наблюдаются осцилляции Шубникова–де Гааза, которые подтверждают металлическое состояние электронной системы при низких температурах. Спектр таких осцилляций представлен на рис. 2 (вставка 1). Принимая во внимание κ-тип упаковки молекул ET в проводящих слоях κ-$(ET)_2Hg(SCN)_2Cl$ [14], можно ожидать обычную для этого типа форму поверхности Ферми [19] при низких температурах. Схематически она изображена на вставке 2 к рис. 2. Действительно, Фурье-спектр содержит две хорошо выраженные частоты $F_\alpha \approx 600$ Тл и $F_\beta \approx 4600$ Тл, соответствующие α и β орбитам, охватывающим 13 и 100 % площади первой зоны Бриллюэна, соответственно. Циклотронные массы, связанные с этими частотами и вычисленные из температурных зависимостей амплитуды осцилляций, составляют: $m_\alpha = (2.8 \pm 0.1)m_0$ и $m_\beta = (5.2 \pm 0.2)m_0$, где m_0 – масса свободного электрона. Существование α и β частот обусловлено возникновением малой щели в точках пересечения зоны Бриллюэна с исходной поверхностью Ферми, охватывающей 100 % площади этой зоны (два электрона на элементарную ячейку). В результате образуется замкнутая дырочная α-орбита и два листа открытой электронной орбиты. Магнитный пробой и, как следствие, переход электрона с α-орбиты на открытые участки формируют замкнутую магнитопробойную β-орбиту. Помимо фундаментальных частот, спектр содержит слабо выраженную комбинационную частоту $F_{\beta-\alpha} = F_\beta - F_\alpha \approx 4000$ Тл. Эта частота не имеет разрешенной замкнутой орбиты и вызвана эффектом квантовой интерференции [19], что подтверждает связанная с ней величина циклотронной массы: $m_{\beta-\alpha} \approx (2.5 \pm 0.3)m_0 \sim m_\beta - m_\alpha$.

Таким образом, приложение внешнего гидростатического давления всего $p = 0.7$ кбар подавляет диэлектрический переход в квазидвумерном органическом металле κ-$(ET)_2Hg(SCN)_2Cl$ и восстанавливает металлическую электронную структуру катионных слоев с поверхностью Ферми, характерной для упаковки κ-типа. Рост полевой зависимости магнитосопротивления по степенному закону может свидетельствовать о включении поляронного механизма в межслоевой транспорт.

Работа выполнена по теме Государственного задания, # гос. регистрации АААА-А19-119092390079-8 (синтез образцов) и в рамках проектов Российского фонда фундаментальных исследований # 18-02-00308 и 18-02-00280 (физические исследования).

1. P. W. Anderson, Mater. Res. Bull. **8**, 153 (1973).
2. T.-H. Han, J. S. Helton, Sh. Chu, D. G. Nocera, J. A. Rodriguez-Rivera, C. Broholm, and Y. S. Lee, Nature **492**, 406 (2012).
3. J. S. Helton, K. Matan, M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, Y. Yoshida, Y. Takano, A. Suslov, Y. Qiu, J.-H. Chung, D. G. Nocera, and Y. S. Lee, Phys. Rev. Lett. **98**, 107204 (2007).
4. P. Mendels and F. Bert, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 011001 (2010).
5. M. A. de Vries, K. V. Kamenev, W. A. Kockelmann, J. Sanchez-Benitez, and A. Harrison, Phys. Rev. Lett. **100**, 157205 (2008).
6. J. S. Helton, K. Matan, M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, Y. Qiu, D. G. Nocera, and Y. S. Lee, Phys. Rev. Lett. **104**, 147201 (2010).
7. J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, and M. H. Whangbo, *Organic Superconductors (Including Fullerenes) Synthesis, Structure, Properties and Theories*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1992).
8. T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic Superconductors*, Springer, Berlin (1998).
9. L. Balents, Nature **464**, 199 (2010).
10. B. J. Powell and R. H. McKenzie, Rep. Prog. Phys. **74**, 056501 (2011).
11. K. Shimizu, K. Miyagawa, M. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, Phys. Rev. Lett. **91**, 107001 (2003).
12. N. Hassan, S. Cunningham, M. Mourigal, E. I. Zhilyaeva, S. A. Torunova, R. N. Lyubovskaya, J. A. Schlueter, and N. Drichko, Science **360**, 1101 (2018).
13. R. B. Lyubovskii, R. N. Lyubovskaya, and O. A. Dyachenko, J. Phys. France **6**, 1609 (1996).
14. N. Drichko, R. Beyer, E. Rose, M. Dressel, A. Schlueter, S. A. Turunova, E. I. Zhilyaeva, and R. N. Lyubovskaya, Phys. Rev. B **89**, 075133 (2014).
15. N. M. Hassan, K. Thirunavukkuarasu, Z. Lu, D. Smirnov, E. I. Zhilyaeva, S. Turunova, R. N. Lyubovskaya, and N. Drichko, npj Quantum Mater. **5**, 15 (2020).
16. A. Lohle, E. Rose, S. Singh, R. Bayer, E. Tatra, T. Ivek, E. I. Zhylyaeva, R. N. Lyubovskaya, and M. Dressel, J. Phys. Condens. Matter **29**, 055601 (2017).
17. P. D. Grigoriev, Phys. Rev. B **88**, 054415 (2013).
18. P. D. Grigoriev, Phisica B **407**, 1932 (2012).
19. M. V. Kartsovnik, Chem. Rev. **104**, 5737 (2004).