

# ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА МЕЖСЛОЕВОЙ ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ В ДВУХСЛОЙНОМ ДВУМЕРНОМ ОРГАНИЧЕСКОМ МЕТАЛЛЕ (BETS)<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>(DCB)

*Р. Б. Любовский*<sup>a,b</sup>, *С. И. Песоцкий*<sup>a,b\*</sup>, *В. Н. Зверев*<sup>c</sup>,  
*Е. И. Жилева*<sup>a</sup>, *А. М. Флакина*<sup>a</sup>, *Р. Н. Любовская*<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*

<sup>c</sup> *Институт физики твердого тела Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 10 февраля 2021 г.,  
после переработки 15 марта 2021 г.  
Принята к публикации 18 марта 2021 г.

Сопротивление и магнитосопротивление в органическом металле (BETS)<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>(DCB) исследовано при атмосферном и гидростатическом давлении до 10 кбар. Межслоевое сопротивление при атмосферном давлении увеличивается с понижением температуры до  $T \approx 25$  К, а затем падает при дальнейшем уменьшении температуры. Поведение магнитосопротивления показывает некогерентный перенос во всем диапазоне температур. Низкотемпературное металлоподобное поведение связано с переносом через резонансные примеси. Давление ослабляет неметаллический рост сопротивления, но перенос остается некогерентным. Фурье-спектр осцилляций Шубникова–де Гааза при атмосферном давлении содержит две основные частоты,  $F_\alpha \approx 860$  Тл и  $F_\beta \approx 4400$  Тл, с циклотронными массами  $m_\alpha \approx 1.0m_e$  и  $m_\beta \approx 1.9m_e$ . Приложенное давление увеличивает основные частоты на несколько процентов. Скорее всего, это связано с уменьшением размеров элементарной ячейки под давлением. Циклотронная масса под давлением практически не меняется.

DOI: 10.31857/S0044451021070130

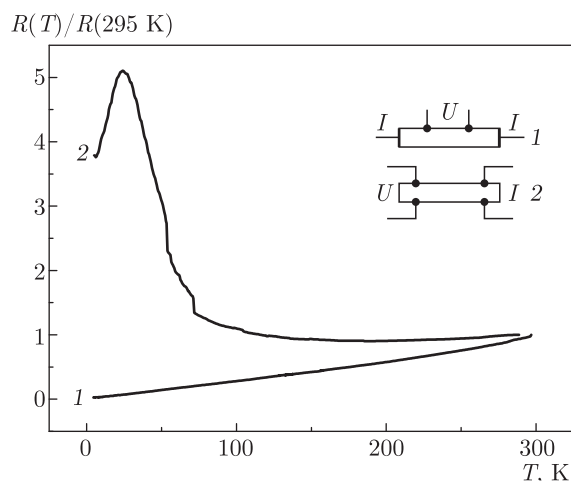
## 1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известные традиционные органические квазидвумерные металлы представляют собой монокристаллические образцы катион-радикальных солей, синтезированных на основе молекулы бис(этилендитио)тетраафульвалена (BEDT-TTF) или ее производных. В процессе синтеза образуются слоистые образцы, в которых катион-радикальные слои, состоящие из молекул BEDT-TTF и обладающие металлической проводимостью вдоль слоя, чередуются с непроводящими анионными слоями [1–3]. В ре-

зультате получается слоистый органический металл с анизотропией проводимости (отношение проводимости вдоль слоя к проводимости перпендикулярно слоям) примерно  $10^3$ – $10^4$  при комнатной температуре. Как правило, в традиционном органическом металле кристаллическая и электронная структуры соседних катион-радикальных слоев одинаковы. Это приводит к одной и той же поверхности Ферми для каждого слоя катион-радикалов. Важной особенностью многих традиционных органических металлов является снижение как внутрислоевого, так и межслоевого сопротивления при понижении температуры [3].

В данной работе представлены результаты исследования органического металла (BETS)<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>(DCB) (DCB = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>), который

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



**Рис. 1.** Температурные зависимости внутрислоевого (1) и межслоевого (2) сопротивлений в  $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{DCB})$  при атмосферном давлении (данные из работы [6]). Вставка — схематическое изображение геометрии контактов для измерения внутрислоевого (1) и межслоевого (2) сопротивлений

принадлежит к новому семейству квазидвумерных органических металлов, так называемых двухслойных металлов, свойства которых заметно отличаются от свойств традиционных органических металлов [4, 5]. В этих материалах электронная и кристаллическая структуры соседних катион-радикальных слоев различны и свойства катион-радикального слоя транслируются через слой.

Анализ структуры и свойств  $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{DCB})$  [4, 6, 7] выявил наличие двух различных чередующихся катион-радикальных слоев. Расчет зонной структуры показал, что один из слоев представляет собой изолятор с очень малой щелью. Второй слой представляет собой металл с поверхностью Ферми, характерной для упаковки молекул BETS  $\theta$ -типа (см. ниже вставку к рис. 2). Исследования квантовых осцилляций в  $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{DCB})$  показали хорошее согласие частотного спектра квантовых осцилляций с теоретическими расчетами для традиционных металлов с упаковкой  $\theta$ -типа [6, 7]. Этот спектр содержит частоты, связанные с движением по замкнутым орбитам, и частоты, вызванные интерференционными процессами.

Внутрислоевое сопротивление соединения  $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{DCB})$  (рис. 1) демонстрирует характеристики традиционного металлического типа. В то же время температурная зависимость межслоевого сопротивления, показанная на рис. 1, значительно отличается от таковой для большинства

традиционных органических слоистых металлов [3]. При этом подобная зависимость уже наблюдалась в некоторых двухслойных металлах [4].

Особый интерес представляет характер изменения режима температурной зависимости межслоевого сопротивления при низких температурах. Обычно межслоевой электронный перенос можно отнести к трем возможным режимам [2, 3, 8, 9]: когерентному, некогерентному и слабнекогерентному. При когерентном переносе время рассеяния электронов,  $\tau_c$ , внутри слоя намного больше времени перехода на соседний слой,  $\tau_z = \hbar/t_z$ , где  $t_z$  — интеграл переноса между слоями. Следовательно, электрон может пройти через много слоев, прежде чем он рассеется в слое. В этом случае определена составляющая  $p_z$  импульса электрона, межслоевой перенос имеет обычный металлический характер, а вся система представляет собой анизотропную трехмерную систему. В некогерентном режиме,  $\tau_c \ll \tau_z$ , электрон многократно рассеивается в слое, прежде чем перейдет на следующий слой с измененным импульсом. В этом случае составляющая импульса  $p_z$  не определена, электронная система имеет двумерный характер, а межслойный перенос осуществляется в основном за счет прыжков, вызванных взаимодействием электрона с дефектами решетки и фононами. Температурная зависимость межслоевого сопротивления имеет неметаллический характер, и сопротивление возрастает с понижением температуры.

Однако если существует ненулевой интеграл переноса  $t_z$  между соседними слоями, даже в случае сильного рассеяния внутри слоя,  $\tau_c \ll \tau_z$ , то всегда существует вероятность прямого одночастичного туннелирования электрона на соседний слой с сохранением импульса. Межслоевое сопротивление  $\rho_z$ , связанное с таким процессом, имеет металлоподобную температурную зависимость, определяемую рассеянием внутри слоя:

$$\rho_z(T) \sim \rho_c(T) \left( \frac{t_c}{t_z} \right)^2 \left( \frac{c}{d} \right)^2,$$

где  $\rho_c$  и  $t_c$  — внутрислоевые сопротивление и интеграл переноса,  $c$  — период решетки в слое,  $d$  — расстояние между слоями [2, 3]. В этом случае после однократного туннельного процесса электрон многократно рассеивается в слое и полный перенос остается некогерентным, импульс  $p_z$  по-прежнему не определен и система является двумерной. Это так называемый режим слабнекогерентного переноса. Общая температурная зависимость межслоевого сопротивления в условиях сильного рассеяния внут-

ри слоя определяется конкуренцией между прыжковым переносом и прямым туннелированием [10].

Рассмотренные выше режимы имеют существенные различия в поведении магнитосопротивления [11–13]. В данной работе на основе анализа температурных, полевых и угловых зависимостей магнитосопротивления обсуждаются особенности межслоевого электронного транспорта в двумерном двухслойном органическом металле  $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{DCB})$ , а также оценивается влияние гидростатического давления до 10 кбар на межслоевой перенос и на электронную структуру этого металла.

### 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Были измерены монокристаллические образцы в виде неправильных параллелепипедов со средним размером  $1.0 \times 0.5 \times 0.1 \text{ мм}^3$ . Проводящие слои перпендикулярны наименьшему размеру кристалла. Измерения межслоевого и внутрислоевого сопротивлений проводились стандартным четырехконтактным методом на переменном токе, направленном перпендикулярно или параллельно проводящим слоям. Учитывая сильную анизотропию сопротивления, для разных направлений тока мы использовали разные геометрии измерительных контактов (вставка на рис. 1). Измерения магнитосопротивления проводились в сверхпроводящем магните с максимальным полем 15 Тл с помощью вставки, позволяющей изменять ориентацию образца в поле как в полярной, так и в азимутальной плоскостях, не извлекая образец из магнита. Измерения под давлением проводились в ячейке высокого давления типа поршень–цилиндр с передающей давление гидростатической кремнеорганической жидкостью. В исследованиях при атмосферном давлении и в ячейке высокого давления использовались разные образцы, имеющие одинаковый химический состав.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости относительного межслоевого сопротивления и сопротивления вдоль проводящих слоев для монокристалла  $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{DCB})$  при атмосферном давлении представлены на рис. 1.

Сопротивление вдоль слоев монотонно уменьшается при охлаждении до гелиевых температур почти на два порядка. Это соответствует нормальной температурной зависимости сопротивления металлов. Межслоевое сопротивление практически монотонно возрастает с понижением температуры до

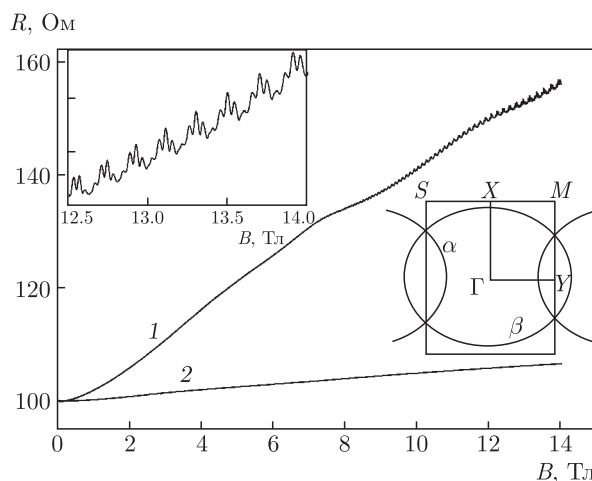


Рис. 2. Полевые зависимости продольного (1) и поперечного (2) межслоевых магнитосопротивлений. Измерительный ток перпендикулярен проводящей плоскости,  $T = 1.5 \text{ К}$ ,  $P = 1 \text{ бар}$ . Левая вставка — осцилляции Шубникова–де Гааза (увеличенная часть кривой 1 в интервале полей 12.5–14 Тл). Правая вставка — схематическое изображение поверхности Ферми в  $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{DCB})$  [6, 7]

температуры  $T_{max} = 25 \text{ К}$ . Дальнейшее охлаждение сопровождается уменьшением сопротивления. Неметаллический тип температурной зависимости при понижении температуры для двухслойных металлов вполне ожидаем. В отличие от традиционных квазидвумерных органических металлов, расстояние между двумя соседними одинаковыми металлическими слоями вдвое больше,  $d \approx 30 \text{ \AA}$  [4], перекрытие волновых функций намного меньше и, соответственно, интеграл переноса  $t_z$  существенно меньше. Таким образом, условие сильнонекогерентного переноса,  $\tau_c \ll \tau_z$ , по-видимому, надежно выполняется, и межслоевой перенос заряда обусловлен прыжковым механизмом и имеет неметаллическую температурную зависимость до достижения очень низких температур. Однако можно предположить, что при определенном значении интеграла межслоевого переноса туннелирование на соседний слой с сохранением импульса начинает играть доминирующую роль в межслоевом переносе при низких температурах и температурная зависимость сопротивления приобретает металлический тип, характерный для слабнекогерентного электронного транспорта. В этом случае температуру  $T_{max}$  можно рассматривать как температуру смены режима межслоевого транспорта с некогерентного на слабнекогерентный.

На рис. 2 показаны полевые зависимости межслоевого магнитосопротивления соединения

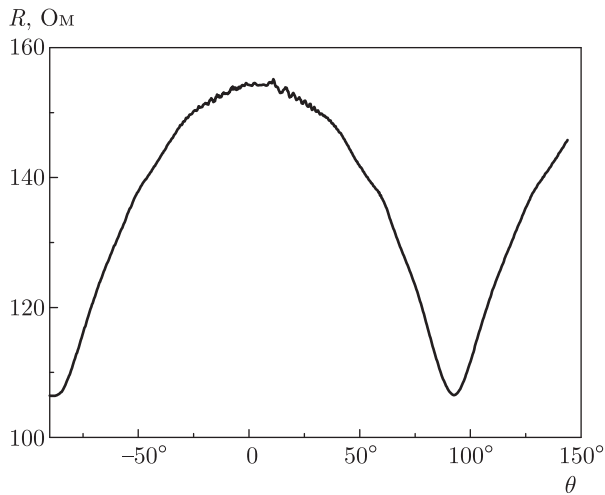


Рис. 3. Угловая зависимость межслоевого магнитосопротивления в полярной плоскости. Азимутальный угол произвольный,  $T = 1.5$  К,  $B = 14$  Тл,  $P = 1$  бар

(BETS)<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>(DCB) при атмосферном давлении в магнитном поле, перпендикулярном (продольное магнитосопротивление) и параллельном (поперечное магнитосопротивление) проводящим слоям, с измерительным током, перпендикулярным проводящим слоям. На полевых зависимостях продольного магнитосопротивления наблюдаются осцилляции Шубникова–де Гааза, которые уже хорошо видны в полях  $B > 10$  Тл. Частотный спектр колебаний содержит основные частоты  $F_\alpha \approx 860$  Тл и  $F_\beta \approx 4400$  Тл и набор комбинационных частот [6, 7]. Неосциллирующая часть полевой зависимости продольного магнитосопротивления монотонно возрастает с увеличением поля. Поперечное магнитосопротивление также растет с увеличением поля, но примерно на порядок меньше. Такое поведение неосциллирующей части магнитосопротивления в слоистых металлах характерно как для некогерентного, так и для слабнекогерентного межслоевого электронного транспорта [11–13].

На рис. 3 показана зависимость магнитосопротивления от полярного угла  $\theta$  между направлением поля и нормалью к проводящим слоям при атмосферном давлении. Азимутальный угол в плоскости проводящих слоев выбран произвольно. Данная зависимость практически не меняется при изменении азимутального угла.

Сравнительный анализ угловой и полевой зависимостей магнитосопротивления соединения (BETS)<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>(DCB) позволяет сделать следующие выводы: 1) поперечное магнитосопротивление изотропно в азимутальной плоскости и не превышает

нескольких процентов в максимальном магнитном поле, параллельном проводящим слоям; 2) угловая зависимость в полярной плоскости определяется главным образом проекцией поля на нормаль к проводящим слоям. Такое поведение неосциллирующей части угловой зависимости магнитосопротивления характерно как для слабнекогерентного [14], так и для некогерентного межслоевого переноса [15] и связано с неопределенностью составляющей импульса  $p_z$  при реализации обоих режимов.

Однако только для случая слабнекогерентного переноса следует ожидать полуклассических угловых осцилляций (angular magnetoresistance oscillations, AMRO) на угловой зависимости магнитосопротивления при достаточно сильном магнитном поле,  $\omega_c \tau_c \geq 1$ , где  $\omega_c$  — циклотронная частота [11, 12]. В исследуемых образцах это соотношение достигается уже в полях  $B > 10$  Тл, что подтверждается наблюдением в них осцилляций Шубникова–де Гааза (см. рис. 2). В то же время на угловых зависимостях магнитосопротивления нет признаков AMRO даже при самых низких температурах. Таким образом, межслоевой перенос при температурах ниже  $T_{max}$  не соответствует слабнекогерентному режиму. Скорее всего, некогерентный перенос происходит в (BETS)<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>(DCB) во всем диапазоне температур от комнатной до гелиевых. Можно предположить, что этот перенос происходит одновременно по двум некогерентным параллельным каналам. Первый канал связан с прыжками между соседними слоями в результате взаимодействия электронов с фононами и дефектами решетки. С понижением температуры сопротивление этого канала увеличивается. Второй некогерентный канал позволяет переносить электроны между слоями через резонансные примеси с уровнями энергии вблизи уровня Ферми металлического катион-радикального слоя [16]. Такие примеси должны располагаться между проводящими слоями.

Расчеты в простейшем приближении показали, что при очень малой концентрации резонансных примесей,  $n_i \ll N$ , где  $N$  — концентрация всех других примесных центров, сопротивление резонансного канала  $\rho_i(T)$  примерно пропорционально внутрислоевому сопротивлению  $\rho_c(T)$  и имеет металлический тип температурной зависимости [16]. Поскольку количество резонансных примесей невелико, сопротивление соответствующего канала при комнатной температуре может быть достаточно большим и значительно превышать сопротивление прыжкового канала. Однако при гелиевых температурах сопротивление резонансного канала падает в десятки

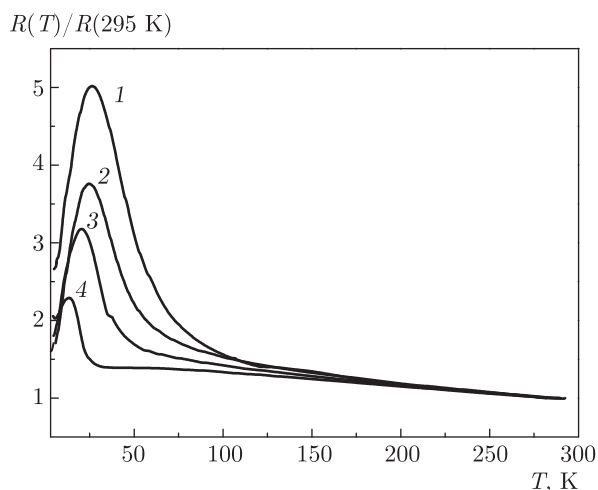


Рис. 4. Температурные зависимости относительного межслоевого сопротивления при давлениях  $P = 0.5$  кбар (1), 4 кбар (2), 7 кбар (3), 10 кбар (4)

раз и может шунтировать сопротивление прыжкового канала (см. рис. 1).

Таким образом, общее межслоевое сопротивление при более высоких температурах в основном определяется сопротивлением, которое увеличивается с понижением температуры (прыжковый канал), а при более низких температурах — сопротивлением, которое уменьшается с понижением температуры (резонансный канал), что приводит к появлению  $T_{max}$  — температуры, при которой меняется характер зависимости.

Температурные зависимости межслоевого сопротивления  $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{DCB})$  при различных внешних гидростатических давлениях представлены на рис. 4. Приложение давления последовательно уменьшает неметаллический рост сопротивления, возникающий с понижением температуры. Этот факт не удивителен, поскольку давление уменьшает расстояние между металлическими слоями, увеличивая интеграл переноса и, следовательно, увеличивая вероятность прямого туннелирования электронов на соседний слой. В то же время, если давление слабо влияет на концентрацию резонансных примесей, можно предположить, что вклад этих примесей в межслоевой перенос должен сохраняться при высоких давлениях. Вероятно, этот эффект, наблюдается на рис. 4. Сдвиг  $T_{max}$  в сторону более низких температур с увеличением давления согласуется с этим предположением. Таким образом, внешнее давление, по-видимому, ослабляет рост сопротивления нематаллического типа при понижении температуры,

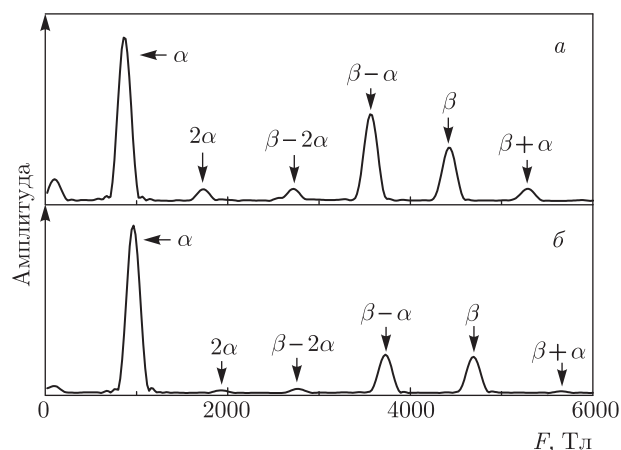


Рис. 5. Фурье-спектры осцилляций Шубникова – де Гааза при  $P = 1$  бар (а), 10 кбар (б) и  $\theta = 0$ ,  $T = 1.5$  К

но даже давления  $P = 10$  кбар недостаточно для полного подавления некогерентного межслоевого переноса в этом диапазоне температур (1.5–300 К).

В то же время давление  $P = 10$  кбар не приводит к качественным изменениям электронной структуры металлических катион-радикальных слоев. На рис. 5 представлены фурье-спектры осцилляций Шубникова – де Гааза в  $(\text{BETS})_4\text{CoBr}_4(\text{DCB})$  при атмосферном давлении и при максимальном давлении  $P = 10$  кбар. Эти спектры практически идентичны. (Свойства квантовых осцилляций при атмосферном давлении подробно исследованы в работах [6, 7].) Спектр при  $P = 10$  кбар содержит две основные частоты,  $F_\alpha \approx 960$  Тл и  $F_\beta \approx 4700$  Тл, связанные с  $\alpha$ - и  $\beta$ -орбитами (см. вставку на рис. 2). Соответствующие циклотронные массы равны  $m_\alpha = (1.0 \pm 0.1)m_e$  и  $m_\beta = (1.8 \pm 0.1)m_e$ , где  $m_e$  — масса свободного электрона. Комбинационная частота  $F_{\beta-\alpha} \approx 3750$  Тл также хорошо определена. Соответствующая циклотронная масса равна  $m_{\beta-\alpha} = (0.9 \pm 0.1)m_e \approx m_\beta - m_\alpha$ . Эта частота соответствует эффекту квантовой интерференции [17, 18].

Полученные результаты показывают отсутствие качественных изменений поверхности Ферми при давлении 10 кбар. Количественные изменения представляют собой небольшое (5–10%) увеличение частоты осцилляций при повышении давления до 10 кбар. Такой рост легко объяснить уменьшением размера элементарной ячейки под давлением и, как следствие, увеличением размеров обратной ячейки и зоны Бриллюэна. С учетом того, что частота  $F_\beta$  соответствует  $\beta$ -орбите, покрывающей 100% первой зоны Бриллюэна (два электрона на элементарную ячейку) [6], увеличение именно этой частоты позво-

ляет точно оценить увеличение размера обратной элементарной ячейки в проводящей плоскости, что составляет примерно 6%. В то же время значения циклотронных масс под давлением практически не меняются, по крайней мере в пределах погрешности измерения.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы зависимости межслоевого сопротивления и магнитосопротивления в двумерном органическом двухслойном металле  $(\text{BETS})_4\text{CoVt}_4(\text{DCB})$  от температуры, направления и величины магнитного поля и внешнего гидростатического давления до 10 кбар. Обсуждается природа максимума на температурной зависимости сопротивления. Приведены аргументы в пользу некогерентного межслоевого переноса электронов во всем диапазоне температур от 1.5 до 300 К. Скорее всего, при низких температурах перенос происходит в основном через резонансные примеси. Приложение внешнего гидростатического давления снижает рост межслоевого сопротивления неметаллического типа при высоких температурах, в то время как общий некогерентный межслоевой перенос сохраняется при всех температурах. Давление до 10 кбар не вызывает качественных изменений электронной структуры металлических слоев. Его влияние ограничивается небольшим количественным изменением площади поверхности Ферми, вызванным уменьшением размера элементарной ячейки.

**Финансирование.** Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (госрегистрация № АААА-А19-119092390079-8), а один из авторов (В. Н. З.) — Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 21-52-12027).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Saito and Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**(1), 1 (2007).

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, A. G. Shilov et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **24**, 3820 (2014).
5. Т. Г. Прохорова, Э. Б. Ягубский, *Успехи химии* **86**(2), 164 (2017) [T. G. Prokhorova and E. B. Yagubskii, *Russ. Chem. Rev.* **86**(2), 164 (2017)].
6. Р. Б. Любовский, Г. В. Шилов и др., *Письма в ЖЭТФ* **98**, 204 (2015) [R. B. Lyubovskii, S. I. Pesotskii, G. V. Shilov et al., *JETP Lett.* **98**, 181 (2013)].
7. A. Audouard, J.-Y. Fortin, D. Vignolles et al., *Synth. Met.* **226**, 171 (2017).
8. R. H. McKenzie and P. Moses, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4492 (1998).
9. P. Moses and R. H. McKenzie, *Phys. Rev. B* **60**, 7998 (1999).
10. D. B. Gutman and D. L. Maslov, *Phys. Rev. B* **77**, 035115 (2008).
11. P. D. Grigoriev, *Phys. Rev. B* **83**, 245129 (2011).
12. P. D. Grigoriev, M. V. Kartsovnik, and W. Biberacher, *Phys. Rev. B* **86**, 165125 (2012).
13. P. D. Grigoriev, *Phys. Rev. B* **88**, 054415 (2013).
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. АН РАН, сер. Химическая* № 7, 1340 (2011) [R. B. Lyubovskii, S. I. Pesotskii, O. A. Bogdanova et al., *Rus. Chem. Bull.* **60**, 1363 (2011)].
16. M. V. Kartsovnik, P. D. Grigoriev, W. Biberacher, and N. D. Kushch, *Phys. Rev. B* **79**, 165120 (2009).
17. L. M. Falicov and H. Stachowiak, *Phys. Rev.* **147**, 505 (1966).
18. R. W. Stark and C. B. Friedberg, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 556 (1971).