

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ФИЗИКО ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РАН

А.И. Манаков

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ПРИ  
НОРМАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ В КРИСТАЛЛАХ  
 $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$

дипломная работа

научный руководитель  
д.ф.-м.н. В.Н.Зверев

Черноголовка  
2005

## **Оглавление**

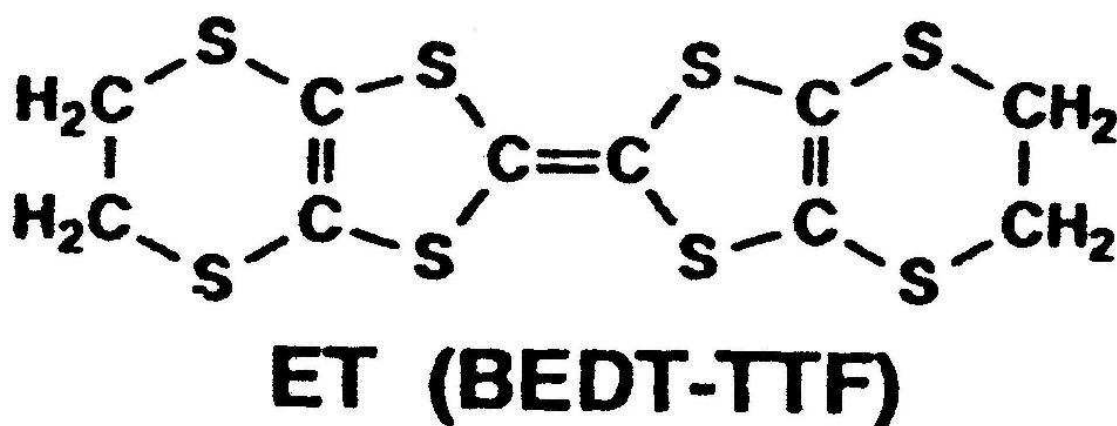
Введение .....	1
Образец .....	3
Методика измерений .....	3
Описание установки .....	5
Результаты измерений .....	6
Выводы .....	10
Литература .....	11
Приложение .....	12

## Введение

Поиск сверхпроводников с высокой  $T_c$  – одна из основных целей исследования органических проводников. Он был стимулирован Литтлом [1], который, следуя за Бардиным, Купером и Шриффером, применил механизм спаривания электронов, чтобы описать движение электронов вдоль органических полимеров. Он также предложил идею о высокой поляризуемости частей, прикрепленных к проводящему полимеру. Это вызвало огромную активность в сфере синтеза органических сверхпроводников.

Впервые сверхпроводимость в органическом материале была обнаружена под давлением в  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  (bis-tetramethyl-tetraselenafulvalene-hexafluorophosphate) в 1979 году. Путем замены  $\text{PF}_6$  на другие акцепторы, была открыта серия сверхпроводников.

Следующая молекула, которая стала основой целого класса сверхпроводников, была BEDT – TTF (bisethylenedithio-tetrathiafulvalene или, сокращенно, ET). Ее химическая формула изображена на рисунке.

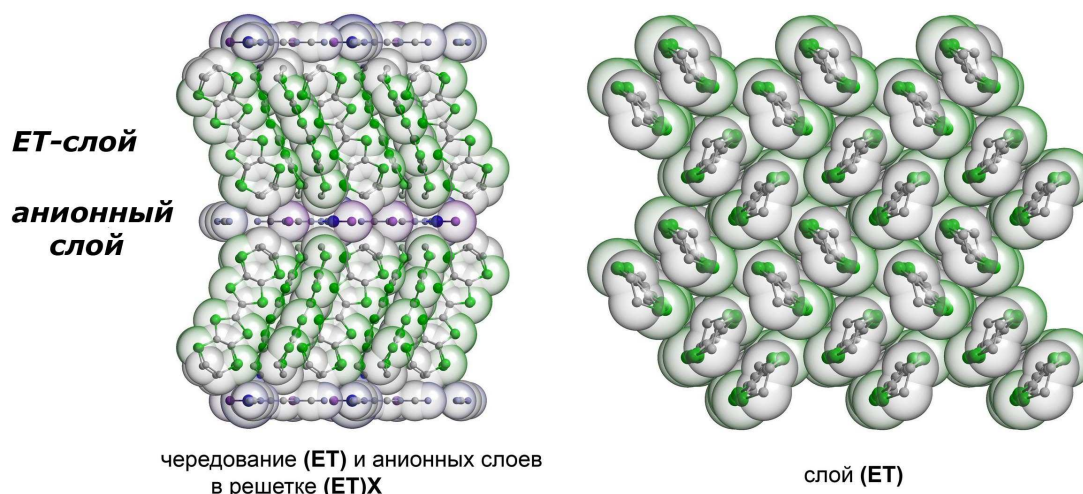


К 1987 году было синтезировано соединение  $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$  с  $T_c = 10,4 \text{ K}$ .

В 1991 году был открыт новый класс сверхпроводников на основе соединений фуллеренов с щелочными металлами.  $T_c$  для  $\text{K}_3\text{C}_{60}$  и  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  равна 18 и 29 K соответственно.

В 1990 году была измерена температурная зависимость сопротивления в кристалле  $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$ . Он оказался моттовским диэлектриком, а при давлении  $0,3 \text{ kbar}$  демонстрировал металлический ход с дальнейшим переходом в сверхпроводящее состояние с рекордной температурой перехода  $T_c = 12,8 \text{ K}$  для известных  $(\text{ET})\text{X}$  соединений [3].

Молекулы в кристалле (ET)-соли выстраиваются так, что образуются квазидвумерные проводящие слои (ET), которые разделены непроводящими слоями анионов. Поэтому анизотропия проводимости по разным направлениям в слое мало отличается от единицы, тогда как анизотропия проводимости в слое и перпендикулярно слоям огромна и составляет сотни и тысячи.



Анионный слой состоит из полимерных зигзагообразных цепочек, включающих плоский трехкоординированный атом  $\text{Cu}^{1+}$  с двумя мостиковыми дицианамидными группами  $[\text{NC})\text{N}(\text{CN})-$  и терминальным атомом галогена Cl. Катион-радикальный слой сформирован из пар молекул BEDT – TTF со средним зарядом  $+0.5$  на молекулу, упакованных в кристалле перпендикулярно друг другу. Перекрывание молекулярных орбиталей донорных молекул в слоях приводит к образованию широких энергетических зон для электронов в кристалле, тогда как перекрывание орбиталей между слоями много меньше.

В лаборатории ИПХФ был синтезирован кристалл  $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$ , но в условиях недостатка Cu. Как показали структурные исследования, есть неполная заселенность позиции атома меди (дефицит  $\sim 5\%$ ), а это привело к тому, что часть меди стала двухвалентной и объем элементарной ячейки уменьшился с  $V = 3299(1)\text{Å}^3$  до  $V = 3267.8(9)\text{Å}^3$ . То есть произошло химическое сжатие.

Целью данной работы является исследование транспортных свойств этих впервые полученных кристаллов  $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$ , которые в отличие от моттовского диэлектрика имеют металлические свойства и переходят в сверхпроводящее состояние при нормальном давлении.

## Образец

Образцы представляют из себя тонкие пластинки неправильной формы, но примерно постоянной толщины. Плоскость пластинки совпадает с плоскостью расположения слоев (ЕТ). Поэтому задача сводится к измерению транспортных свойств вдоль плоскости образца и перпендикулярно ей.

## Методика измерений

Измерение анизотропии и проводимостей (или сопротивлений) вдоль осей осуществляется четырехконтактной методикой. Для того, чтобы исключить сопротивление контактов, пропускают заданный ток через одну пару, а снимают напряжение с другой пары контактов. Очевидно, что от их положения многое зависит, поэтому существует несколько вариантов измерений.

В случае, когда нужно узнать проводимость только вдоль одной из осей образца, делают токовые контакты на его торцах так, чтобы они покрывали торцы полностью, а потенциальные где-нибудь между ними (Рис.1). При этом ток распределяется равномерно вдоль всего сечения. Зная расстояния между контактами и геометрические размеры образца, можно вычислить, чему равна проводимость.

$$\sigma = \left( \frac{U_{2-3} bc}{I_{1-4} l} \right)^{-1}$$

В нашем случае образцы представляли собой тонкие пластинки, у которых проводимость в плоскости практически не зависит от направления, а перпендикулярно ей во много раз больше. Кроме того пластинки имели вытянутую форму. Поэтому применялся метод Монтгомери [4] для измерения удельных сопротивлений в плоскости слоев и поперек. На образец приклеивались четыре контакта, по два с каждой стороны (Рис.2). Ток

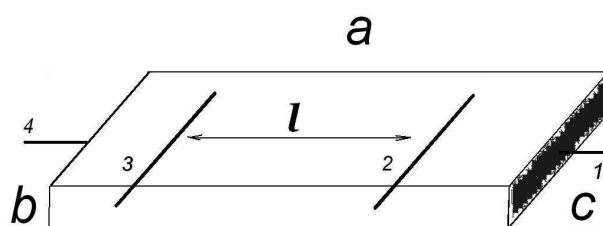


Рис. 1: Четырехконтактный метод измерения проводимости.

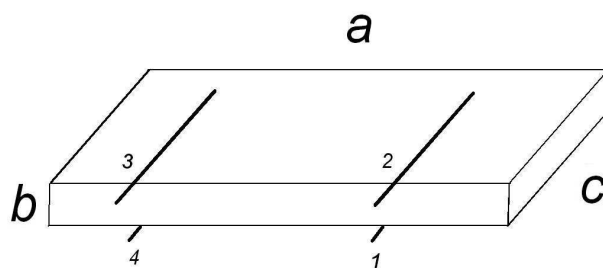


Рис. 2: Модифицированный метод Монтгомери измерения проводимостей.

пропускался 'вдоль' образца и 'поперек' него по двум соседним контактам, а напряжение снималось с оставшейся пары. Этих двух измерений хватит, чтобы измерить проводимость в плоскости пластины и поперек нее.

$$R_{ac} = \frac{U_{3-2}}{I_{1-4}}; R_b = \frac{U_{4-3}}{I_{1-2}}$$

Существует множество статей, в которых с некоторыми приближениями осуществляется расчет, используя данные, полученные таким образом.

Они показывают следующее:

- результат слабо зависит от размера контактов;
- результат слабо зависит от расстояния между контактом и краем образца в случае, когда контакт не очень далеко от края.

Для изготовления контактов использовался, специально сделанный для этих целей, модуль (Рис. 3), состоящий из 'кроватьки' и пластины, жестко закрепленной на ней. От края пластины выведены тонкие платиновые проволочки ( $d = 10; 25 \mu$ ), которые соединены с контактами 'кроватьки'. 'Кроватька' (промышленного производства, черная) используется для удобства монтажа во вставку. Тонкие платиновые проволочки подгибаются нужным образом. Образец достаточно жестко закреплен на одной или двух  $25 \mu$  проволочках, а остальные,  $10 \mu$ , минимально деформируют его. В месте, где проволочка касается образца, она приклеивается угольной пастой. Такой метод нанесения контактов является довольно удобным и позволяет наносить контакты в нужное место, но он имеет ограничение на размер образца. Длина образца не должна быть меньше  $0.2 \text{ mm}$ .

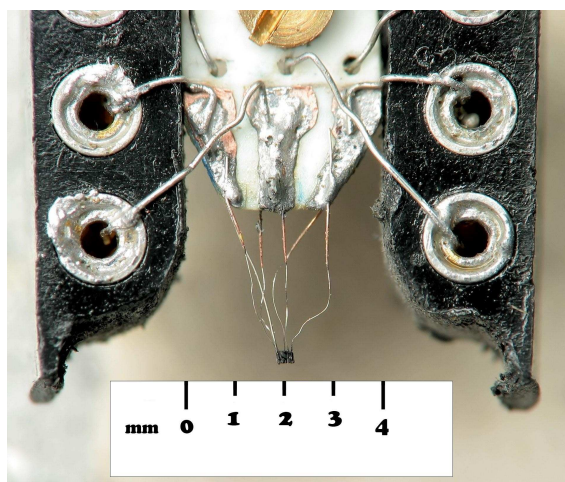


Рис. 3: Модуль с контактами, приклеенными к образцу.

## Описание установки

Исследуемый температурный интервал был от 300 до 1.2 K. До такой температуры можно опуститься, используя криостат с откачкой  $^4\text{He}$ .

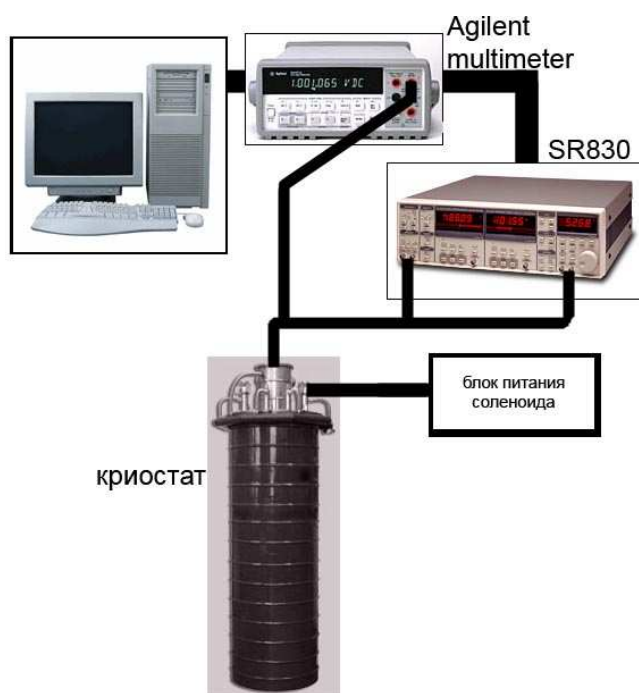
Образец в держателе помещался в криостат, где начинал медленно остывать. Параллельно записывались температурные зависимости.

Источником тока через образец и измерителем напряжения служил Lock-in amplifier SR-830. Переменное напряжение  $U = 1\text{ V}$  частоты  $f = 20 \div 500\text{ Hz}$  подавалось на резистор, соединенный последовательно с образцом. Ток, равный  $I = \frac{U}{R}$  задавался сопротивлением резистора  $R$ , поскольку сопротивление образца и контактов много меньше  $R$ .

Температура измерялась прибором Agilent 34401A по откалиброванному угольному сопротивлению ТВО300.

Соленоид позволял получать поля до  $17\text{ T}$ , при токе  $\approx 370\text{ A}$ . Величина тока измерялась прибором Agilent 34401A по напряжению на шунте, подключенном последовательно с соленоидом.

Процесс считывания и записи данных осуществлялся с помощью компьютера с использованием пакета *LabView*. Приборы подключались через шину *GPiB*.



## Результаты измерений

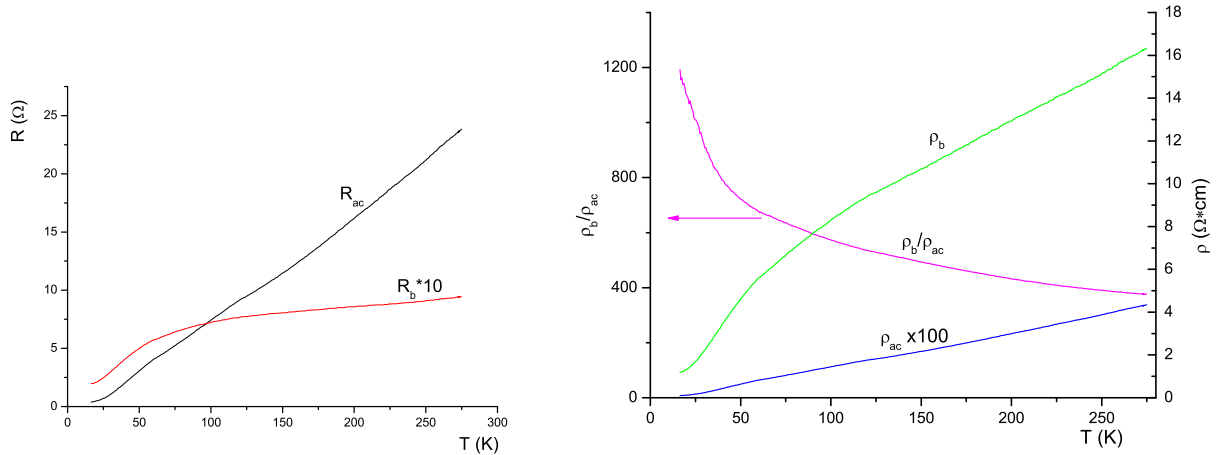


Рис. 4: Температурные зависимости  $R_{ac}$  и  $R_b$  слева и анизотропии,  $\rho_{ac}$  и  $\rho_b$  справа.

Изучение перехода образца в сверхпроводящее состояние в магнитном поле  $H$  происходило так: при нулевом поле образец охлаждался от комнатной температуры немного ниже температуры перехода, потом с помощью нагревателя температура поднималась выше температуры перехода, в это время изменялось поле  $H$ . Затем образец начинал медленно остывать, и записывалась температурная зависимость в поле  $H$ . Таким образом сразу снималась вся серия. Всего было 4 серии: поле прикладывалось в плоскости образца и перпендикулярно ей и ток пропускался 'вдоль' пластины и 'поперек' нее.

Измеряемые температурные зависимости показывают, что образец ведет себя как металл, при понижении температуры сопротивление падает. Пересчет в удельные сопротивления  $\rho_{ac}; \rho_b$  (обратные проводимости) осуществлялся с помощью видоизмененного метода Монтгомери [4, 5] вплоть до перехода, используя программу *MathCad* (см. Приложение). На графике представлены удельные сопротивления и анизотропия проводимости. Анизотропия растет от 400 при 300 K до 1200 при 15 K, при этом удельные сопротивления падают (Рис. 4).

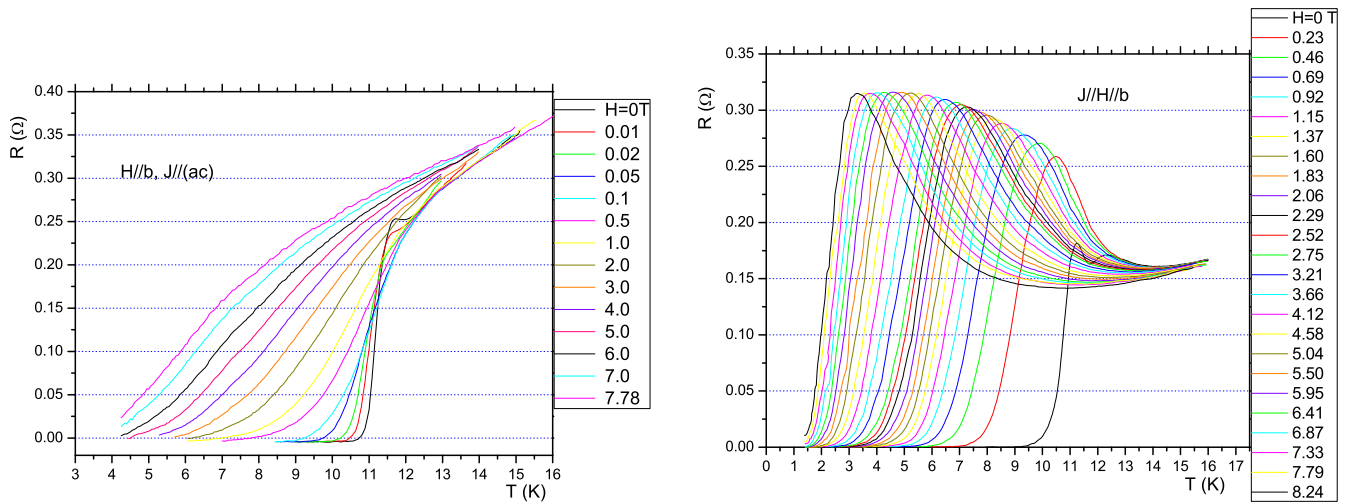


Рис. 5: Влияние магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости образца, на переход в сверхпроводящее состояние при разных направлениях тока.

Теперь рассмотрим поведение сверхпроводящего перехода при наличии магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости образца (Рис. 5).

При пропускании тока 'вдоль' образца переход размывался и при полях  $H = 4 - 8 T$  уже трудно найти хоть какой-то излом в температурной зависимости сопротивления. Невозможно определить и температуру перехода. В отсутствии поля переход довольно узкий (ширина около  $0.6 K$ ) при температуре примерно  $11.5 K$ .

Если ток пропускать 'поперек' образца (Рис. 5 справа), получается семейство кривых с довольно узким переходом, который сдвинут по температуре. Можно увидеть выше перехода по температуре некий подъем сопротивления. Это явление не имеет ничего общего с диэлектризацией, а вызвано лишь перераспределением тока по образцу, поскольку анизотропия (Рис. 4) растет тем сильнее, чем ниже температура. Если пересчитать, используя [5], полученные зависимости вплоть до сверхпроводящего перехода, то становится видно, что удельные сопротивления не возрастают (Рис. 7).

Надо отметить, что интервал по полю между зависимостями меньше в низких полях и больше в области высоких полей. А кроме того видно, что температура перехода меняется меньше при увеличении поля в больших полях. Это сразу говорит о том, что зависимость поля от температуры имеет положительную вторую производную.

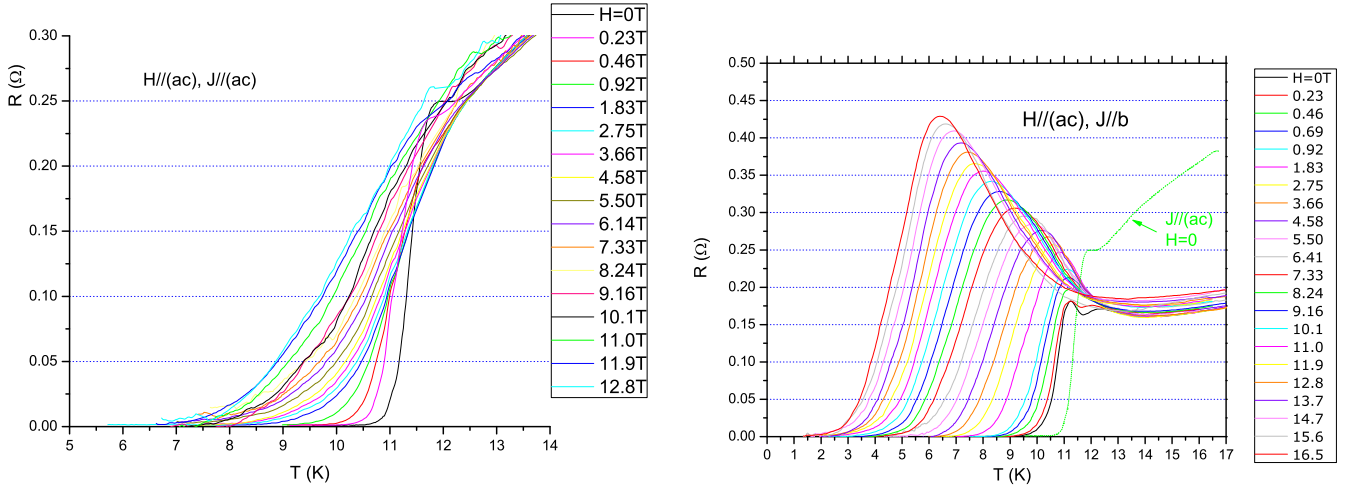


Рис. 6: Влияние магнитного поля, приложенного параллельно плоскости образца, на переход в сверхпроводящее состояние при разных направлениях тока.

Рассмотрим поведение сверхпроводящего перехода при наличии магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости образца (Рис. 6).

Если в поле, перпендикулярном пластинке, было ограничение по температуре, то теперь в поле вдоль пластинки есть ограничение по максимальному полю соленоида  $H \simeq 17 T$ .

Если ток пропускается вдоль образца, то, как и раньше, переход размывается и определить температуру перехода невозможно.

В последней серии ток пропускался 'поперек' образца. Опять наблюдается подъем сопротивления перед сверхпроводящим переходом. Отметим еще раз, что он вызван диэлектризацией образца (Рис. 7).

Естественно, температурные зависимости при  $H = 0$  попарно совпадают для Рис. 5 и 6. Для сравнения на Рис. 6 справа представлены температурные зависимости сопротивления при пропускании тока 'вдоль'(пунктир) образца при  $H = 0$  и 'поперек' него. Интересная особенность заключается в том, что  $T_c$  отличаются примерно на  $0.6 K$  при разных направлениях протекания тока. Впервые различные  $T_c$  в разных направлениях были обнаружены в работе [6], а теоретическое обоснование дано в работах [7].

Надо отметить, что было исследовано несколько образцов при атмосферном давлении и все они дали сходные результаты, но температурные зависимости в поле  $H$  измерялись только на одном из них.

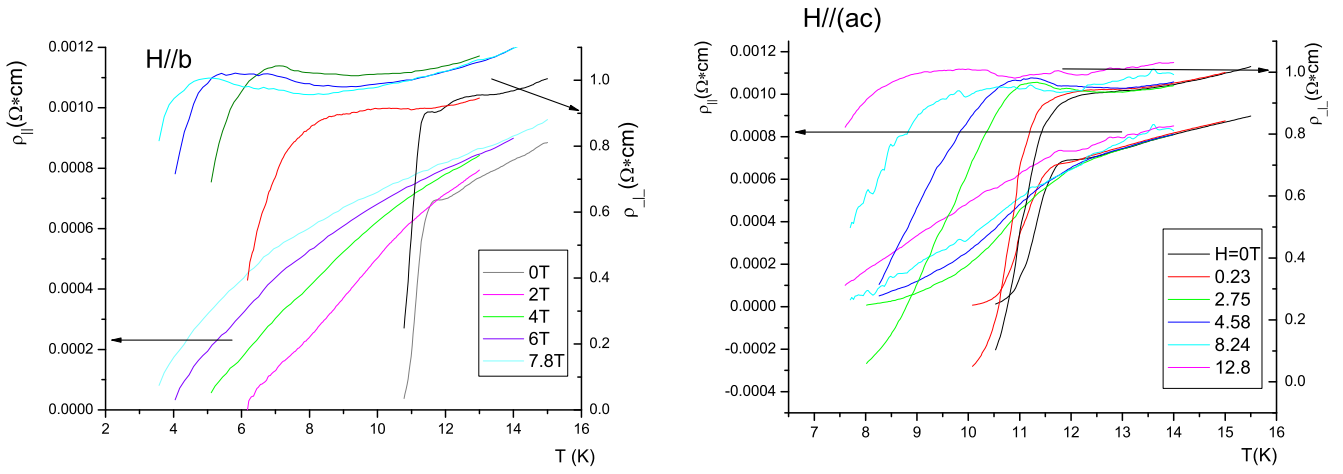


Рис. 7: Зависимость  $\rho_{ac}$  и  $\rho_b$  от температуры вблизи перехода.

Так как по кривым, отвечающим случаю, когда ток течет 'поперек' образца, можно определить температуру перехода в сверхпроводящее состояние, то мы имеем возможность построить зависимости поля  $H$  от температуры  $T$  перехода для поля вдоль образца и перпендикулярно ему (Рис. 8). Температура определялась по середине перехода. Зависимости выходят из одной точки при  $H = 0$ . Обе кривые имеют положительную вторую производную. Зависимость отвечающая перпендикулярно-му плоскости образца полю

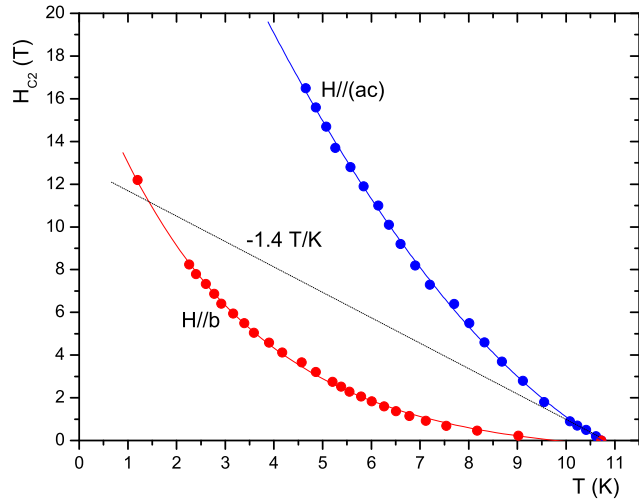


Рис. 8: Зависимости критического поля от температуры перехода. резко уходит вверх с конечной производной ( $-1.4 \text{ T/K}$ ) в нулевом поле, тогда как отвечающая полю вдоль образца касается (или практически касается) прямой  $H = 0$ .

## Выводы

Исследованы кристаллы  $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$ , синтезированные при недостатке меди.

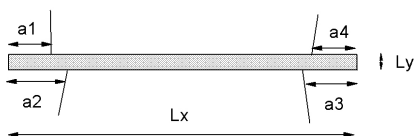
- Измерена температурная зависимость удельных сопротивлений в плоскости расположения проводящих слоев (ЕТ) и перпендикулярно ей, а также анизотропия.
- Обнаружено, что температура перехода вдоль плоскости расположения слоев (ЕТ) выше на  $0.6\text{ K}$  (составляет примерно  $11.5\text{ K}$ ), чем перпендикулярно плоскостям расположения (ЕТ) (составляет примерно  $10.9\text{ K}$ )
- Исследовано поведение сверхпроводящего перехода во внешнем магнитном поле. Построены зависимости  $H(T)$ . Результат является неожиданным, поскольку зависимости  $H_{c2}(T)$  имеют положительную вторую производную, а значит не соответствуют БКШ-теории.

## Литература

- [1] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, Organic Superconductors, 2nd ed.
- [2] Kazuya Miyagawa, Kazushi Kanoda, Atsushi Kawamoto Chem. Rev. 2004, 104, 5635
- [3] J.M. Williams, A.M. Kini, H.H. Wang, et al, Synth. Metals 41-43,1983 (1991)
- [4] H.C. Montgomery, J. Appl.Phys. 1971, vol. 42, N 7, 2971
- [5] Л.И. Буравов, Расчет анизотропии сопротивления с учетом концов образца с помощью конформного преобразования, Журнал технической физики, т. 59, в. 4, 1989
- [6] В.Л. Арбузов, О.М. Бакунин, А.Э. Давлетшин и др., Письма в ЖЭТФ 48, 399 (1988)
- [7] J. Fridel, J.Phys. (Paris) 49, 1561 (1988);  
S.T. Korshunov, Europhys. Lett. 11, 757 (1990), J.P. Rodriguez, Europhys. Lett. 31, 479 (1995);  
M. Dzierzawa, M. Zamora, D. Baeriswyl, X. Bagnoud, Phys. Rev. Lett. 77, 3897 (1996)

## Приложение

Calculation of anisotropy and resistivities of sample using  
 Montgomery method (modified by Buravov)  
 Lx-length Lz-width Ly-thickness  
 Nx-(number-1) of column of Ux/lx; Ny-(number-1) of column of Uy/ly  
 Temp -(number-1) of column of Temp  
 data -file name of stuff  
 file -file name of export file  
 a1,a2,a3,a4 - distances of contacts from the corners  
 a1-up-left(always current contact)  
 a2-down-left  
 a3-down-right  
 a4-up-right



data := "d:\data\test.dat"

file := "d:\data\test1.dat"

Temp := 0    Nx := 1    Ny := 2

Sample #ab169

Lx := 0.185Ly := 0.002    Lz := 0.035

a1 := 0.075    a4 := 0.07  
 a2 := 0.07    a3 := 0.065

a := READPRN(data)

ii := rows(a) - 1    rows(a) := 500    cols(a) := 3    ii = 1

i := 0..ii

Rx<sub>i</sub> := a<sub>i,Nx</sub>    Ry<sub>i</sub> := a<sub>i,Ny</sub>

m := 1

$\Delta 1 := \frac{a1}{Lx}$      $\Delta 2 := \frac{a2}{Lx}$      $\Delta 3 := \frac{a3}{Lx}$      $\Delta 4 := \frac{a4}{Lx}$

$$q(x) := e^{\left(-2 \cdot \frac{\pi}{x}\right)}$$

$$K(x) := \frac{\pi}{2} \cdot \left(1 + 2 \cdot q(x) + 2 \cdot q(x)^4 + 2 \cdot q(x)^9 + 2 \cdot q(x)^{16}\right)$$

$$\phi := \frac{\pi}{2} - 0.1$$

$$S(u) := \sin \left[ \text{root} \left[ \left[ \int_0^\phi \frac{1}{\sqrt{(1 - m \cdot \sin(\theta)^2)}} d\theta - u \right], \phi \right] \right]$$

$$\xi_1(x) := S[K(x) \cdot (1 - 2 \cdot \Delta 1)]$$

$$\xi_2(x) := \frac{\left(1 + 2 \cdot q(x) + 2 \cdot q(x)^4 + 2 \cdot q(x)^9 + 2 \cdot q(x)^{16}\right)^2}{4 \cdot \sqrt{q(x)} \cdot \left(1 + q(x)^2 + q(x)^6 + q(x)^{12} + q(x)^{20}\right)^2} \cdot \frac{1}{S[K(x) \cdot (1 - 2 \cdot \Delta 2)]}$$

$$\xi_3(x) := \frac{-\left(1 + 2 \cdot q(x) + 2 \cdot q(x)^4 + 2 \cdot q(x)^9 + 2 \cdot q(x)^{16}\right)^2}{4 \cdot \sqrt{q(x)} \cdot \left(1 + q(x)^2 + q(x)^6 + q(x)^{12} + q(x)^{20}\right)^2} \cdot \frac{1}{S[K(x) \cdot (1 - 2 \cdot \Delta 3)]}$$

$$\xi_4(x) := -S[K(x) \cdot (1 - 2 \cdot \Delta 4)]$$

$$F(x) := \frac{\ln \left[ \frac{(\xi_2(x) - \xi_1(x)) \cdot (\xi_4(x) - \xi_3(x))}{(\xi_2(x) - \xi_4(x)) \cdot (\xi_1(x) - \xi_3(x))} \right]}{\ln \left[ \frac{(\xi_2(x) - \xi_3(x)) \cdot (\xi_1(x) - \xi_4(x))}{(\xi_1(x) - \xi_3(x)) \cdot (\xi_2(x) - \xi_4(x))} \right]}$$

$$xx := 1$$

$$x0_1 := \text{root} \left( F(xx) - \frac{Rx_1}{Ry_1}, xx \right)$$

$$\text{anisotropy}(x) := \left( \frac{1}{x} \cdot \frac{Lx}{Ly} \right)^2$$

**anisotropy =  $\sigma_x / \sigma_y$**

$$\rho_x(x, Rx) := -Rx \cdot \pi \cdot Lz \cdot x \cdot \frac{Ly}{Lx} \cdot \frac{1}{\ln \left[ \frac{(\xi_2(x) - \xi_1(x)) \cdot (\xi_4(x) - \xi_3(x))}{(\xi_1(x) - \xi_3(x)) \cdot (\xi_2(x) - \xi_4(x))} \right]}}$$

$$\rho_y(x, Ry) := -Ry \cdot \pi \cdot Lz \cdot \frac{1}{x} \cdot \frac{Lx}{Ly} \cdot \frac{1}{\ln \left[ \frac{(\xi_2(x) - \xi_3(x)) \cdot (\xi_1(x) - \xi_4(x))}{(\xi_1(x) - \xi_3(x)) \cdot (\xi_2(x) - \xi_4(x))} \right]}}$$

$$\text{ff}(ww, www) := 0$$

$$b := \text{matrix}(\ddot{u} + 1, 6, \text{ff})$$

$$b_{i,0} := a_{i, \text{Temp}} \quad b_{i,1} := \text{anisotropy}(x0_1) \quad b_{i,2} := \rho_x(x0_1, Rx_i) \quad b_{i,3} := \rho_y(x0_1, Ry_i)$$

$$b_{i,4} := a_{i, N_x} \quad b_{i,5} := a_{i, N_y}$$

$$\text{WRITEPRN}(\text{file}) := b$$