

## ОСЦИЛЛЯЦИИ ШУБНИКОВА – ДЕ ГААЗА В НОВОМ ОРГАНИЧЕСКОМ ПРОВОДНИКЕ $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$

*Р.Б.Любовский<sup>+,\*</sup>, С.И.Песоцкий<sup>+,\*</sup>, Р.Н.Любовская<sup>+</sup>*

*+ Институт химической физики РАН  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия*

*\* Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур  
53-529 Вроцлав, Польша*

Поступила в редакцию 4 мая 1995 г.

Исследовано поведение магнитосопротивления в квазидвумерном органическом проводнике  $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Cl}_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$  при различных направлениях магнитного поля и различных температурах. Обнаружены осцилляции Шубникова – де Гааза при направлениях поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}^* \pm 60^\circ$ . Лист поверхности Ферми, отвечающий этим осцилляциям, представляет собой цилиндр с осью вдоль  $\mathbf{a}^*$  и площадью сечения в плоскости  $(\mathbf{bc})$ , составляющей примерно 13% соответствующего сечения зоны Бриллюэна. Оценка циклотронной массы носителей, ответственных за обнаруженные осцилляции, дает величину  $m^* = 1,25m_0$ . Полученное представление о поверхности Ферми в исследованном материале согласуется с теоретическими расчетами.

Хорошо известно, что в кристаллах органических квазидвумерных проводников, являющихся катион-радикальными солями ET (бис-(этилендитио)тетратиофулвален), даже незначительные изменения состава аниона могут приводить к очень сильным изменениям низкотемпературного состояния, при этом решеточная структура остается неизменной (см., например, [1]). Наиболее ярким примером этого, по-видимому, являются изоструктурные проводники  $(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ . Если хлорид находится в диэлектрическом состоянии при низких температурах и нормальном давлении [2], то бромид испытывает сверхпроводящее превращение при температуре  $T \cong 12 \text{ K}$  [3]. Поэтому представляется весьма важным проследить, если это возможно, изменения электронной структуры и, в частности, поверхности Ферми (ПФ), происходящие при изменении состава аниона. В этой связи особый интерес представляет недавно синтезированное семейство органических квазидвумерных проводников  $\text{ET}_8[\text{Hg}_4\text{X}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Y})_2]$ , где  $\text{X}, \text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}$  [4]. Все соли этого семейства изоструктурны и являются металлами при комнатной температуре. Соединение с  $\text{X}=\text{Y}=\text{Cl}$  проявляет металлическую зависимость сопротивления от температуры во всем исследованном диапазоне температур 1,4–300 K. Однако при последовательном замещении атомов хлора в анионе на атомы брома происходит столь же последовательное образование новых соединений со все менее выраженным металлическим поведением. Для проводника с  $\text{X}=\text{Cl}$  и  $\text{Y}=\text{Br}$  характерен слабый рост сопротивления при уменьшении температуры ниже 10 K. В соли с  $\text{X}=\text{Br}$  и  $\text{Y}=\text{Cl}$  диэлектризация идет уже ниже 90 K, а в случае  $\text{X}=\text{Y}=\text{Br}$  диэлектрическое состояние реализуется ниже 160 K [5].

Обнаружение в соединении  $\text{ET}_8[\text{Hg}_4\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2]$  (дальнейшее обозначение (Cl, Cl)) осцилляций Шубникова – де Гааза (ОШдГ) и подробное их изучение позволило получить некоторое представление о ПФ в этом соединении [6]. В настоящей работе сообщается о первом наблюдении ОШдГ в соединении  $\text{ET}_8[\text{Hg}_4\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$  (дальнейшее обозначение (Cl, Br)). Исследования та-

ких осцилляций при различных направлениях магнитного поля и различных температурах дали возможность провести сравнительный анализ ПФ в солях (Cl, Cl) и (Cl, Br).

Исследовались монокристаллические образцы (Cl, Br), имеющие форму неправильного параллелепипеда с характерными размерами  $1,5 \times 1,0 \times 0,05$  мм. В соответствии с данными рентгено-структурного анализа [7], плоскость образцов совпадала с плоскостью (bc) проводящих слоев. Измерения магнитосопротивления проводились обычным четырехконтактным способом на переменном токе 330 Гц при нормальном давлении. Измерительный ток в приводимой ниже серии измерений пропусклся вдоль направления  $a^*$ , перпендикулярного проводящим слоям. Магнитное поле до 15 Тл создавалось сверхпроводящим соленоидом. Обнаруженные ОШдГ обрабатывались с помощью метода быстрого фурье-преобразования (БФП).

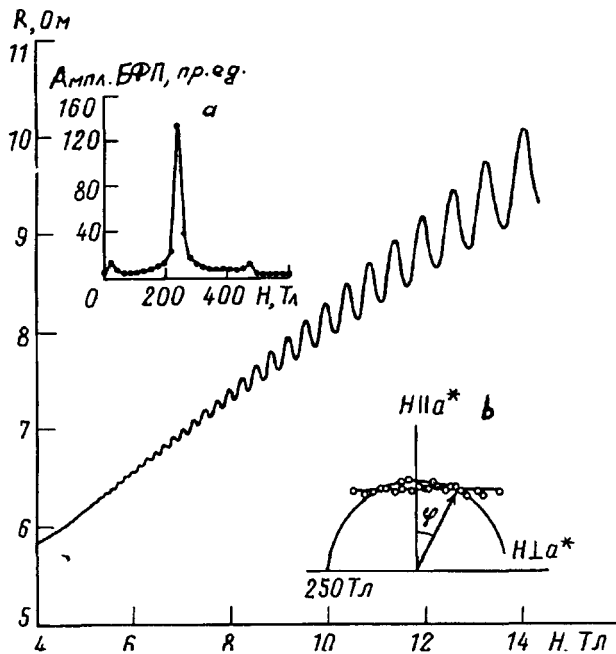


Рис.1. Осцилляции Шубникова - де Газа в монокристалле  $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$  при направлении поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}^*$  и при температуре  $T = 1,45$  К. На вставке  $a$  - результат БФП для осцилляций, представленных на рисунке, на вставке  $b$  - угловая зависимость частоты шубниковских осцилляций в полярных координатах

На рис.1 представлены ОШдГ, обнаруженные в монокристалле (Cl, Br) при направлении поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}^*$ . БФП этих осцилляций, изображенное на вставке  $a$  рис.1, демонстрирует присутствие в них осцилляций только одной частоты  $F = 235$  Тл. Вклад осцилляций с иными частотами, в том числе и вклад высших гармоник, практически отсутствует. ОШдГ наблюдались в интервале углов между  $a^*$  и направлением поля  $\varphi = \pm 60^\circ$ . При этом при всех направлениях магнитного поля БФН регистрировало присутствие осцилляций только одной частоты. Ее зависимость от угла  $\varphi$  хорошо описывается соотношением  $F(\varphi) = F(0)/\cos \varphi$  (см. вставку  $b$  на рис.1). Такая зависимость соответствует одному цилиндрическому листу ПФ (или нескольким с одинаковыми площадями сечения) с осью вдоль  $a^*$ .

Полученные результаты, с одной стороны, демонстрируют отличие исследованного проводника от его изоструктурного аналога (Cl, Cl), в котором

обнаружено несколько (как минимум два) цилиндрических листов ПФ с различными площадями сечения [6]. С другой стороны, результаты, полученные для (Cl, Br), неплохо согласуются с теоретическим расчетом ПФ, проведенным для соединения (Cl, Cl) [8]. Согласно этому расчету, ПФ состоит из двух цилиндрических листов – одного дырочного, другого электронного, имеющих одинаковую площадь сечения, составляющую в плоскости (bc) 13% соответствующего сечения зоны Бриллюэна. Такой ПФ отвечают ОШдГ с единственной частотой порядка 250 Тл при направлении поля вдоль  $a^*$ .

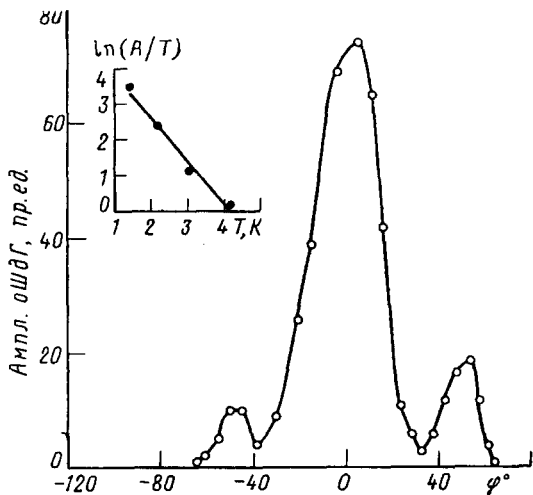


Рис.2. Угловая зависимость амплитуды осцилляций Шубникова – де Гааза в  $(\text{ET})_8[\text{Hg}_4\text{Cl}_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})_2]$  при температуре  $T = 1,45 \text{ K}$ . На вставке – температурная зависимость приведенной амплитуды осцилляций при направлении поля  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}^*$

Остается не до конца ясным вопрос: сколько цилиндров ПФ с одинаковыми площадями сечения дают вклады в наблюдаемые в эксперименте ОШдГ в (Cl, Br)? Если вклады дают несколько ферми-цилиндров, а соответствующие различным листам носители обладают различной циклотронной массой, то нет надежды на выполнение стандартного соотношения для амплитуды ОШдГ:

$$\ln(A/T) = \text{const} - 2\pi^2 c k_B m^* (T - T_D) / e \hbar H,$$

где  $A$  – амплитуда осцилляций,  $m^*$  – циклотронная масса,  $T_D$  – температура Дингла. Однако судя по вставке на рис.2, это соотношение хорошо выполняется, что позволяет оценить величину циклотронной массы носителей, ответственных за обнаруженные ОШдГ. Величина эта составляет  $m^* = 1,25m_0$  в плоскости (bc) и несколько отличается от циклотронной массы носителей в (Cl, Cl), ответственных за ОШдГ с основной частотой 250 Тл [6]. Таким образом, либо в проводнике (Cl, Br) вклад в ОШдГ дают несколько цилиндрических листов ПФ с одинаковыми площадями сечения и одинаковыми циклотронными массами связанных с ними носителей, либо вклад в ОШдГ дает только один ферми-цилиндр.

Свидетельством в пользу приведенных соображений является также угловая зависимость амплитуды ОШдГ в (Cl, Br), представленная на рис.2. Для нее характерны несовпадение максимума амплитуды с направлением  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}^*$ , связанное, по-видимому, с низкой симметрией изучаемого кристалла, спад амплитуды практически до нуля при углах  $\varphi > \pm 60^\circ$  и промежуточные минимумы, в которых амплитуда близка к нулю при углах  $\varphi \approx \pm 35^\circ$ . Эти

минимумы, по всей вероятности, связаны со спиновым расщеплением уровней Ландау, учет которого приводит к появлению в выражении для амплитуды ОШдГ понижающего множителя  $\cos(\pi g r m^* / 2m_0)$ , где  $g$  –  $g$ -фактор,  $r$  – номер гармоники. Этот множитель обращается в нуль при условии  $g r m^* / m_0 = 2n + 1$ , где  $n$  – целое число. Полагая, что циклотронная масса зависит от угла  $\varphi$  как площадь соответствующего сечения  $m^*(\varphi) = m^*(0) / \cos \varphi$ , получим, что при  $g = 2$  амплитуда первой гармоники ОШдГ обращается в нуль для  $n = 1$  при углах  $\varphi = \pm 34^\circ$ , что хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Следующая пара "спиновых нулей" при  $n = 2$  должна существовать при  $\varphi = \pm 60^\circ$ . Она не зарегистрирована в эксперименте, так как в этой области углов осцилляции уже плохо наблюдаются. Достаточно очевидно, что суперпозиция нескольких ОШдГ с одинаковыми частотами, но характеризующиеся различными циклотронными массами носителей, вряд ли позволит наблюдать столь отчетливую картину пары "спиновых нулей", которая представлена на рис. 2.

Таким образом, подводя итоги, можно сказать, что в органическом квазидвумерном проводнике (Cl, Br) ПФ, или, по крайней мере, часть ее, состоит из одного или нескольких цилиндров с осью  $a^*$ . Если цилиндров несколько, то они характеризуются одинаковыми площадями сечения и одинаковыми циклотронными массами связанных с ними носителей. Это существенно отличает комплекс (Cl, Br) от изоструктурного ему комплекса (Cl, Cl), в котором обнаружено присутствие цилиндрических листов ПФ с различными площадями сечения. В то же время результаты, полученные для (Cl, Br), качественно и количественно согласуются с теоретическим расчетом ПФ, сделанным для (Cl, Cl).

Авторы выражают глубокую признательность В.И.Нижанковскому за помощь в эксперименте, а также Я.Клямуту и Э.Б.Ягубскому за поддержку и внимание к работе. Исследования поддержаны научным Советом по ВТСП ("Поиск"-93-030) и Российским фондом фундаментальных исследований (93-02-14246 – С.И.П.) и (93-02-2384 – Р.Б.Я.).

- 
1. J.M.Williams, J.R.Ferraro, R.J.Thorn, et al., *Organic Superconductors. Structure, Properties and Theory*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992.
  2. J.M.Williams, A.M.Kini, H.H.Wang, et al., *Inorg. Chem.* **29**, 3272 (1990).
  3. A.M.Kini, U.Geiser, H.H.Wang, et al., *Inorg. Chem.* **29**, 2555 (1990).
  4. Р.Н.Любовская, Т.В.Афанасьева, О.А.Дьяченко и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.* 2872 (1990).
  5. В.В.Гриценко, О.А.Дьяченко, Г.В.Шилов и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.* 697 (1992).
  6. Р.Б.Любовская, С.И.Песоцкий, А.Гилевский, Р.Н.Любовская, *ЖЭТФ* **107**, 1 (1995).
  7. О.А.Дьяченко, В.В.Гриценко, Ш.К.Мкоян и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.* 2062 (1991).
  8. L.F.Weiros and E.Canadell, *J. Phys. I France* **4**, 939 (1994).