

Поверхностный импеданс кристаллов k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br

*H. B. Перунов⁺**, *A. Ф. Шевчун⁺*, *Н. Д. Кущ[×]*, *M. P. Трунин[○]*

⁺Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^{*}Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 02139 Massachusetts, USA

[×]Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия

[○]Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

Поступила в редакцию 22 мая 2012 г.

После переработки 5 июля 2012 г.

Прецизионные измерения в интервале температур $0.5 < T < 100$ К действительной и мнимой частей микроволнового поверхностного импеданса $Z_{ac}(T) = R_{ac}(T) + iX_{ac}(T)$ проводящих *ac*-слоев кристаллов k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br демонстрируют ряд особенностей: (i) в сверхпроводящем состоянии при $T \ll T_c \approx 11.5$ К близкий к линейному температурный ход глубины проникновения поля $\Delta\lambda_{ac}(T) \propto \Delta X_{ac}(T)$; (ii) в нормальном состоянии совпадение кривых $R_{ac}(T) = X_{ac}(T)$ при $T_c < T < 40$ К; (iii) при $T > 40$ К возрастание величины $X_{ac}(T)$ по сравнению с $R_{ac}(T)$; (iv) при $T > 40$ К немонотонный ход $R_{ac}(T)$ в тонких кристаллах. Эти особенности импеданса $Z_{ac}(T)$ с увеличением Т интерпретируются в терминах: (i) *d*-типа симметрии сверхпроводящего параметра порядка; (ii) нормального скин-эффекта; (iii) проявлений антиферромагнитных флуктуаций; (iv) размерного эффекта. Определены значения электродинамических параметров k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br.

Вопрос о типе сверхпроводящего взаимодействия, симметрии параметра порядка и особенностях нормального состояния органических сверхпроводников до сих пор является предметом широких дискуссий.

Слоистые кристаллы k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br (k -Br) имеют орторомбическую симметрию и построены из проводящих катион-радикальных *ac*-слоев BEDT-TTF, чередующихся с диэлектрическими слоями однозарядных анионов (Cu[N(CN)₂]Br) [1, 2]. В элементарной ячейке k -Br содержится четыре пары (димера) донорных BEDT-TTF молекул (по два димера в проводящем слое). Каждый димер дает один электрон проводимости. Двумерная ферми-поверхность k -Br состоит из закрытых квазидвумерных дырочных орбит (α -pockets), расположенных на двух k_a -ребрах зоны Бриллюэна, и пересекающих эти ребра открытых в k_c -направлении электронных листов [2, 3]. Простейшие оценки дают значения плотности носителей $n \approx 10^{21}$ см⁻³ и энергии Ферми $E_F \sim 1000$ К.

Сверхпроводящие кристаллы k -Br имеют максимальную из всех известных органических ион-радикальных солей критическую температуру сверхпроводящего перехода ($T_c \approx 11.5$ К) при нормальном давлении и являются сильно анизотропными: отношение удельных сопротивлений поперек (ρ_b) и вдоль (ρ_{ac}) *ac*-слоев достигает 10^4 – 10^5 при гелиевых температурах [4]. Поэтому при определении $\rho_{ac}(T)$ на постоянном токе даже незначительная разориентация контактов относительно осей кристалла всегда

приводит к “подмешиванию” в измеряемый сигнал составляющей, пропорциональной $\rho_b(T)$. Поскольку в k -Br $\rho_b(T) \gg \rho_{ac}(T)$, при данной температуре получаемая на постоянном токе величина ρ_{ac} превосходит истинное значение ρ_{ac} , а температурная зависимость $\rho_{ac}(T)$ отражает основные закономерности $\Delta R_b(T)$. Бесконтактные микроволновые измерения анизотропных слоистых высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) [5] обеспечивают протекание высокочастотных токов строго в проводящих плоскостях. При этом неидеальности поверхности и формы кристалла не вносят искажений в измеряемые величины. Существенно также, что микроволновый отклик характеризует не только нормальное, но и сверхпроводящее состояние исследуемого материала.

Мы представляем первые прецизионные измерения компонент поверхностного импеданса в *ac*-плоскостях сверхпроводящих кристаллов k -Br в интервале температур $0.5 < T < 100$ К в миллиметровом диапазоне длин волн. В работе исследовались два образца, выращенные методом электрохимического окисления [6]. Они имели форму приблизительно прямоугольных тонких пластинок с размерами $a \times c \times b \approx 0.5 \times 0.5 \times 0.1$ мм³ и $0.55 \times 0.25 \times 0.03$ мм³. Поверхностный импеданс $Z(T) = R(T) + iX(T)$ измерялся методом *hot finger* на частоте $f = 28.2$ ГГц [7]. Образцы поочередно устанавливались на торец сапфирового стержня так, чтобы ось b кристалла была направлена вдоль микроволнового магнитного по-

ля. При этом высокочастотные токи текли в *ac*-плоскостях кристалла, как это показано на вставке к рис. 1б.

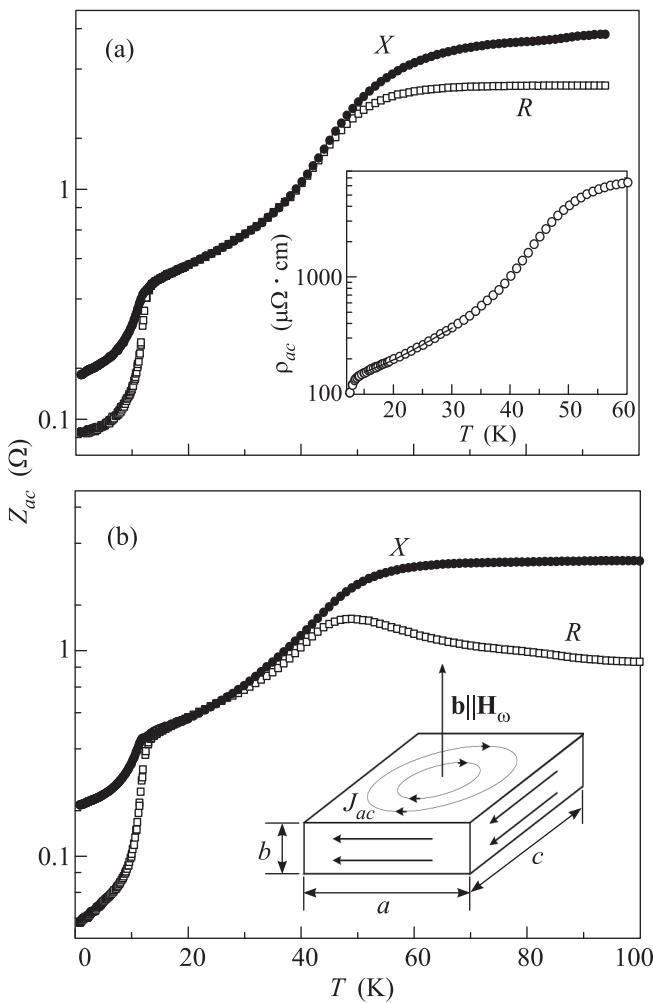


Рис. 1. Температурные зависимости поверхностного импеданса $Z = R + iX$ в проводящих *ac*-плоскостях кристаллов 1 (а) и 2 (б). На вставках: (а) – зависимость $\rho_{ac}(T) = 2R^2(T)/\omega\mu_0$ в образце 1; (б) – ориентация кристаллов относительно микроволнового магнитного поля в резонаторе

На рис. 1 представлены температурные зависимости поверхностного импеданса кристаллов 1 и 2. Для обоих образцов критическая температура сверхпроводящего перехода, определенная по началу резкого уменьшения $X(T)$, приблизительно одинакова ($T_c \approx 11.5$ К). Найденная из измерений динамической восприимчивости на частоте 100 кГц характерная ширина сверхпроводящего перехода образцов составляет около 0.2 К.

При $T > T_c$ имеется лишь небольшой интервал температур ($15 \leq T \leq 45$ К для образца 1 на рис. 1а и $15 \leq T \leq 30$ К для образца 2 на рис. 1б), где кривые поверхностного сопротивления $R(T)$ и реактан-

$X(T)$ могут быть совмещены, $R(T) = X(T)$, что соответствует условию нормального скин-эффекта. Найденная из формулы $\rho_{ac}(T) = 2R^2(T)/\omega\mu_0$ температурная зависимость удельного сопротивления в *ac*-плоскости образца 1 показана на вставке к рис. 1а. В интервале $15 \leq T \leq 30$ К она имеет вид $\rho_{ac}(T) \approx A + BT^3$, соответствующий закону Блоха–Грюнайзена с температурой Дебая $T_D \sim 150$ К. Сопротивление $\rho_{ac}(15$ К) ≈ 150 мкОм·см значительно превышает характерную для нормальных металлов величину, а при $T \approx 40$ К достигает предельного значения Иоффе–Регеля (~ 1 мОм) [8], стремясь к насыщению с увеличением температуры. Действительно, определив из наших измерений импеданса время рассеяния, $\tau(T_c) \approx 5 \cdot 10^{-13}$ с [9], и воспользовавшись оценкой фермиевской скорости $v_F \approx 6 \cdot 10^6$ см/с в *k*-Br из [3], находим, что при $T \approx 50$ К длина свободного пробега $l_{ac} \approx 1$ нм сравнивается с размером элементарной ячейки в *ac*-плоскости.

Величина $\rho_{ac}(T_c)$ в наших кристаллах на порядок меньше значений $\rho_{ac}(T_c)$, найденных из измерений *k*-Br на постоянном токе [10]. Кроме того, в области нормального скин-эффекта на рис. 1а $\Delta\rho_{ac}(T) \propto T^3$, в то время как в [10] $\Delta\rho_{ac}(T) \propto T^2$ (квадратичная зависимость от температуры характерна для роста удельного сопротивления $\Delta\rho_b(T) \propto T^2$ при $T_c < T < 40$ К). Эти отличия обусловлены вкладом поперечной компоненты $\rho_b(T)$ сопротивления в измерения $\rho_{ac}(T)$ на постоянном токе.

В соответствии с фазовой диаграммой состояние *k*-Br при $T > 40$ К называют *bad metal* [11]. В этом состоянии не только происходит насыщение сопротивления $\rho_{ac}(T)$, но и отчетливо наблюдаются температурные аномалии магнитной восприимчивости [12], скоростей распространения ультразвука [13] и релаксации ядерных спинов [14]. Все они трактуются в терминах перехода от фермийидкостного поведения при низких температурах к режиму антиферромагнитных флуктуаций [11]. В наших измерениях явно нетипичным для “плохих” металлов является значительное превышение величины $X(T)$ над $R(T)$ при $T > 40$ К в обоих образцах (рис. 1). Хорошо известно, например, что в нормальном состоянии ВТСП измеряемый реактанс $X(T)$ проводящих слоев немного меньше их поверхностного сопротивления $R(T)$. Однако учет положительного теплового расширения кристаллов приводит к увеличению $X(T)$ до уровня $R(T)$ [5]. В результате при $T > 100$ К в ВТСП реализуется нормальный скин-эффект: $X(T) = R(T)$. Особенности теплового расширения *k*-Br [15] практически не влияют на измеряемые кривые $X(T)$ при $T > 40$ К. Однако вклад магнитной природы в $X(T)$ может давать отличная от нуля мнимая компонента μ'' динамической маг-

магнитной проницаемости $\mu = 1 + i\mu''$ [16], отвечающая за поглощение энергии магнитной системой. Учет зависимости $\mu''(T)$ при нахождении действительной и мнимой частей импеданса в локальном приближении $Z = R + iX = (i\mu_0\mu\omega/\sigma)^{1/2}$ может привести к наблюдаемому на рис. 1 росту $X(T) > R(T)$.

Еще одной особенностью температурных зависимостей импеданса на рис. 1 является различное поведение кривых $R(T)$ при $T > 40$ К в образцах 1 и 2: с ростом температуры во втором образце $R(T)$ достигает максимума при $T \approx 50$ К и затем уменьшается. Такое поведение вызвано проявлением размерного эффекта в образце 2, толщина $d \approx 30$ мкм которого сравнивается с глубиной $\delta(T)$ проникновения поля в образец. При $T \approx T_c$ глубина скин-слоя $\delta = (2\rho/\omega\mu_0)^{1/2} \approx 10$ мкм. Как видно из вставки к рис. 2б, при температурах около 50 К отношение

$d/\delta(50 \text{ K}) \approx 1$. Поэтому измеренные в образце 2 величины $R(T)$ и $X(T)$ следует трактовать как компоненты эффективного (включающего размерные особенности) импеданса $Z_{\text{eff}}(T)$, которые в предельном случае $\delta \ll d$ должны совпадать с определением поверхности импеданса $Z(T)$ полубесконечной пластины.

Расчеты показывают, что компоненты $Z(T)$ и $Z_{\text{eff}}(T)$ в образце 1 ($d/\delta(T) \gg 1$) хорошо совпадают во всем температурном интервале (рис. 2а). Следовательно, измеренные в первом образце зависимости $R(T)$ и $X(T)$ можно считать истинными (“полубесконечными”) компонентами поверхности импеданса в *ac*-плоскостях объемного кристалла k -Br. На рис. 2б приведены результаты расчета эффективных компонент импеданса в образце 2 (сплошная и штриховая кривые). При расчете в качестве истинных значений $R(T)$ и $X(T)$ использовались данные для образца 1. Видно, что для образца 2 рассчитанные кривые совпадают с измеренными при $T < 40$ К в области нормального скин-эффекта и качественно передают поведение при $40 < T < 100$ К в области, где проявление размерного эффекта в образце 2 становится существенным.

Измерения реактанса $X(T)$ при $T < T_c$ позволяют определить зависимости глубины проникновения поля в проводящие слои сверхпроводников 1 и 2 от температуры: $\lambda(T) = X(T)/\omega\mu_0$ (рис. 3). Кристаллы k -Br, в которых длина когерентности в *ac*-плоскостях $\xi_0 \approx 4$ нм [17], относятся к чистым ($l(T_c) > \xi_0$) лондоновским ($\lambda > \xi_0$) сверхпроводникам. Поэтому приведенные на рис. 3 величины $\lambda_{ac}(T)$ соответствуют лондоновской глубине $\lambda_L(T)$.

Измеренные при минимальной температуре значения $\lambda_{ac}(0.6 \text{ K}) \approx \lambda_L(0) \approx 0.7$ мкм в образцах 1 и 2 отличаются менее чем на 20%. Кривые $\lambda_{ac}(T)$ на рис. 3 имеют явно не экспоненциальный вид. Следовательно, кристаллы k -Br не являются обычными БКШ-сверхпроводниками с изотропной *s*-типа симметрией параметра порядка. Зависимость $\lambda_{ac}(T)$ для образца 1 хорошо укладывается на линейную зависимость $\lambda_L(T) = \lambda_L(0) + \alpha T = 0.67 + 0.024T$ [мкм] при $T < T_c/2$ (рис. 3а), тогда как линейная зависимость для образца 2 прослеживается в интервале $2.5 < T < 6$ К, но при $T < 2.5$ К переходит в квадратичную. В работе [18] было показано, что такое поведение присуще сверхпроводникам с *d*-типов симметрии параметра порядка, в которых переход от линейной к квадратичной зависимости глубины проникновения от температуры ($T < T^* < T_c$) происходит из-за резонансного рассеяния на примесях в области низких температур и описывается интерполяционной формулой $\lambda(T) - \lambda(0) = bT^2/(T + T^*)$. Параметры, лучше всего подходящие для аппроксимации данных

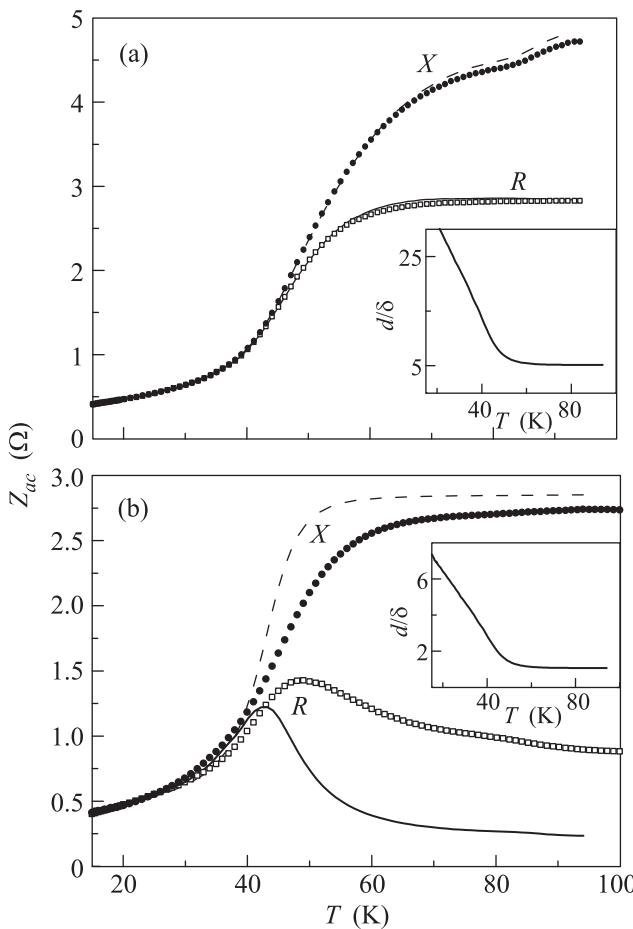


Рис. 2. Сравнение рассчитанных с учетом размерного эффекта (кривые) и измеренных (точки) температурных зависимостей компонент поверхности импеданса кристаллов 1 (а) и 2 (б). На вставках показаны температурные зависимости отношения толщины образца d к глубине скин-слоя $\delta(T)$

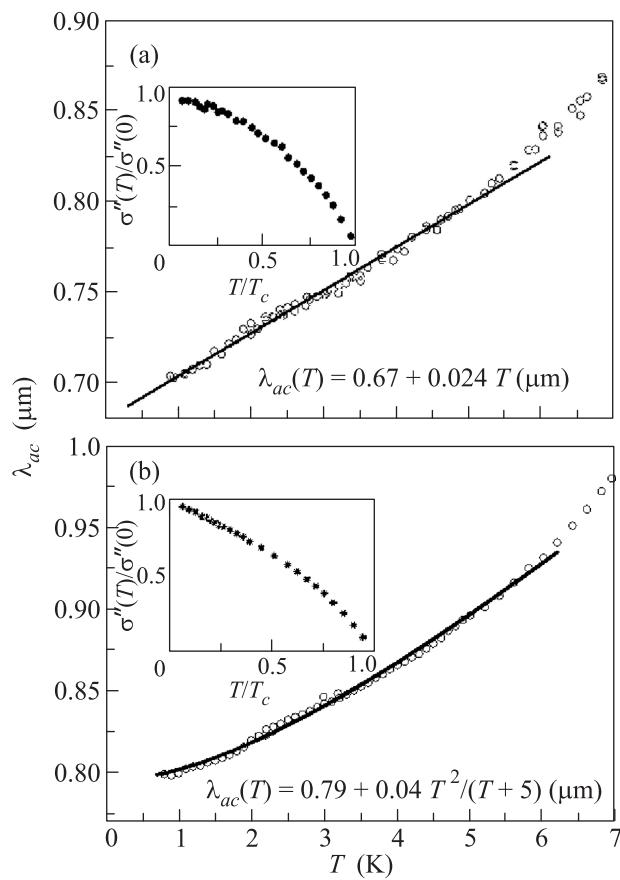


Рис. 3. Измеренные температурные зависимости глубин проникновения поля (светлые кружки) и мнимых частей проводимости (черные кружки на вставках) в образцах 1 (а) и 2 (б). Сплошные линии и формулы в нижних частях рисунка – результаты “подгонки” методом наименьших квадратов экспериментальных данных $\lambda_{ac}(T)$ в интервале $0.5 \leq T \leq 6$ К к зависимостям $\lambda_{ac}(T) = \lambda_{ac}(0) + bT^2/(T + T^*)$ [18]

этой формулой, указаны на рис. 3 ($T^* \ll 0.5$ К в образце 1). Вид температурных зависимостей мнимых частей проводимости $\sigma''(T)/\sigma''(0) = \lambda^2(0)/\lambda^2(T)$ на вставках к рис. 3 близок к наблюдаемым в кристаллах ВТСП [12]. Это также указывает на нетривиальную симметрию сверхпроводящего параметра порядка в k -Br. Похожие результаты измерений $\Delta\lambda_{ac}(T)$ и выводы о природе сверхпроводящего состояния в k -Br содержались в ранних работах [19, 20].

Таким образом, микроволновые измерения компонент поверхностного импеданса в *ac*-плоскостях кристаллов k -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br с $T_c \approx \approx 11.5$ К демонстрируют ряд особенностей в сверхпроводящем и нормальному состояниях этих кристаллов. Измерения при $T \ll T_c$ указывают на *d*-симметрию сверхпроводящего параметра порядка. В интервале $T_c < T < 40$ К кривые $R(T)$ и $X(T)$ совпадают (нормальный скин-эффект) и температурная

зависимость удельного сопротивления $\Delta\rho_{ac}(T) \propto T^3$. При $T > 40$ К сопротивление стремится к насыщению (предел Иоффе–Регеля), а величина $X(T)$ становится больше $R(T)$ за счет дополнительного вклада антиферромагнитных спиновых флуктуаций. Определены значения $\lambda_L(0) \approx 0.7$ мкм, $l(T_c) \approx 30$ нм, $\delta(T_c) \approx 10$ мкм.

Авторы благодарны В.Н. Звереву, М.В. Карцовнику, Р.П. Шибаевой и Э.Б. Ягубскому за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 11-02-12071-офи-м и 12-02-01009-а), ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (ГК-0911) и программ фундаментальных исследований РАН.

1. A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, et al., *Inorg. Chem.* **29**, 2555 (1990).
2. T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic Superconductors*, 2nd ed.; Springer Series in Solid State Science, v. 88 (ed by P. Fulde), Springer, Berlin, 1998.
3. H. Weiss, M. V. Kartsovnik, W. Biberacher et al., *Phys. Rev. B* **59**, 12370 (1999).
4. J. Singleton and Ch. Mielke, *Contemp. Phys.* **43**, 63 (2002).
5. M. P. Трунин, УФН **168**, 931 (1998); **175**, 1017 (2005).
6. L. I. Buravov, N. D. Kushch, V. A. Merzhanov et al., *J. Phys. I France* **2**, 1257 (1992).
7. А. Ф. Шевчун, М. Р. Трунин, ПТЭ **5**, 82 (2006).
8. O. Gunnarsson, M. Cakandra, and J. E. Han, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1085 (2003).
9. M. R. Trunin, Yu. A. Nefyodov, and H. J. Fink, ЖЭТФ **118**, 923 (2000).
10. S. Yasin, M. Dumm, B. Salameh et al., *Eur. Phys. J. B* **79**, 383 (2011).
11. M. Dressel, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 293201 (2011).
12. T. Sasaki, N. Yoneyama, A. Matsuyama et al., *Phys. Rev. B* **65**, 060505 (2005).
13. K. Frikach, M. Poirier, M. Castonguay, and K. D. Truong, *Phys. Rev. B* **61**, R6491 (2000).
14. A. Kawamoto, M. Miyagawa, N. Nakazawa et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3455 (1995).
15. J. Muller, M. Lang, F. Steglich et al., *Phys. Rev. B* **65**, 144521 (2002).
16. D. P. Choudhury, H. Srikanth, S. Sridhar, and P. S. Canfield, *Phys. Rev. B* **58**, 14490 (1998).
17. W. K. Kwok, U. Welp, K. D. Karrlson et al., *Phys. Rev. B* **42**, 8686 (1990).
18. P. J. Hirschfeld and N. Goldenfeld, *Phys. Rev. B* **48**, 4219 (1993).
19. A. T. Carrington, I. J. Bonalde, R. Prozorov et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4172 (1999).
20. M. Pinteric, S. Tomic, M. Prester et al., *Phys. Rev. B* **66**, 174521 (2002).