

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Андрей Манаков

Транспортные свойства низкоразмерных
органических кристаллов
 $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$

выпускная квалификационная работа
на соискание степени магистра

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

Черноголовка, Июнь 2007

Оглавление

Введение	1
Структура и свойства $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{X}$	2
Методика измерений и оборудование	4
Эксперимент и результаты измерений	8
Обсуждение	13
Заключение	16
Литература	17
Приложение	19

Введение

Синтез и исследование органических сверхпроводников были инициированы идеями Литтла и Гинзбурга в 1964 году. Для увеличения температуры сверхпроводящего перехода они предложили использовать квазиодномерные и квазидвумерные системы с сильным электронным взаимодействием. Это послужило толчком к развитию целого направления в физике твердого тела.

Впервые сверхпроводимость в органическом материале была обнаружена в квазиодномерном соединении $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ¹⁾ под давлением в 1979 году. Путем замены PF_6 на другие акцепторы, была открыта целая серия новых органических сверхпроводников. Следующей молекулой, которая стала основой ещё одного класса сверхпроводников, была BEDT – TTF²⁾ (или, сокращенно, ET). К 1987 году было синтезировано квазидвумерное 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 K_3C_{60} и Rb_3C_{60} оказалась равной 18 и 29 K соответственно.

Несмотря на то, что высоких T_c в органических сверхпроводниках достичь не удалось, исследования этих соединений представляют интерес, так как в них обнаруживаются новые интригующие свойства. Являясь системами с сильным взаимодействием, квазинизкоразмерные соединения крайне неустойчивы ко всевозможным переходам электронной подсистемы в коллективные состояния: в волны зарядовой и спиновой плотностей, в сверхпроводящее состояние и др.

В 1990 году был синтезирован и исследован новый органический кристалл $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$. Он оказался моттовским диэлектриком, а при давлении 0.3 кбар демонстрировал металлический ход с дальнейшим переходом в сверхпроводящее состояние с рекордной для известных $\kappa - (\text{ET})_2\text{X}$ соединений температурой перехода $T_c = 12.8 \text{ K}$ [1].

Недавно сотрудниками Лаборатории синтетических металлов ИПХФ РАН были впервые синтезированы кристаллы $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$ в условиях недостатка Cu. Как показали структурные исследования, неполная заселенность позиции атома меди (дефицит $\sim 5\%$) привел к уменьшению объема элементарной ячейки (с $3299(1)\text{Å}^3$ до $3267.8(9)\text{Å}^3$). Было высказано предположение, что уменьшение объема элементарной ячейки явилось причиной перехода диэлектрик-металл в соли $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$. Целью данной работы является исследование транспортных свойств этих кристаллов.

¹bis-tetramethyl-tetraselenafulvalene-hexafluorophosphate - бис-тетраметил-тетраселенафульвален-гексафлюорофосфат

²bisethylenedithio-tetrathiafulvalene - бис(этилендитио)тетратиафульвален

Структура и свойства $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{X}$

Изоструктурные катион-радикальные соли семейства $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{X}$, где $\text{BEDT} - \text{TTF}$ - π -органический донор, $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x$ были предметом многочисленных исследований в последние годы. Они проявляют широкое разнообразие электронных свойств, несмотря на подобие их кристаллических структур.

$\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{X}$ соединения (для краткости будем их называть $\kappa - \text{X}$) образуют - слоистые кристаллы, построенные из проводящих катион-радикальных слоев $\text{BEDT} - \text{TTF}$, чередующихся с диэлектрическими слоями однозарядных анионов $(\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X})^-$. На рисунке 1 показано чередование $\text{BEDT} - \text{TTF}$ и анионных слоев в кристалле (слева) и упаковка пар молекул $\text{BEDT} - \text{TTF}$ (они обведены красным) в слое, если смотреть на него сверху. Анионный слой состоит из полимерных зигзагообразных цепочек, вытянутых вдоль направления **a**. Символ κ в формуле определяет тип упаковки молекул в катион-радикальном слое, который сформирован из пар молекул $\text{BEDT} - \text{TTF}$ со средним зарядом $+1/2$ на молекулу, упакованных в кристалле перпендикулярно друг другу.

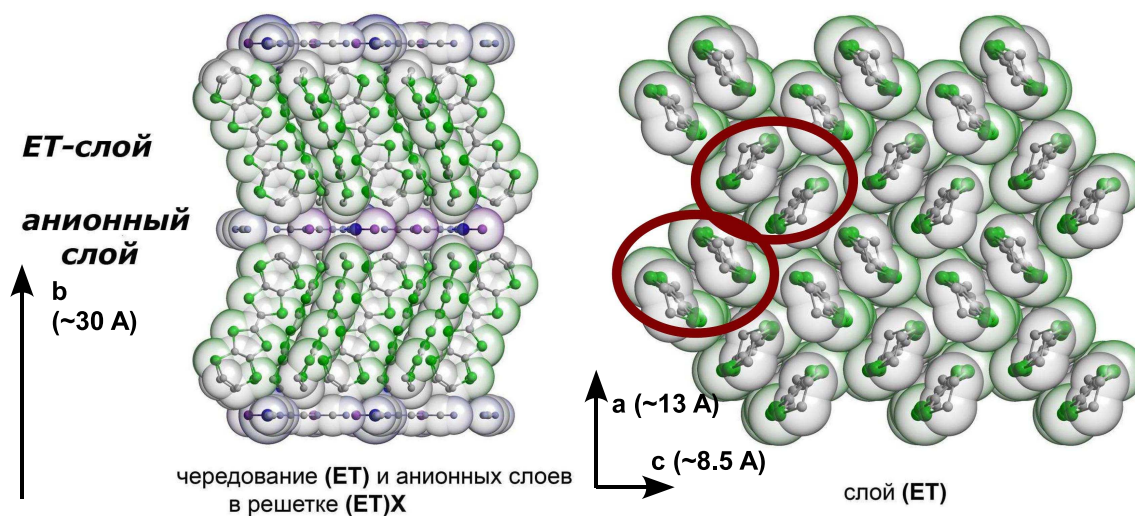


Рис. 1: Структура кристалла и слой ET.

Перекрывание молекулярных орбиталей донорных молекул в слоях приводит к образованию широких энергетических зон для электронов в кристалле. Согласно теоретическим расчетам зонной структуры [2, 3], эти материалы должны быть металлами. Было установлено, что катион-радикальные соли с $\text{X} = \text{Br}$,

$Br_{0.5}Cl_{0.5}$ являются органическими сверхпроводниками при нормальном давлении с $T_c = 11.6 K$ [4], тогда как соль с $X = Cl$ является диэлектриком, но под давлением 0.3 кбар становится металлом и испытывает переход в сверхпроводящее состояние при температуре $T_c = 12.8 K$.

На плоскости с осями температура и давление диэлектрические кристаллы $\kappa - Cl$ имеют богатую фазовую диаграмму с парамагнитной диэлектрической, антиферромагнитной диэлектрической, металлической и сверхпроводящей фазами [5].

В данной работе исследуются транспортные свойства недавно обнаруженной катион-радикальной соли $\kappa - Cl$, кристаллы которой в отличие от описаного ранее диэлектрика демонстрируют металлические свойства и сверхпроводимость с $T_c = 11.5 K$. Проводится также сравнение с транспортными свойствами уже известной соли $\kappa - Br$.

Методика измерений и оборудование

Измеряемые образцы представляли из себя органические слоистые монокристаллы, обладающие сильной анизотропией проводимости. Они имели форму прямоугольных пластинок разной толщины. Чтобы измерить сопротивление, необходимо было изготовить к таким образцам контакты. Основная проблема заключалась в нанесении маленьких контактов, так как сами образцы были по размеру меньше миллиметра.

Для измерения сопротивления использовался четырехконтактный метод. Он позволял исключить из измерений сопротивление контактов. По двум контактам пропускается ток, а с двух других снимается напряжение.

Контакты изготавливались путем приклеивания платиновых 30μ и 10μ проволочек к поверхности образца проводящей угольной пастой, которая, в отличие от серебряной, не вступает в химическую реакцию с галогенами, входящими в состав органических образцов. Мы приклеивали контакты по два на верхней и нижней поверхностях, параллельных слоям. Таким образом, пропуская ток параллельно и перпендикулярно слоям, мы могли измерить продольное и поперечное сопротивления. Техника измерения, использующая такую геометрию расположения контактов, называется методом Монтгомери.

Сигнал на потенциальных контактах в наших измерениях определялся компонентами тензора сопротивления образца, его размерами и геометрией расположения контактов. Однако, для вычисления компонент тензора надо было решить задачу распределения тока в образце. Обычно она решается в три этапа. Сначала мы переходим к изотропному образцу, потом решаем задачу для изотропного образца, и наконец, переходим обратно к анизотропному образцу. Любой из подобных методов вычисления компонент тензора удельного сопротивления будем называть также методом Монтгомери.

У наших образцов тензор сопротивления описывается двумя независимыми компонентами: удельное сопротивление вдоль слоев и поперек слоев³). Будем считать, что проводимость в плоскости изотропна и в α раз больше, чем поперек плоскости слоев. За α мы обозначили анизотропию сопротивления: $\alpha = \frac{\rho_b}{\rho_a}$, считая $\rho_a = \rho_c$. Если принять за удельное сопротивление однородного образца величину $\rho_0 = \sqrt[3]{\rho_a \rho_b \rho_c}$, и произвести преобразование координат $x' = \frac{x}{\sqrt[3]{\alpha}}$, $y' = \sqrt[3]{\alpha}y$ и $z' = \frac{z}{\sqrt[3]{\alpha}}$, то напряжение в каждой точке образца не изменится. Изначально у нас был неизвестный параметр α , а после такого преобразования у нас изотропный образец, но с неизвестными линейными размерами. Поскольку эти размеры связаны друг с другом через анизотропию, то, зная отношение перпендикулярного сигнала к продольному, можно вычислить отношение раз-

³В действительности анизотропия в плоскости тоже существует (она не больше 3, см. например [7]), но она мала по сравнению с величиной $\rho_b/\rho_a > 10^2$.

меров, а, следовательно, и анизотропию, и, зная их величины, можно найти значения удельных сопротивлений.

Чтобы вычислить анизотропию, необходимо решить задачу распределения потенциала внутри образца, при этом уравнения для распределения тока получаются такими же, как и для поля стационарных зарядов. Покажем, как осуществляется переход от тока к зарядам. Для этого запишем уравнения для тока внутри образца:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}; \quad (\vec{\nabla} \vec{j}) = 0$$

В точках втекания и вытекания тока его значение равно $\pm I = \int_S \vec{j} d\vec{S}$, во всех остальных точках на границе $j_{\perp} = 0$.

Запишем также уравнения Максвелла (здесь ρ - плотность зарядов):

$$\vec{E} = \vec{\nabla} U; \quad (\vec{\nabla} \vec{E}) = 4\pi\rho$$

Таким образом $\Delta U = \frac{\vec{\nabla} \vec{j}}{\sigma}$ с $E_{\perp} = 0$ на границе. Если обозначить за Q величину $\frac{I}{4\pi\sigma}$, то получаем задачу распределения поля в ящике с зарядами $\pm Q$ в точках втекания и вытекания тока и граничными условиями для поля на поверхности образца $E_{\perp} = 0$.

Эта задача хорошо известна и называется задачей Лапласа. Ее можно решать методом изображений, напрямую или каким-либо другим способом. Ответ будет состоять из медленно сходящихся рядов. Это и делает ее сложной даже при наличии современной вычислительной техники.

Если рассматривать контакты в виде одномерных нитей, расположенных вдоль направления s , то задача становится двухмерной. Ее можно решить с помощью рядов или сделав конформное преобразование. На самом деле, если образец достаточно узкий, то не так важно, каким методом считать - с точностью 10 – 20% получаются одинаковые результаты, а с такой погрешностью мы измеряем положение контактов. Мы проводили расчет, используя конформное преобразование (для деталей см. [6] и программу для MathCad в Приложении) и решение в виде рядов. Результаты, полученные этими двумя методами, совпали в пределах погрешности.

Сопротивление измерялось на переменном токе 10 – 200 Гц с помощью синхронного детектора. Закрепленный в модуле образец опускался во вставку в криостат. Температура измерялась по величине откалиброванного углового сопротивления. Зависимость сопротивления от температуры измерялась в интервале от 300 до 0.4 К. На рисунке 2 (слева) показан модуль, в котором на тонких (с диаметром 30 μ и 10 μ) платиновых проволочках с помощью угольной пастой закреплен образец. Такой модуль позволял смонтировать образец, представляющий из себя пластинку длиной до 0.2 мм и толщиной до 10 μ . Размер контактов

получался около 0.03 мм. Сопротивление же контактов сравнимо с сопротивлением образца и составляет 100 – 1000 Ом. Отсюда видно, что для измерения сопротивления четырехточечная схема была необходима.

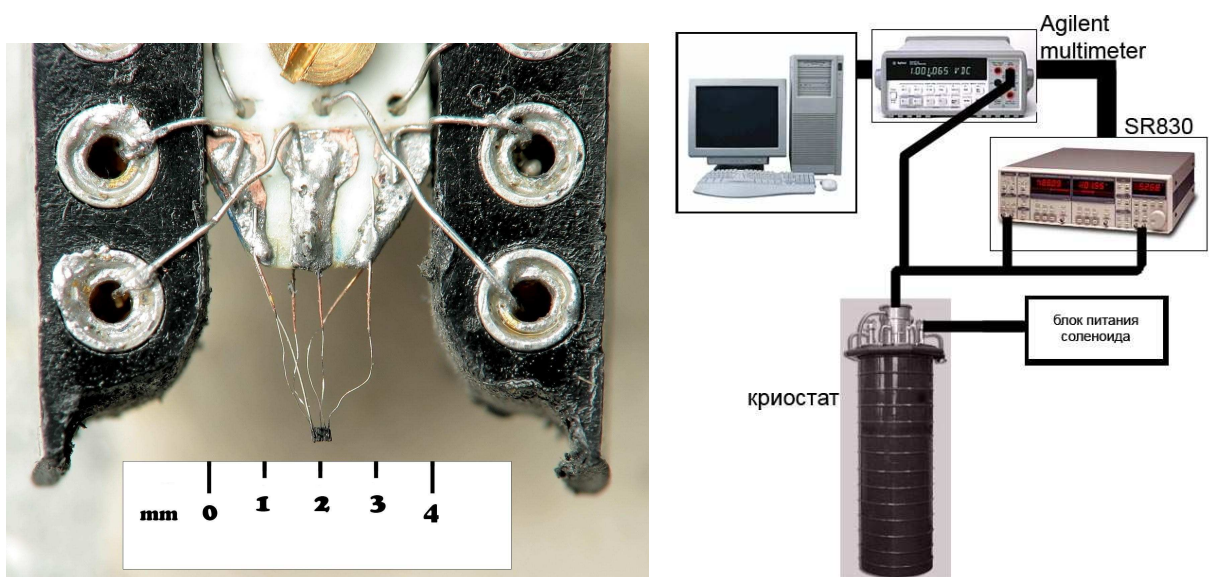


Рис. 2: а) модуль со смонтированным образцом б) схема установки.

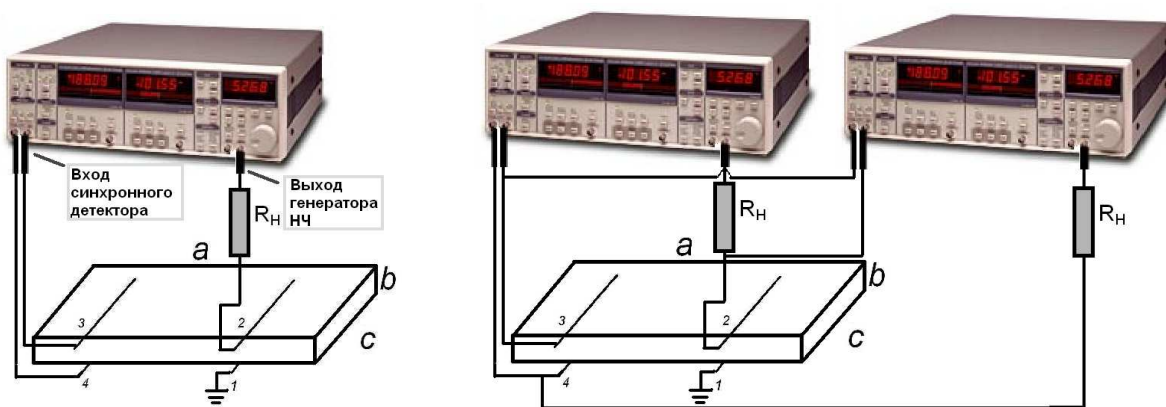


Рис. 3: Схемы измерения одной компоненты (слева) и сразу двух компонент (справа) сопротивления образца.

Смонтированный образец помещался в центр сверхпроводящего соленоида, создающего магнитные поля до 17 Тесла. Измерения сопротивления проводились с помощью синхронного детектора. Величина тока через образец определялась сопротивлением нагрузки $R_H \sim 10^5 \div 10^6$ Ом и обычно равнялась

$I \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$ А. При этом всегда выполнялось условие $R_H \gg R_o$, где R_o - сопротивление образца с контактами. Схема измерения сопротивления образца представлена на рисунке 3 слева. В случае, когда было необходимо измерять продольное и поперечное сопротивления одновременно, в схему включались два синхронных детектора, которые измеряли сигнал на разных частотах. При этом сигнал на одном синхронном детекторе не меняется при подключении или отключении другого. Схема для одновременного измерения продольного и поперечного сопротивлений представлена на рисунке 3 справа.

Для измерений в широком диапазоне температур (300 – 0.4) К использовалась вставка в криостат с откачкой паров ${}^3\text{He}$. Она обеспечивала медленную скорость ($\sim 1 \text{ K}/\text{min}$) изменения температуры образца. Вакуумная полость изолировала внутреннюю часть вставки, заполненную парами ${}^3\text{He}$, от жидкого ${}^4\text{He}$, залитого в криостат. Во внутренней части находились нагреватель, "одноградусная" камера, куда заливался ${}^4\text{He}$, и модуль с образцом и термометром. С помощью откачки паров ${}^4\text{He}$ из "одноградусной" камеры можно было понизить температуру до 1.2 К. При откачке паров ${}^3\text{He}$ можно было получать температуру $\sim 0.4 \text{ K}$, при этом образец всегда находился в парах ${}^3\text{He}$ рядом с термометром.

Эксперимент и результаты измерений

В работе исследовались образцы $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$ двух типов (см. рисунок 4). Часть образцов демонстрировала увеличение сопротивления с понижением температуры (диэлектрический ход), тогда как сопротивление другой части образцов понижалось (металлический ход). Некоторые образцы были неоднородны: их разные части демонстрировали разное поведение сопротивления от температуры, но для анализа выбирались однородные монокристаллы. Все металлические образцы переходили в сверхпроводящее состояние при температурах $11.3 - 11.9 \text{ K}$. В отсутствие поля переход был довольно узким (ширина около 0.6 K) при температуре примерно 11.5 K ; величина T_c определялась по середине перехода. Эти образцы представляли из себя тонкие пластинки (если сделать преобразование к изотропному образцу, то получится параллелепипед со сравнимыми размерами вдоль всех трех осей), поэтому удавалось измерить проводимость вдоль и поперек слоев. Диэлектрические же образцы имели значительную толщину (после преобразования получается спица с отношением продольного размера к поперечному равному как минимум 10), поэтому напрямую измерялось только удельное сопротивление поперек слоев, тогда как продольное сопротивление измерить было невозможно.

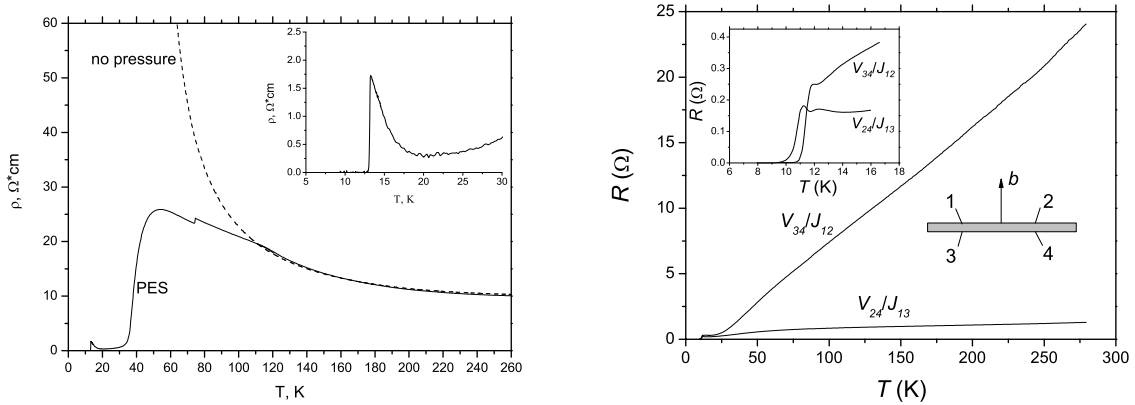


Рис. 4: Диэлектрический (слева) и металлический (справа) ходы сопротивления для кристаллов $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$.

Известно, что под давлением диэлектрический $\kappa - \text{Cl}$ переходит в металлическое состояние. Мы создавали гидростатическое давление, поместив образец в каплю гидрофобизирующей кремний-органической жидкости (полиэтилсилоксан PES), которая начинает загустевать при 120 K и в районе сверхпроводяще-

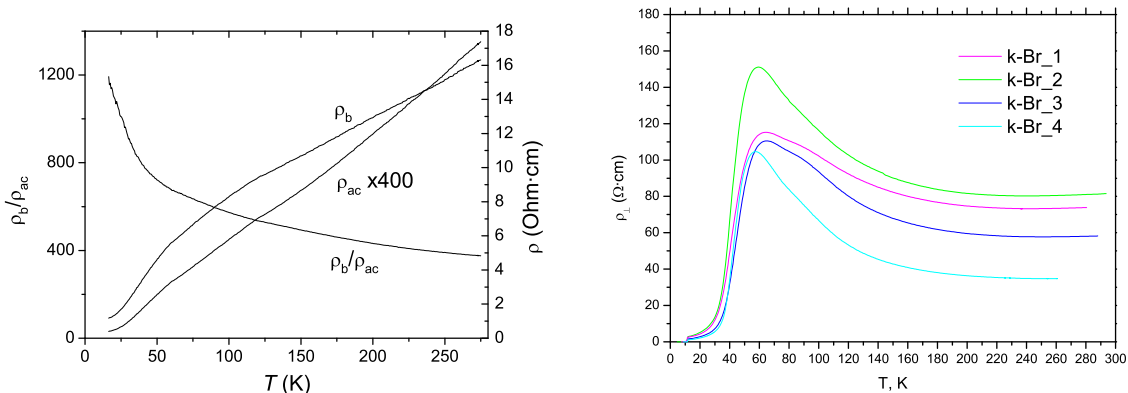


Рис. 5: Удельное сопротивление для металлического хода $\kappa-(BEDT-TTF)_2Cu(N(CN)_2)Cl$ (слева) и для нескольких образцов $\kappa-(BEDT-TTF)_2Cu(N(CN)_2)Br$ (справа).

го перехода создает давление (200 – 400) бар. При этом давлении диэлектрический образец становился металлом и испытывал сверхпроводящий переход при $T \simeq 12.7 K$ (см. рисунок 4 слева), а величина T_c металлического образца понижалась примерно на 0.5 K.

Интересной особенностью металлических образцов является то, что T_c оказывается разным в зависимости от направления тока (вдоль или поперек слоев). Как можно видеть на вставке к зависимости сопротивления от температуры на рисунке 4 справа, разница в T_c составляла примерно 0.6 K.

Для исследования влияния магнитного поля на T_c записывались зависимости $R(T)$ при разных фиксированных значениях поля. Эксперименты можно было проводить при четырех взаимных ориентациях магнитного поля и тока. Как поле, так и ток можно было направить перпендикулярно или параллельно слоям ET .

При пропускании тока вдоль слоев переход значительно размывался при обеих ориентациях поля (при полях $B = 4 - 8 T$ уже трудно было найти хоть какой-то излом в температурной зависимости сопротивления), то есть невозможно было определить температуру перехода.

Если ток пропускать поперек слоев, получается семейство кривых с довольно узким переходом, который сдвигается по температуре при увеличении B . Выше T_c в непосредственной близости от перехода на зависимости $R(T)$ (см. рисунки 6 и 7) можно видеть области с отрицательной производной. Может возникнуть впечатление, что это явление возникает из-за диэлектризации образца, однако, оно вызвано лишь перераспределением тока по образцу, поскольку ани-

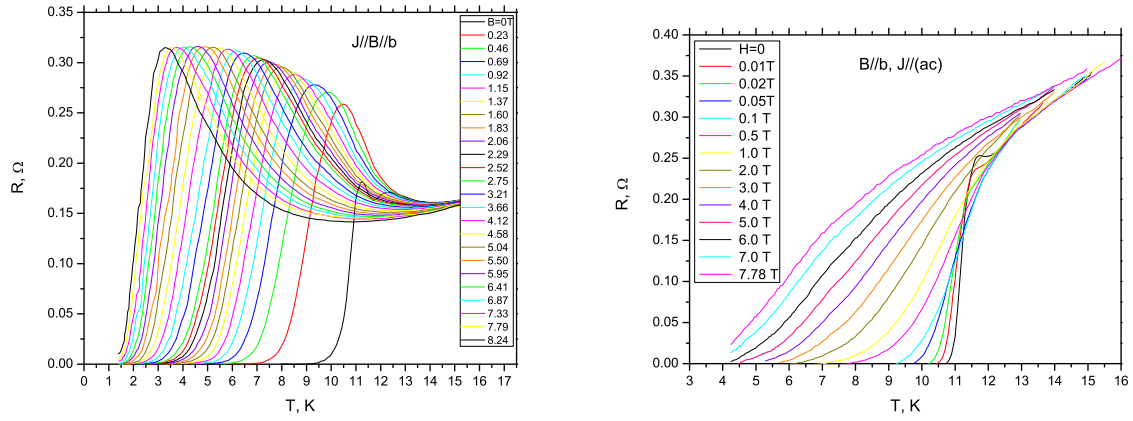


Рис. 6: Сверхпроводящий переход в кристаллах $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$ в магнитном поле перпендикулярном слоям.

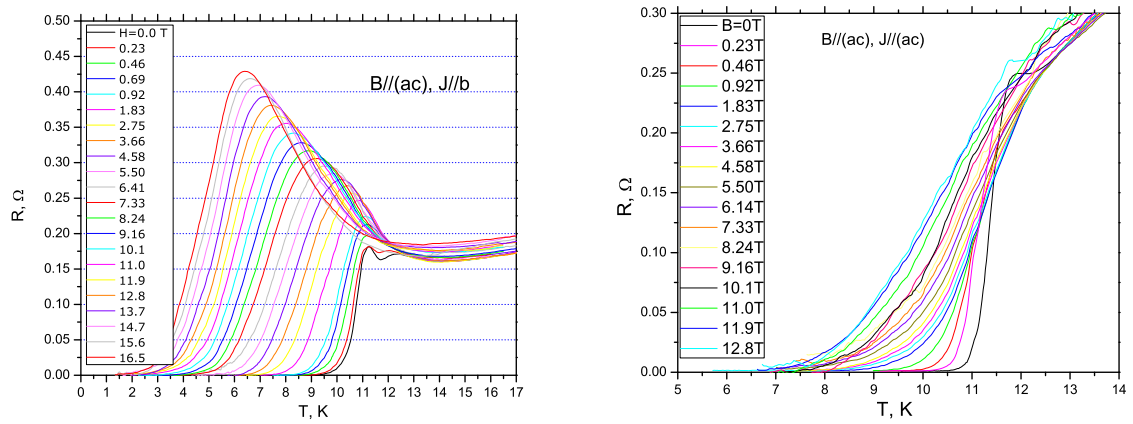


Рис. 7: Сверхпроводящий переход в кристаллах $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$ в магнитном поле, лежащем в плоскости слоев.

зотропия растет тем сильнее, чем ниже температура, как показано на рисунке 5. Если, используя метод Монтомгери, пересчитать полученные зависимости $R(T)$ в $\rho(T)$ вплоть до сверхпроводящего перехода, то становится видно, что удельные сопротивления на этих температурных интервалах не возрастают с понижением температуры (см. рисунок 8).

Было исследовано несколько образцов и все они дали сходные результаты, но температурные зависимости в поле B измерялись только на одном из них.

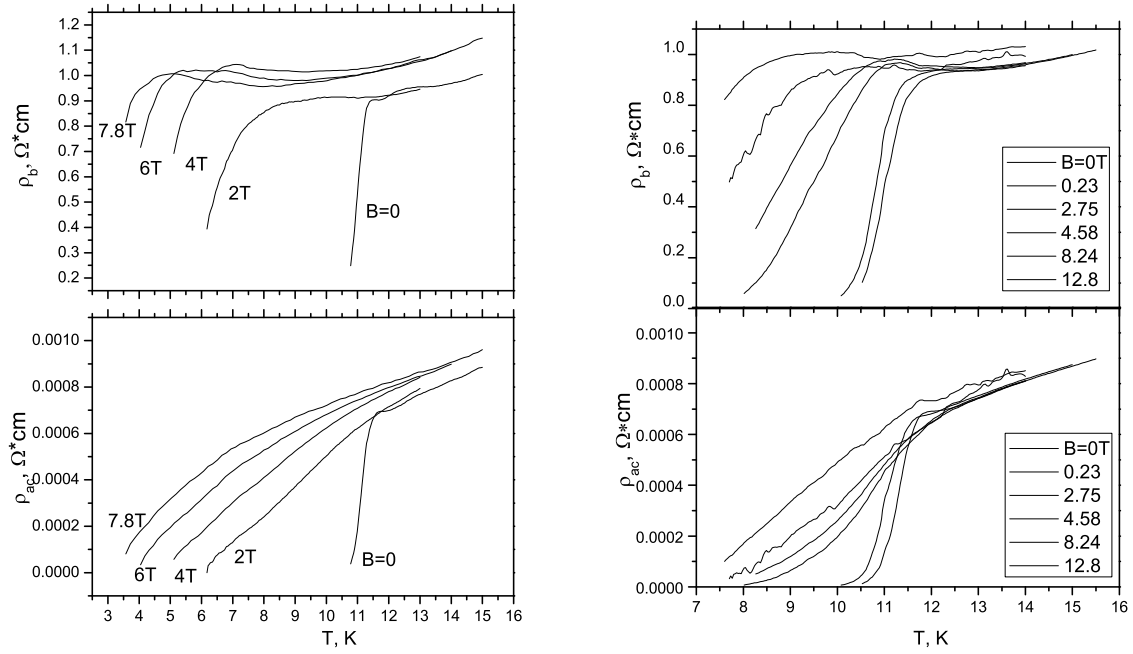


Рис. 8: Пересчитанные по методу Монгюмери удельные сопротивления. Сверхпроводящий переход в кристаллах $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$ в магнитном поле перпендикулярном слоям (слева) и параллельном слоям (справа).

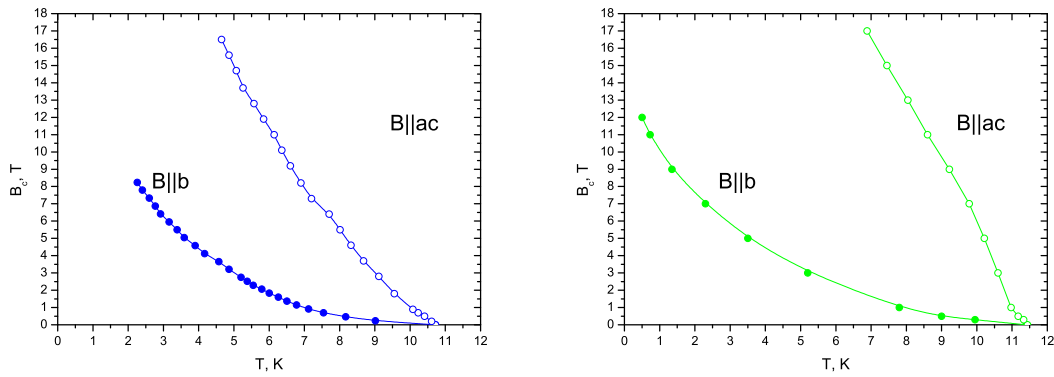


Рис. 9: Зависимости критического поля от температуры для образцов $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$ слева и $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Br}$ справа.

По этим зависимостям можно построить кривую $B_c(T)$.

Исследование металлического $\kappa - \text{Cl}$ были проведены нами впервые. Было интересно сравнить его транспортные свойства со свойствами хорошо изученного изоструктурного соединения $\kappa - \text{Br}$, поэтому аналогичные эксперименты были проведены на различных монокристаллах $\kappa - \text{Br}$. Поскольку образцы $\kappa - \text{Br}$ не являлись тонкими пластинами, а имели сопоставимые размеры по всем трем направлениям, то, как и в случае с диэлектрическим $\kappa - \text{Cl}$, мы могли измерить только поперечное удельное сопротивление. Как видно из рисунка 5, температурная зависимость удельного сопротивления $\kappa - \text{Br}$ не монотонна. При температуре $T \simeq 60 - 100 \text{ K}$ на ней имеется максимум. Для различных образцов он находится в разных местах. Зависимость $B_c(T)$ (см. рисунок 9), как и в случае $\kappa - \text{Cl}$, имеет положительную вторую производную.

Обсуждение

Рассмотрим температурную зависимость поперечного сопротивления металлического $\kappa - \text{Cl}$ в диапазоне $300 \text{ K} - T_c$ (рисунок 5). В районе 60 K плавное падение сопротивления переходит в более быстрый спад, что приводит к уменьшению сопротивления на порядок при изменении T от 60 K до 15 K . В этом же температурном интервале на зависимости анизотропии виден излом. Это свидетельствует о структурном или каком-либо другом переходе или о наличии нескольких типов проводимости; в этом случае при температуре порядка 60 K проводимость одного типа сменяется другим типом. Если обратить внимание на $\kappa - \text{Cl}$ под давлением, создаваемым PES, то можно заметить, что в области температур от 20 до 50 K сопротивление падает примерно на два порядка. Конечно, с понижением температуры давление нарастает, однако оно растет плавно. Аналогичный эффект наблюдается в кристаллах $\kappa - \text{Br}$. Все измеренные нами кристаллы $\kappa - \text{Br}$ имеют максимум по сопротивлению, однако, он наблюдается при разной температуре в области $40 - 100 \text{ K}$. Можно заметить, что этот максимум расщеплен. В литературе существует несколько возможных объяснений этого явления. Утверждается, что при этих температурах происходит структурный фазовый переход. Это подтверждается существованием аномалий в температурной зависимости коэффициента термического расширения $\Lambda = \partial \ln l(T) / \partial T$ в [8]. Эти особенности могут быть выражены сильнее или слабее на образцах разного качества [9], а также в зависимости от скорости охлаждения-нагрева образца и др. (см. например [10]). Поскольку кристаллы $\kappa - \text{Br}$ и $\kappa - \text{Cl}$ изоструктурные и имеют близкие параметры, то можно предположить, что эти особенности на температурных зависимостях сопротивления имеют общую природу.

Все изученные нами кристаллы переходят в сверхпроводящее состояние в довольно узком интервале температур $11.3 - 11.9 \text{ K}$. Интересная особенность для металлического $\kappa - \text{Cl}$ заключается в том, что T_c отличаются примерно на 0.6 K при разных направлениях протекания тока. Это явление, известное под названием переход Фриделя, впервые было обнаружено в работе [11], а теоретическое обоснование дано в работах [12]. Из этих работ следует, что такое явление может возникнуть из-за неоднородности распределения T_c от слоя к слою.

На измеренных нами образцах был проведен рентгено-структурный анализ. Для всех образцов были определены параметры ячейки, которые представлены в таблице. Видно, что ячейка металлического $\kappa - \text{Cl}$ ($\kappa - \text{Cl}_{\text{met}}$) меньше диэлектрического ($\kappa - \text{Cl}_{\text{diel}}$) по всем трем направлениям. Для диэлектрического $\kappa - \text{Cl}$ (а ранее только он был известен) в 1993 году была построена зависимость температуры сверхпроводящего перехода от давления [13]. Ес-

	κ -Br_1	κ -Br_2	κ -Br_3	κ -Br_4	κ -Br_5	κ -Br_lit	κ -Cl_diel	κ -Cl_met
$a, \text{Å}$	12.958(1)	12.936(2)	12.931(2)	12.935(3)	12.957(1)	12.942(3)	12.963(2)	12.929(1)
$b, \text{Å}$	29.978(3)	29.930(4)	29.964(3)	29.946(8)	29.985(3)	30.016(4)	29.897(4)	29.879(2)
$c, \text{Å}$	8.5386(8)	8.527(1)	8.5182(8)	8.529(2)	8.536(1)	8.539(3)	8.467(1)	8.457(1)
$V, \text{Å}^3$	3316.9(5)	3301.6(9)	3300.4(6)	3304(2)	3316.4(6)	3317(1)	3281.5(1.3)	3267.0(5)

Параметры элементарной ячейки для разных кристаллов.

ли увеличивать давление, то диэлектрический $\kappa - \text{Cl}$ становится металлом и демонстрирует сверхпроводящий переход. Оказалось, что зависимость $T_c(P)$ немонотонна: при увеличении P T_c сначала растет, достигая максимального значения 12.8 K при $P \sim 300$ бар, а при дальнейшем увеличении давления падает (см. рисунок 10). Если считать решетку металлических кристаллов просто поджатой решеткой диэлектрических кристаллов и учесть тот факт, что при приложении дополнительного давления от PES T_c в наших образцах падает, то получается, что металлические образцы $\kappa - \text{Cl}$ на этой диаграмме лежат на спаде, а эффективное давление оказывается равным $\approx 500 - 600$ бар. Давление же в капле PES можно оценить по температуре перехода в сверхпроводящее состояние у диэлектрического образца. Как видно из рисунка 10, $T_c \approx 12.7 \text{ K}$, что соответствует $\approx 200 - 400$ бар.

Может показаться, что объем ячейки является тем параметром, от которого зависит, будет кристалл сверхпроводящим или нет. Однако это не совсем так. Анализируя таблицу, в которой приведены данные для $\kappa - \text{Cl}$ и $\kappa - \text{Br}$ (все $\kappa - \text{Br}$ являются сверхпроводниками) видно, что объем элементарной ячейки диэлектрического $\kappa - \text{Cl}$ лежит между объемом металлического $\kappa - \text{Cl}$ и всех $\kappa - \text{Br}$. Единственный параметр из размеров ячейки, который больше у диэлектрика, чем у сверхпроводников, является размер вдоль оси c .

Почему можно сравнивать кристаллы $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{X}$ для разных $X = \text{Cl}, \text{Br}$? Дело в том, что они имеют одинаковое строение. Анионный слой, состоящий из

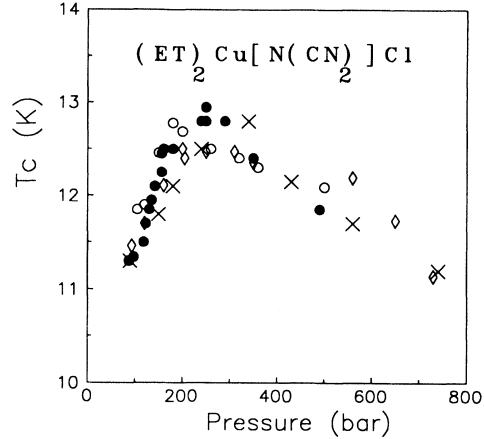


Рис. 10: Зависимость T_c от давления для $\kappa - \text{Cl}$, взято из работы [13].

$(Cu[N(CN)_2]X)^-$ заполняет свою верхнюю зону и таким образом не имеет свободных носителей, тогда как слои из молекул ET имеют одинаковую структуру. Замена Cl на Br изменяет параметры решетки, при этом и упаковка ET , и число носителей на ячейку, и структура кристалла сохраняются.

Зависимости критического поля от сопротивления снимались в режиме, когда ток тек вдоль поля. В этой геометрии отсутствуют силы, заставляющие двигаться вихри, что не приводит к диссипации энергии и к уширению перехода. Как видно из рисунков 6 и 7, переход смещается при увеличении величины магнитного поля, но существенного уширения перехода не происходит. Это позволяет утверждать, что в этих экспериментах измерялась истинная зависимость $B_c(T)$, а не линия необратимости. Магнитное поле, приложенное перпендикулярно слоям, разрушает сверхпроводимость сильнее, чем приложенное вдоль слоев. Мы не имеем возможности вращать образец внутри криостата, поэтому всегда существует малый угол наклона образца φ между вертикальной или горизонтальной плоскостью и плоскостью слоев ET . Так как добавка от синуса φ пропорциональна φ , а от косинуса $\varphi^2/2$, то этот наклон вносит малый вклад в зависимость $B_c(T)$ при $B \perp$ слоям, однако может заметно повлиять на $B_c(T)$, когда $B \parallel$ слоям. Поэтому мы ограничимся сравнением зависимостей $B_c(T)$ для разных образцов при $B \parallel \mathbf{b}$. На рисунке 11 построены зависимости критического поля для образцов $\kappa - Cl$ и $\kappa - Br$ в общей системе координат. Графики лежат очень близко друг к другу - в одной области полей и температур, имеют маленькую первую производную при $T = T_c$ в нулевом поле и положительную вторую производную. Подобное явление наблюдается в ВТСП и ряде других сверхпроводящих систем. Возможно, механизмы межэлектронного взаимодействия и причины того, что вторая производная положительна, в данных органических сверхпроводниках и в ВТСП одинаковые.

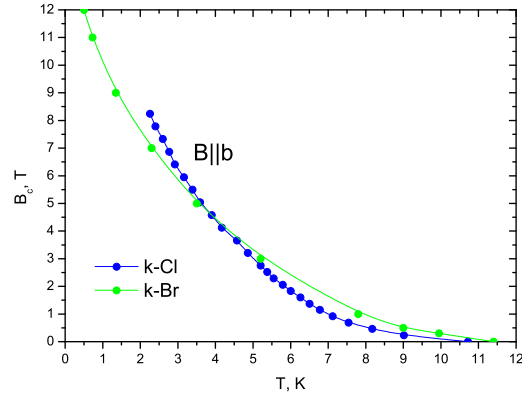


Рис. 11: Зависимости критического поля от температуры.

Заклучение

В работе выполнено исследование транспортных свойств новых органических металлических кристаллов $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$ и проведено их сравнение с транспортными свойствами изоструктурных кристаллов $\kappa - (\text{ET})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Br}$.

1. Отработана методика измерений продольной и поперечной компонент тензора проводимости на образцах органических кристаллов малых размеров. Написаны программы для проведения измерений и обработки результатов.

2. Проведены исследования анизотропии проводимости металлического $\kappa - \text{Cl}$ в области температур от 300 K до 12 K . Установлено, что при комнатной температуре величина $\rho_b/\rho_a \approx 400$ и при понижении температуры она монотонно возрастает, достигая ≈ 1200 при $T = 12\text{ K}$.

3. Изучены сверхпроводящие свойства металлического $\kappa - \text{Cl}$, обнаружены различия в T_c , измеренных при пропускании тока вдоль и поперек проводящих плоскостей.

4. Установлено, что на зависимости $R(T)$ в $\kappa - \text{Cl}$ имеется излом при $T \approx 60\text{ K}$, который, по-видимому, имеет ту же природу, что и наблюдавшийся ранее максимум на $R(T)$ в $\kappa - \text{Br}$.

5. Исследовано влияние магнитного поля на сверхпроводящий переход и построены зависимости $B_c(T)$ для образцов $\kappa - \text{Cl}$ и $\kappa - \text{Br}$, которые характеризуются положительной кривизной.

Большая часть результатов этих исследований была опубликована в [2, 14].

Исследования проводились в Лаборатории электронной кинетики Института физики твердого тела РАН, образцы были синтезированы в Институте проблем химической физики РАН в Черноголовке. Я выражаю особую благодарность моему научному руководителю, сотрудникам ЛЭК, своим соавторам статей из ИФТТ и ИПХФ, и всем тем, с кем мне довелось поработать.

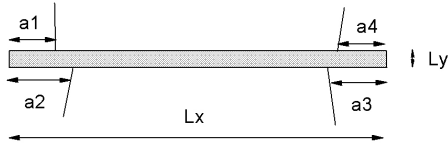
Литература

- [1] J.M. Williams, A.M. Kini, H.H. Wang, et al, Synth. Metals 41-43,1983 (1991).
- [2] V. N. Zverev, A. I. Manakov, S. S. Khasanov, R. P. Shibaeva, N. D. Kushch, A. V. Kazakova, L. I. Buravov, E. B. Yagubskii, E. Canadell, Phys. Rev. B **74**, 104504 (2006).
- [3] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, Organic Superconductors, 2nd ed.
- [4] R. P. Shibaeva, S. S. Khasanov, N. D. Kusch et al., in Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials, Conductors and Magnets.
- [5] J. E. Schriber, D. L. Overmyer, K. D. Carlson et al., Phys. Rev. B **44**, 4666 (1991);
F. Kagawa, T. Itou, K. Miyagawa, K. Kanoda, Phys. Rev. B **69**, 064511 (2003).
- [6] H.C. Montgomery, J. Appl.Phys. 1971, vol. 42, N 7, 2971;
Л.И. Буравов, Расчет анизотропии сопротивления с учетом концов образца с помощью конформного преобразования, Журнал технической физики, т. 59, в. 4, 1989.
- [7] Л.И. Буравов, М. Карцовник и др., ЖЭТФ, том 91, вып 6, стр. 2198, 1986;
F.L. Barkov, L.Ya. Vinnikov, M.V. Kartsovnik, N.D. Kushch, Vortex Lattice Anisotropy in the conducting plane of Organic Superconductors, Physica C 385, 568 (2003).
- [8] J. Muller, M. Lang, F. Steglich, J. A. Schlueter and A. M. Kini, T. Sasaki, Phys. Rev. B **65**, 144521 (2002).
- [9] Ch. Strack, J. Schreuer et. al., Phys. Rev. B **72**, 054511 (2005).
- [10] Kazushi KANODA, Journal of the Physical Society of Japan, Vol.75, No. 5, 2006, 051007;
Hideki SATO, Takahiko SASAKI and Naoki TOYOTA, Physica C, 185-189 (1991) 2679-2680.

- [11] В.Л. Арбузов, О.М. Бакунин, А.Э. Давлетшин и др., Письма в ЖЭТФ 48, 399 (1988).
- [12] 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).
- [13] Yu. V. Sushko, K. Andres, Phys.Rev. B **47**, 330 (1993), Superconducting Meissner effect under hydrostatic pressure in the ambient-pressure semiconductor $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$, where BEDT-TTF is bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene.
- [14] Э. Б. Ягубский, Н. Д. Куц, А. В. Казакова, Л. И. Буравов, В. Н. Зверев, А. И. Манаков, С. С. Хасанов, Р. П. Шибаета, Письма в ЖЭТФ, том 82, вып. 2, с. 99-102.

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 := 0.185 Ly := 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 = ■

i := 0..ii

Rx_i := a_{i,Nx} Ry_i := a_{i,Ny}

m := 1

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$xx := 1$$

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

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

anisotropy = σ_x / σ_y

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

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

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

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

$$b_{i,0} := a_{i, \text{Temp}} \quad b_{i,1} := \text{anisotropy}(x0_i) \quad b_{i,2} := \rho_x(x0_i, Rx_i) \quad b_{i,3} := \rho_y(x0_i, Ry_i)$$

$$b_{i,4} := a_{i, Nx} \quad b_{i,5} := a_{i, Ny}$$

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