

# МЕЖСЛОЕВОЙ ЗАРЯДОВЫЙ ПЕРЕНОС В ДВУХСЛОЙНОМ КВАЗИДВУМЕРНОМ ОРГАНИЧЕСКОМ МЕТАЛЛЕ (ET)<sub>4</sub>CoBr<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>, Е. И. Жилыева<sup>a</sup>,*

*А. М. Флакина<sup>a</sup>, Р. Н. Любовская<sup>a</sup>, С. А. Торунцова<sup>a</sup>*

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

<sup>b</sup> *Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур  
53-421, Вроцлав, Польша*

Поступила в редакцию 4 июля 2018 г.,  
после переработки 21 сентября 2018 г.  
Принята к публикации 3 октября 2018 г.

На основе анализа поведения магнитосопротивления обсуждается режим межслоевого зарядового транспорта в двухслойном квазидвумерном органическом металле (ET)<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>). Отмечается, что наиболее вероятным является сильнекогерентный режим во всем интервале температур 1.5–300 К. Металлический тип температурной зависимости межслоевого сопротивления при низких температурах, скорее всего, связан с переносом зарядов по резонансным примесям.

DOI: 10.1134/S0044451019030143

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Традиционные органические квазидвумерные металлы представляют собой монокристаллические образцы катион-радикальных солей, синтезированных на основе молекулы бис(этилендитио)тетрафлуорвалена (ET) и ее производных. В процессе синтеза формируются слоистые образцы, в которых катионные слои, состоящие из молекул ET и обладающие металлической проводимостью вдоль слоя за счет хорошего перекрытия  $\pi$ -орбиталей атомов серы, чередуются с непроводящими анионными слоями [1–3]. В результате получается хорошо выраженный слоистый органический металл с анизотропией проводимости вдоль и перпендикулярно слоям порядка  $10^3$ – $10^4$  при комнатной температуре. Одна из особенностей традиционных органических металлов заключается в том, что молекулярная и электронная структуры катионных слоев в них одинаковы или почти одинаковы. Это приводит к одинаковой поверхности Ферми (ПФ) для каждого катионного слоя. При этом общая ПФ для всей обратной решетки имеет цилиндрическую форму

с осью, перпендикулярной металлическим слоям [1–3]. Другой важной особенностью значительной части традиционных органических металлов является свойственное металлам уменьшение как внутрислоевого, так и межслоевого сопротивления с понижением температуры [3].

Новый класс квазидвумерных органических металлов, так называемых двухслойных металлов, заметно отличается от традиционных [4, 5]. В этих материалах электронная и молекулярная структуры соседних катионных слоев различны, т. е. свойства катионного слоя, в частности ПФ, транслируются через слой. Подобная конфигурация может иметь различные варианты. Соседние катионные слои могут быть металлами, но с различными ПФ. Сосуществовать могут также металлический и диэлектрический катионные слои [4, 5].

В работе [6] 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>). Рентгеноструктурный анализ показал наличие в нем двух различных чередующихся катионных слоев. Расчет зонной структуры установил, что один из слоев представляет собой диэлектрик с очень малой щелью, ширина которой не превосходит точность расчета. Второй

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

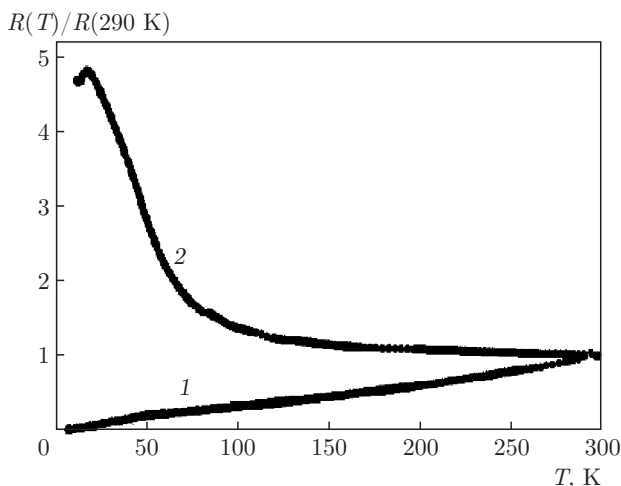


Рис. 1. Температурные зависимости относительного сопротивления в двухслойном органическом металле  $(\text{ET})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  при направлении тока вдоль проводящих слоев (1) и перпендикулярно к ним (2) [6]

слой является металлом с ПФ, присущей упаковке молекул ET  $\theta$ -типа. Анализ квантовых осцилляций в  $(\text{ET})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  показал хорошее согласие частотного спектра осцилляций с теоретическими расчетами [6]. В то же время температурная зависимость межслоевого сопротивления в  $(\text{ET})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ , представленная на рис. 1, существенно отличается от аналогичной зависимости, характерной для большинства традиционных органических слоистых металлов [3], и достаточно типична для двухслойных [4]. При этом сопротивление вдоль слоев сохраняет традиционный металлический тип.

Особый интерес вызывают природа максимума на температурной зависимости межслоевого сопротивления и режим межслоевого транспорта ниже температуры максимума. Обычно межслоевой электронный перенос подразделяется на три режима [2, 3, 7, 8]: когерентный, слабнекогерентный и сильнекогерентный. При когерентном переносе время рассеяния электрона в слое,  $\tau_c$ , значительно больше времени перехода на соседний слой,  $\tau_z = \hbar/t_z$ , где  $t_z$  — интеграл переноса между слоями, и электрон успевает пройти много слоев, прежде чем он рассеется в слое. В этом случае компонента электронного импульса  $p_z$  определена, межслоевой перенос имеет обычный металлический характер и вся система является анизотропной трехмерной системой.

При сильнекогерентном режиме,  $\tau_c \ll \tau_z$ , электрон многократно рассеивается в слое, прежде чем перейдет на соседний слой с измененным импульсом. В этом варианте компонента импульса  $p_z$  не

определена, электронная система имеет двумерный характер и межслоевой транспорт осуществляется главным образом за счет прыжков, вызванных рассеянием на решеточных несовершенствах и фоновых. Температурная зависимость межслоевого сопротивления имеет неметаллический тип.

Однако при условии существования малого, но конечного интеграла переноса  $t_z$  между соседними слоями, даже в случае сильного рассеяния внутри слоя,  $\tau_c \ll \tau_z$ , межслоевая проводимость может осуществляться за счет одночастичного электронного туннелирования на соседний слой с сохранением импульса. Межслоевое сопротивление в таком процессе имеет температурную зависимость металлического типа, определяемую рассеянием внутри слоя:  $\rho_z(T) \sim \rho_c(T)(e_F/2t_z)^2$ , где  $e_F$  — энергия Ферми в проводящем слое [2, 3]. При этом после однократного процесса туннелирования электрон многократно рассеивается в слое, и общий перенос остается некогерентным, импульс  $p_z$  по-прежнему не определен, и система является двумерной. Это так называемый слабнекогерентный режим переноса.

Все три перечисленных режима обладают существенными различиями в поведении магнитосопротивления [9–11]. В настоящей работе предлагается обсуждение особенностей межслоевого электронного транспорта в квазидвумерном двухслойном органическом металле  $(\text{ET})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  на основе анализа температурных, полевых и угловых зависимостей магнитосопротивления.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовались монокристаллические образцы в форме неправильного параллелепипеда со средними размерами  $1.0 \times 0.5 \times 0.1$  мм<sup>3</sup>. Проводящие слои располагались перпендикулярно меньшему размеру кристалла. Измерения межслоевого сопротивления проводились стандартным четырехконтактным методом на переменном токе, направленном перпендикулярно проводящим слоям. Измерения в магнитном поле осуществлялись в сверхпроводящем магните с максимальным полем 15 Тл во вставке, позволявшей менять ориентацию образца в поле как в полярной, так и в азимутальной плоскости, не извлекая образец из магнита.

Температурные зависимости межслоевого сопротивления монокристалла  $(\text{ET})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  представлены на рис. 2. При этом кривая 1 соответствует первому охлаждению данного образца (в дальнейшем образец 1), а кривая 2 — повторному охлаждению того же самого образца без перемонта-

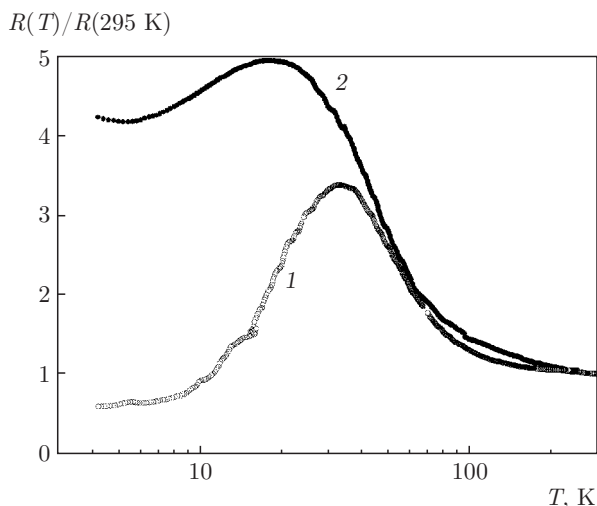


Рис. 2. Температурные зависимости относительного межслоевого сопротивления в образцах 1 и 2 (см. текст)

жа (в дальнейшем образец 2). Сопротивление при комнатной температуре образцов 1 и 2 составляло  $R_z \approx 80$  Ом и различалось на несколько процентов. Существование максимума свойственно для обоих образцов: для образца 1 температура максимума  $T_{M1} \approx 33$  К, для образца 2 —  $T_{M2} \approx 18$  К. Неметаллический температурный ход при высоких температурах не удивителен для двухслойных металлов. В них, в отличие от традиционных квазидвумерных органических металлов, расстояние между двумя соседними одинаковыми металлическими слоями вдвое большее,  $d \approx 30$  Å, перекрытие волновых функций значительно меньше и, соответственно, значительно меньше интеграл переноса  $t_z$ . Таким образом, условие сильнокогерентного переноса,  $\tau_c \ll \tau_z$ , представляется надежно выполненным, и межслоевой зарядовый перенос осуществляется за счет прыжкового механизма и имеет неметаллический температурный ход вплоть до достаточно низких температур. Можно предположить, тем не менее, что при определенной величине интеграла межслоевого переноса туннелирование на соседний слой с сохранением импульса играет доминирующую роль в межслоевом транспорте при низких температурах, и он приобретает металлический тип, характерный для слабнокогерентного электронного переноса. При этом температуру  $T_M$  можно рассматривать в качестве температуры смены режима межслоевого транспорта от сильнокогерентного к слабнокогерентному. Аналогичное описание полностью справедливо и для образца 2. Принимая во внимание, что это — тот же самый

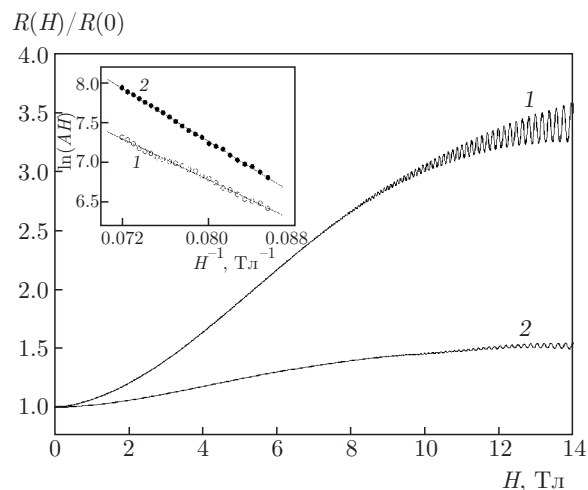
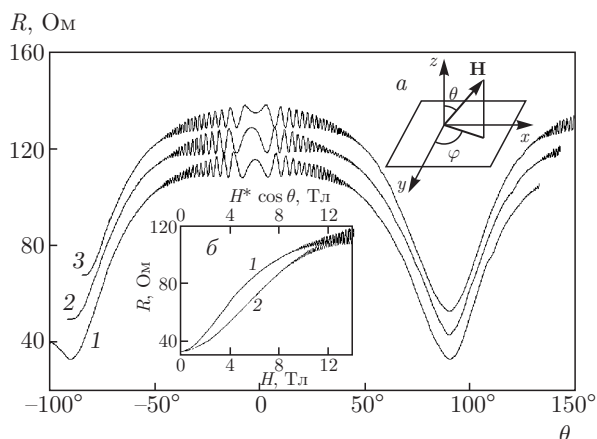


Рис. 3. Полевые зависимости магнитосопротивления для образцов 1 и 2. Поле направлено перпендикулярно проводящим слоям.  $T = 1.5$  К. На вставке — зависимости амплитуды  $A$  квантовых осцилляций от поля для образцов 1 и 2

образец, но подвергнутый повторному охлаждению, вероятно, мы видим, что такое воздействие заметно увеличило кристаллические дефекты, в результате рассеяния на которых растет сопротивление  $\rho_c$  внутри слоя, что приводит к смещению температуры  $T_M$  в сторону низких температур.

На рис. 3 представлены полевые зависимости магнитосопротивления образцов 1 и 2 в магнитном поле, перпендикулярном проводящим слоям. Обе зависимости демонстрируют осцилляции Шубникова–де Гааза, хорошо заметные уже в полях  $H \approx 10$  Тл. Частота осцилляций составляет величину  $F \approx 950$  Тл, а циклотронная масса —  $m^* = (1.9 \pm 0.1)m_0$ , где  $m_0$  — масса свободного электрона. Обе величины находятся в хорошем согласии с ранее полученными значениями [6]. Неосциллирующая часть полевой зависимости магнитосопротивления для обоих образцов монотонно растет при увеличении поля с признаками насыщения в высоких полях.

Подобное поведение продольного магнитосопротивления в слоистых металлах характерно как для сильнокогерентного, так и для слабнокогерентного межслоевого электронного транспорта [9–11]. Расчеты показывают, что величина продольного магнитосопротивления увеличивается с ростом  $\tau_c$  [11] и, следовательно, разница в величинах магнитосопротивления,  $R_z(H)/R_z(0)$ , свидетельствует о большем количестве решеточных несовершенств в образце 2 по сравнению с образцом 1, как это и пред-



**Рис. 4.** Угловые зависимости магнитосопротивления образца 1 в полярной плоскости при различных азимутальных углах  $\varphi$ : 1 —  $\varphi = 0$ ; 2 —  $\varphi = 64^\circ$ ; 3 —  $\varphi = 128^\circ$ .  $H = 14$  Тл,  $T = 1.5$  К. Кривые 1, 2 и 3 сдвинуты друг относительно друга по оси ординат на 10 Ом для наглядности. На вставках: а — геометрия эксперимента, представленного на рис. 4; б — угловая зависимость  $R(\theta) = R(H^* \cos \theta)$ ,  $H^* = 14$  Тл,  $T = 1.5$  К,  $\varphi = 0$  (кривая 1) и полевая зависимость межслоевого сопротивления,  $\theta = 0$ ,  $T = 1.5$  К (кривая 2)

полагалось из температурных зависимостей межслоевого сопротивления. Прямым подтверждением этого факта является оценка температуры Дингла (вставка к рис. 3), величина которой составляет  $T_{D1} \approx 0.7$  К для образца 1 и  $T_{D2} \approx 1.3$  К для образца 2. При этом следует признать, что большая разница, более чем в два раза, в величинах магнитосопротивления для двух исследованных образцов выглядит неожиданно. Обычно решеточные дефекты, возникающие при недостаточно медленном охлаждении, представляют собой, в основном, протяженные несовершенства, например микротрещины. Как отмечалось в работе [11], подобные дефекты не должны сильно влиять на величину времени рассеяния  $\tau_c$  в отсутствие магнитного поля и, соответственно, на величину продольного магнитосопротивления. Во всяком случае, влияние таких дефектов на время  $\tau_c$  должно быть существенно меньше, чем на время  $\tau$ , извлеченное из температуры Дингла [12, 13]. Таким образом, природа кристаллических дефектов, возникающих в результате охлаждения, и особенности механизма их влияния на величину магнитосопротивления остаются не до конца ясными.

На рис. 4 изображены зависимости магнитосопротивления образца 1 от полярного угла  $\theta$  между направлением поля и нормалью к проводящим сло-

ям при различных азимутальных углах  $\varphi$ . Стартовый угол  $\varphi = 0$  выбирался произвольно. Кривые на рис. 4 сдвинуты друг относительно друга на 10 Ом для наглядности. Сравнительный анализ угловых зависимостей магнитосопротивления и полевой зависимости, представленной на вставке б к рис. 4, позволяет сделать следующие выводы:

а) магнитосопротивление изотропно в азимутальной плоскости и не превышает нескольких процентов в поле, параллельном проводящим слоям;

б) угловая зависимость в полярной плоскости определяется, в значительной степени, величиной проекции магнитного поля на нормаль к проводящим слоям и описывается, по крайней мере качественно, соотношением  $R_z(\theta, H) = R_z(H \cos \theta)$ . Подобное поведение неосциллирующей части угловой зависимости магнитосопротивления является характерным как для слабонекогерентного [14], так и для сильнекогерентного режима межслоевого переноса [15] и связано с неопределенностью компоненты импульса  $p_z$  при реализации обоих режимов.

Однако только в случае слабонекогерентного транспорта на угловой зависимости магнитосопротивления следует ожидать полуклассических угловых осцилляций (angular magnetoresistance oscillations, AMRO) при достаточной величине поля,  $\omega_c \tau \geq 1$ , где  $\omega_c$  — циклотронная частота [9, 10]. В исследованных объектах указанное соотношение достигается уже в полях  $H > 10$  Тл, что подтверждается наблюдением в них осцилляций Шубникова–де Гааза (см. рис. 3). В то же время на угловых зависимостях магнитосопротивления отсутствуют даже признаки AMRO. Таким образом, межслоевой транспорт при температурах ниже  $T_M$  вряд ли соответствует слабонекогерентному режиму, а наиболее вероятным представляется предположение, что сильнекогерентный перенос в органическом металле  $(\text{ET})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  осуществляется во всем интервале температур, от комнатной до гелиевых. При этом также можно предположить, что такой перенос идет одновременно по двум сильнекогерентным параллельным каналам. Первый канал связан с прыжками между соседними слоями в результате взаимодействия электронов с фононами и несовершенствами решетки. С понижением температуры сопротивление этого канала растет. Второй некогерентный канал допускает электронный транспорт через резонансные примеси, обладающие уровнями энергии вблизи уровня Ферми металлического катионного слоя [16]. Такие примеси должны быть расположены между проводящими слоями.

Расчеты в простейшем приближении показали, что при очень малой концентрации резонансных примесей  $n_i \ll N$ , где  $N$  — концентрация всех прочих примесных центров, сопротивление  $R_i(T)$  резонансного канала приблизительно пропорционально сопротивлению  $R_{||}(T)$  вдоль металлического слоя и имеет, соответственно, металлический тип температурной зависимости [16]. Так как количество резонансных примесей мало, сопротивление соответствующего канала при комнатной температуре может быть достаточно большим и заметно превосходить сопротивление прыжкового канала. Однако сопротивление резонансного канала падает в десятки раз при уменьшении температуры вплоть до гелиевой (см. рис. 1).

Таким образом, суммарное межслоевое сопротивление при высоких температурах определяется, в основном, сопротивлением, растущим с понижением температуры (прыжковый канал), а при низких — сопротивлением, уменьшающимся с понижением температуры (резонансный канал), что приводит к появлению  $T_M$  — температуры смены характера температурной зависимости. При увеличении количества дефектов, как в образце 2, растет сопротивление в слое при низких температурах и  $T_M$  смещается в сторону низких температур (см. рис. 2). При этом небольшой рост сопротивления при самых низких температурах в образце 2 может быть связан с включением механизма андерсоновской локализации [17] за счет увеличения беспорядка в более дефектном образце.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано поведение электропроводности и магнитосопротивления в квазидвумерном органическом двухслойном металле  $(\text{ET})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  в зависимости от температуры, направления и величины магнитного поля. Проанализирована природа максимума на температурной зависимости сопротивления. Показано, что положение максимума зависит от качества исследуемого образца. Приведены аргументы в пользу сильнонекогерентного электронного межслоевого переноса в монокристаллах  $(\text{ET})_4\text{CoBr}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$  во всем интервале температур от 1.5 до 300 К. При этом наиболее вероятно, что при низких температурах перенос осуществляется главным образом по резонансным примесям.

Авторы признательны П. Д. Григорьеву за полезные дискуссии и ценные замечания.

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

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic Superconductors*, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1998).
2. M. V. Kartsovnik, *Chem. Rev.* **104**, 5737 (2004).
3. M. V. Kartsovnik, in *The Physics of Organic Superconductors and Conductors*, ed. by A. Lebed, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (2008), p. 185.
4. R. Lyubovskaya, E. Zhilyaeva, G. Shilov et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **24**, 3820 (2014).
5. Т. Г. Прохорова, Э. Б. Ягубский, *Успехи химии* **86**, 164 (2017).
6. A. Audouard, J.-Y. Fortin, D. Vignolles et al., *Europhys. Lett.* **97**, 57003 (2012).
7. R. McKenzie and P. Moses, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4492 (1998).
8. P. Moses and R. H. McKenzie, *Phys. Rev. B* **60**, 7998 (1999).
9. P. D. Grigoriev, *Phys. Rev. B* **83**, 245129 (2011).
10. P. D. Grigoriev, M. V. Kartsovnik, and W. Biberacher, *Phys. Rev. B* **86**, 165125 (2012).
11. P. D. Grigoriev, *Phys. Rev. B* **88**, 054415 (2013).
12. Д. Шенберг, *Магнитные осцилляции в металлах*, Мир, Москва (1986).
13. M. V. Kartsovnik, P. D. Grigoriev, W. Biberacher et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 126802 (2002).
14. M. V. Kartsovnik, D. Andres, S. V. Simonov et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 166601 (2006).
15. Р. Б. Любовский, С. И. Песоцкий, О. А. Богданова и др., *Изв. РАН, сер. хим., вып. 7*, 1340 (2011).
16. M. V. Kartsovnik, P. D. Grigoriev, W. Biberacher, and N. D. Kushch, *Phys. Rev. B* **79**, 165120 (2009).
17. А. И. Ларкин, Д. Е. Хмельницкий, *ЖЭТФ* **83**, 1140 (1982).