

# Сверхпроводимость при нормальном давлении в кристаллах $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl

Э. Б. Ягубский, Н. Д. Куш, А. В. Казакова, Л. И. Бураков, В. Н. Зверев<sup>1)</sup>, А. И. Манаков<sup>+</sup>, С. С. Хасанов<sup>+</sup>,  
Р. П. Шибалева<sup>+</sup>

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>+</sup> Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 16 июня 2005 г.

Получены монокристаллы катион-радикальной соли  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl, которые имеют металлические свойства и переходят в сверхпроводящее состояние с  $T_c = 11.5$  К при нормальном давлении.

PACS: 61.10.Nz, 72.80.Le, 74.70.Kn

Изоструктурные катион-радикальные соли семейства  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X, где BEDT-TTF –  $\pi$ -органический донор бис(этилендитио)тетрагидрофульвален, X = Br, Cl, I, Br<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>, Br<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub>, были предметом многочисленных исследований в последние годы [1–14]. Они проявляют широкое разнообразие электронных свойств, несмотря на подобие их кристаллических структур. Это слоистые материалы, построенные из проводящих катион-радикальных слоев BEDT-TTF, чередующихся с диэлектрическими слоями однозарядных анионов {Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X}<sup>-</sup> (рис.1а). Анионный слой состоит из полимерных зигзагообразных цепочек, вытянутых вдоль направления **a** и включающих плоский трехкоординированный атом Cu<sup>1+</sup> с двумя мостиковыми дицианамидными группами [(NC)N(CN)]<sup>-</sup> и терминальным атомом галогена X. Катион-радикальный слой сформирован из пар молекул BEDT-TTF со средним зарядом +0.5 на молекулу, упакованных в кристалле перпендикулярно друг к другу (рис.1б). Перекрытие молекулярных орбиталей донорных молекул в слоях приводит к образованию широких энергетических зон для электронов в кристалле. Согласно теоретическим расчетам зонной структуры [1–3], эти материалы должны быть металлами. Было установлено, что катион-радикальные соли с X=Br, Br<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> и Br<sub>0.7</sub>Cl<sub>0.3</sub> являются органическими сверхпроводниками при нормальном давлении с  $T_c = 11.6$  К [2, 5], в то время как соли с X= Cl и Br<sub>0.9</sub>I<sub>0.1</sub> [4, 5] испытывают переход в сверхпроводящее состояние при давлении 0.3 кбар с  $T_c = 12.8$  и 3.5 К, соответственно, а соль с X = I переходит в сверхпроводящее

состояние при давлении 1.2 кбар с  $T_c \approx 8$  К [6,7]. При нормальном давлении катион-радикальная соль с X = Cl (обозначим ее как “ $\kappa$ -Cl” ) сохраняет полупроводниковые свойства до температуры ниже 100 К, в районе 40 К происходит переход в диэлектрическое состояние, который идентифицируется как антиферромагнитный переход, а ниже 22 К в этих кристаллах обнаружен слабый ферромагнетизм [4, 8, 9]. Когда давление варьируется выше нескольких сот бар, кристаллы  $\kappa$ -Cl соли имеют богатую фазовую диаграмму с парамагнитной диэлектрической, антиферромагнитной диэлектрической, металлической и сверхпроводящей фазами [8–12]. Кроме того, для этих кристаллов методами рентгеновской дифракции было установлено существование двух структурных фазовых переходов при высоком давлении и комнатной температуре: обратимый переход с понижением симметрии при давлении 8.8 кбар и второй переход – при 12 кбар, характеризующийся исчезновением брегговских рефлексов и, возможно, связанный с аморфизацией под давлением [13].

В настоящей работе показано, что ко всему разнообразию свойств Cl – катион радикальной соли добавляются новые интригующие свойства: получены монокристаллы этой соли (обозначим ее как “ $\kappa'$ -Cl”), которые в отличие от описанного моттовского диэлектрика  $\kappa$ -Cl имеют металлические свойства и переходят в сверхпроводящее состояние с  $T_c = 11.5$  К при нормальном давлении. Проведено рентгенструктурное исследование этих кристаллов и изучены их транспортные свойства.

Измерения электросопротивления проводились при переменном токе частоты 20 Гц по четырех-контактной схеме с использованием синхронного

<sup>1)</sup>e-mail: zverev@issp.ac.ru

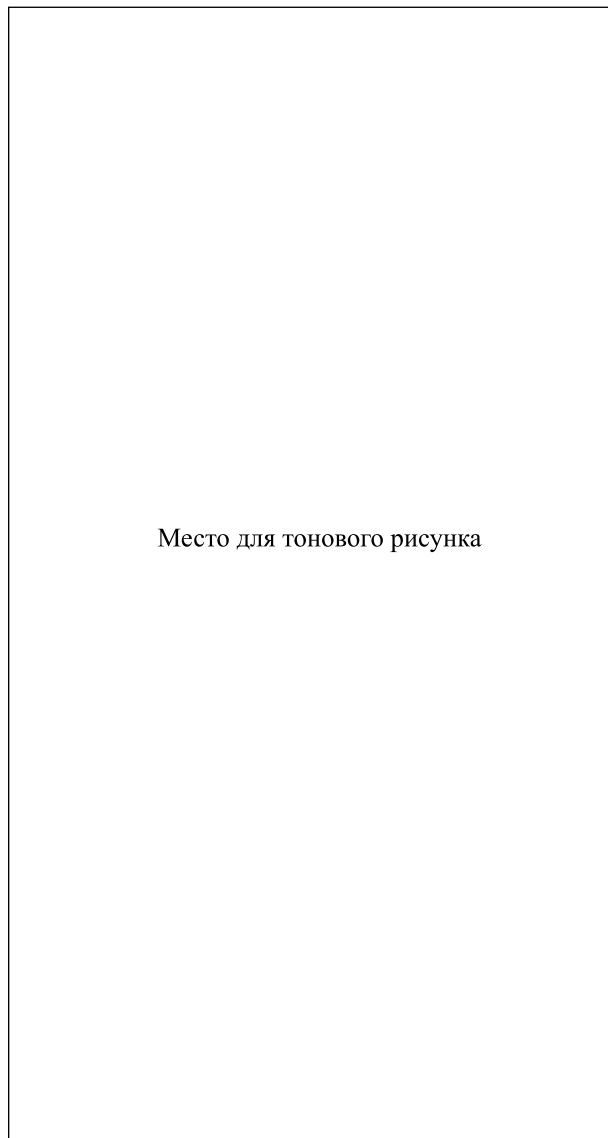


Рис.1. Структура кристаллов  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl: (а) – вид вдоль слоев, (b) – проводящий катион-радикальный слой

детектора. Образцы имели форму тонких пластинок с характерными размерами  $1 \times 0.3 \times 0.02$  мм, поверхность которых была ориентирована вдоль проводящих слоев (плоскость  $ac$ ). На каждой из двух противоположных поверхностей образца с помощью проводящей угольной пасты изготавливалось по паре контактов. Сопротивление образца измерялось при пропускании тока как вдоль ( $J \parallel (ac)$ ), так и поперек ( $J \parallel b$ ) проводящих слоев. Величина тока  $J$  через образец была фиксирована и не превышала 10 мкА. Для экспериментов в магнитном поле использовался сверхпроводящий соленоид, создающий поле до 17 Тл. В контрольных экспериментах исследовалась

также динамическая восприимчивость на частоте 100 кГц.

Анизотропия удельного сопротивления ( $\rho_b/\rho_{ac}$ ), вычисленная по модифицированному методу Монгомери [14], для разных образцов лежала в пределах 200–400 при  $T = 300$  К и монотонно возрастала при понижении температуры, достигая значений 1000–1400 при  $T \approx 15$  К. Температурная зависимость как для продольного, так и для поперечного сопротивлений имела положительную производную во всем диапазоне температур ниже 300 К. Небольшой участок с отрицательной производной возникал лишь при низкой температуре вблизи сверхпроводящего перехода и был ярче выражен на поперечном сопротивлении. Нами было исследовано несколько образцов, полученных в процессе одного синтеза. Результаты, полученные на разных образцах, были схожими. Ниже приведены результаты для одного из них.

На рис.2 представлена зависимость  $R(T)$  при пропускании тока вдоль проводящих слоев, а также тем-

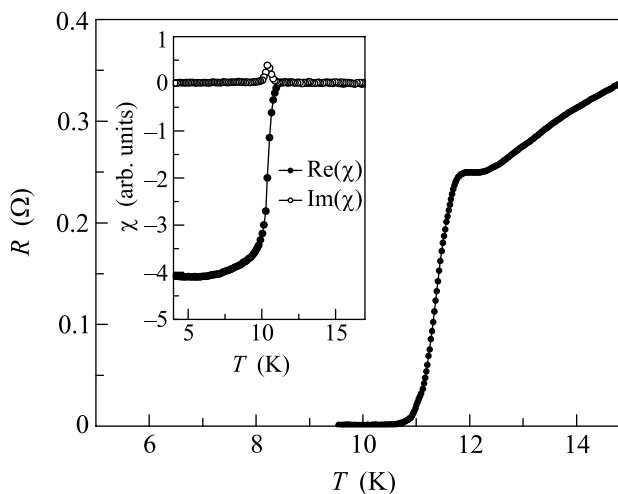


Рис.2. Сверхпроводящий переход на образце  $\kappa'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl, регистрируемый по температурным зависимостям сопротивления и динамической восприимчивости (на вставке)

пературная зависимость динамической восприимчивости при  $T < 15$  К. Как видно из рисунка, на зависимости  $R(T)$  наблюдается переход в сверхпроводящее состояние с критической температурой  $T_c = 11.5$  К, определенной по середине перехода. На том же образце переход по динамической восприимчивости начинается примерно при 11 К.

Наложение магнитного поля приводило к понижению  $T_c$ , при этом в геометрии  $J \parallel (ac)$  происходило значительное уширение сверхпроводящего перехода, в то время как при  $J \perp (ac)$  переход, практически не

уширяясь, смещался в область более низких температур. По этой причине представленные ниже зависимости  $H_{c2}(T)$  были построены при измерениях поперечного сопротивления, то есть для случая, когда ток пропускаться по нормали к проводящим слоям. Отсутствие заметного уширения в магнитном поле позволяет надеяться, что мы имеем дело с зависимостью  $H_{c2}(T)$ , а не с "линией необратимости". На рис.3 зависимость  $H_{c2}(T)$  представлена для двух ориентаций

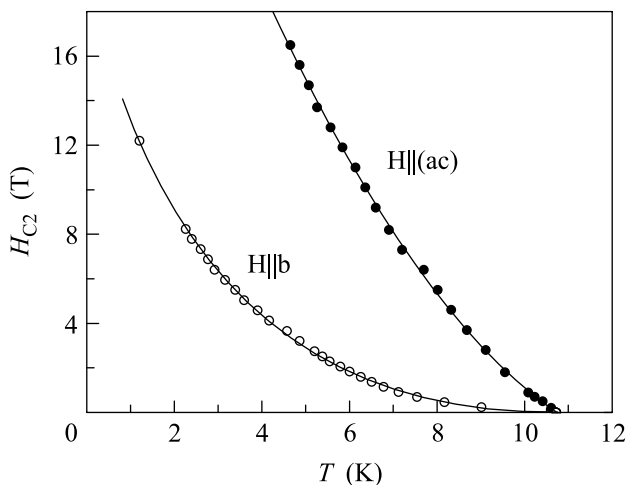


Рис.3. Зависимости  $H_{c2}(T)$  для ориентации магнитного поля в плоскости проводящих слоев и по нормали к ним

магнитного поля. Все точки, кроме одной, были получены из кривых  $R(T)$  при фиксированных значениях поля  $H$ . Последняя точка на нижней кривой получена из кривой  $R(H)$  при фиксированной температуре  $T = 1.2$  К. Обращает на себя внимание положительная кривизна зависимостей  $H_{c2}(T)$ , а также тот факт, что при  $H||b$  производная  $dH_{c2}/dT$  близка к нулю в точке  $T = T_c(0)$ . Для случая, когда магнитное поле лежит в плоскости (ac), эта производная конечна и равна  $dH_{c2}/dT|_{T_c(0)} = -1.36$  Тл/К.

Основные кристаллографические данные: кристаллы  $(C_{10}H_8S_8)_2Cu[N(CN)_2]Cl$  ромбические, пр. гр.  $Pnma$ ,  $a = 12.932(2)$  Å,  $b = 29.877(5)$  Å,  $c = 8.458(1)$  Å,  $V = 3267.8(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Экспериментальный материал 4567 независимых отражений с  $I \geq 2\sigma(I)$  был получен на дифрактометре Enraf-Nonius CAD4 (MoKa-излучение,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{max} = 50^\circ$ , размеры кристалла  $0.5 \times 0.2 \times 0.02$  мм, введена поправка на поглощение). Структура определена прямым методом и уточнена МНК в анизотропном приближении до  $R_1 = 0.056$ . Кристаллы органического металла  $\kappa'$ -Cl имеют почти ту же самую структуру, как и моттовский диэлектрик  $\kappa$ -Cl [4].

Предварительный анализ кристаллической структуры  $\kappa'$ -Cl при комнатной температуре показал следующие различия  $\kappa'$ -Cl и  $\kappa$ -Cl.

1. Установлено, что при комнатной температуре в кристаллах  $\kappa$ -Cl существует некоторый беспорядок в катион-радикальном слое, связанный с равновероятным присутствием двух конформаций (затененной и заторможенной) терминальных этиленовых групп молекулы BEDT-TTF. При низкой температуре происходит полное упорядочение этих групп, и молекула BEDT-TTF имеет только затененную конформацию [15]. В кристаллах  $\kappa'$ -Cl соотношение затененной и заторможенной конформаций равно 0.8:0.2, то есть порция затененного конформера, характерного для низкотемпературного состояния  $\kappa$ -Cl кристаллов, в случае  $\kappa'$ -Cl кристаллов больше даже при комнатной температуре.

2. Объем элементарной ячейки  $\kappa'$ -Cl кристаллов,  $V = 3267.8(9)$  Å<sup>3</sup>, меньше объема  $\kappa$ -Cl кристаллов,  $V = 3299(1)$  Å<sup>3</sup> [4], и даже меньше объема последних,  $V = 3285.2(8)$  Å<sup>3</sup>, при давлении 1.2 кбар [13]. Соответственно все межмолекулярные контакты S...S в проводящем слое короче, что приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, к увеличению ширины зоны проводимости. Этот эффект эквивалентен химическому сжатию.

3. При уточнении структуры была выявлена неполная заселенность позиции атома меди (дефицит  $\sim 5\%$ ) при полной заселенности позиций других атомов. Это косвенно может свидетельствовать о присутствии в анионном слое  $Cu^{2+}$  наряду с  $Cu^{1+}$ . И тогда можно предположить, что сверхпроводимость  $\kappa'$ -Cl кристаллов реализуется благодаря допированию носителей в моттовский диэлектрик  $\kappa$ -Cl. Аналогичная ситуация была установлена в случае катион-радикальной соли  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> [16].

В дальнейшем планируется проведение детальных синтетических, структурных и физических исследований с целью проследить связь структура-свойства и выяснить природу сверхпроводящего состояния в этих кристаллах.

Работа частично поддержана проектами Российского фонда фундаментальных исследований: # 03-02-16926, # 04-02-17358, # 05-02-16980, # RFBR-DFG 03-02-04023, а также программой П-28 Президиума РАН.

1. T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic Superconductors*, 2nd ed.; Springer Series in Solid State Science, Vol. 88; P. Fulde, Ed.; Springer: Berlin, 1998.
2. A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang et al., *Inorg. Chem.* **29**, 2555 (1990).

3. H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser et al., *Synth. Metals* **41-43**, 1983 (1991).
4. J. M. Williams, A. M. Kini, H.H. Wang et al., *Inorg. Chem.* **29**, 3272 (1990).
5. R. P. Shibaeva, S. S. Khasanov, N. D. Kushch et al., in *Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials, Conductors and Magnets*, Eds. J. Veciana, C. Rovira, and D. B. Amabilino, NATO ASI Series C518, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999, p. 409.
6. N. D. Kushch, M. A. Tanatar, E. B. Yagubskii, and T. Ishiguro, *JETP Lett.* **73**, 429 (2001).
7. M. A. Tanatar, T. Ishiguro, S. Kagoshima et al., *Phys. Rev. B* **65**, 064516 (2002).
8. J. E. Schirber, D. L. Overmyer, K. D. Carlson et al., *Phys. Rev.* **B44**, 4666 (1991).
9. U. Welp, S. Fleshler, W. K. Kwok et al., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 840 (1992).
10. H. Ito, T. Ishiguro, M. Kubota, and G. Saito, *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 2987 (1996).
11. P. Limelette, P. Wzietek, S. Florens et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 016401 (2003).
12. F. Kagawa, T. Itou, K. Miyagawa, and K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **69**, 064511 (2004).
13. A. J. Schultz, U. Geiser, H. H. Wang et al., *Physica* **208**, 277 (1993).
14. Л. И. Буравов, *ЖТФ* **59**(4), 138 (1989).
15. U. Geiser, A. J. Schultz, H. H. Wang et al., *Physica C* **174**, 475 (1991).
16. T. Komatsu, N. Matsukawa, T. Inoue, and G. Saito, *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 1340 (1996).