

УДК 538.915

## ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ СИЛЬНОКОРРЕЛИРОВАННОГО НЕСОРАЗМЕРНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СВЕРХПРОВОДНИКА $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Hg<sub>2.89</sub>Br<sub>8</sub>

© 2021 г. А. Ф. Шевчун<sup>а</sup>, \*, А. А. Бардин<sup>б</sup>, \*\*, А. И. Котов<sup>с</sup>, Д. В. Шовкун<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт Физики Твердого Тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>б</sup>Институт Проблем Технологии Микроэлектроники РАН, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>с</sup>Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: shevchun@issp.ac.ru

\*\*e-mail: dr.abardin@gmail.com

Поступила в редакцию 26.04.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Представлены результаты измерений динамической магнитной восприимчивости и поверхностного импеданса слоистого органического сверхпроводника  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Hg<sub>2.89</sub>Br<sub>8</sub> ( $\kappa$ -HgBr). В этом материале сильные электронные корреляции сосуществуют со слабым допированием, связанным с несоизмерностью решетки. Монокристаллы  $\kappa$ -HgBr были выращены методом контролируемого тока. Сверхпроводящие свойства монокристаллов исследовали методами измерения температурных зависимостей сопротивления поперек проводящих слоев, измерения динамической магнитной восприимчивости и поверхностного импеданса в проводящих плоскостях. Результаты измерений сопротивления и динамической магнитной восприимчивости на частоте 100 кГц показали наличие сверхпроводящего состояния при температурах ниже  $T_c = 3.1$  К. Результаты измерения температурной зависимости поверхностного импеданса  $Z(T) = R(T) + iX(T)$  нескольких образцов на частоте 28 ГГц в температурном интервале 0.5–50 К оказались нестандартными. У исследованных образцов при  $T < 3$  К не наблюдалось резкое изменение  $Z(T)$ , а для ряда образцов при низкой температуре имеет место слабое возрастание поверхностного сопротивления.

**Ключевые слова:** органические сверхпроводники, сильнокоррелированные системы, температурная зависимость, сопротивление, динамическая магнитная восприимчивость, микроволны, метод *hot-finger*, поверхностный импеданс, остаточное поверхностное сопротивление, поверхностные состояния.

**DOI:** 10.31857/S1028096021120219

### ВВЕДЕНИЕ

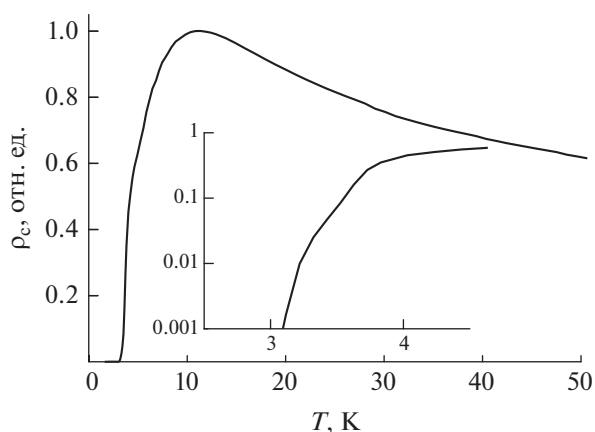
Органические катион-радикальные квазидвумерные проводящие соли на основе BEDT-TTF обладают целым рядом особенностей [1–9], которые делают их привлекательными объектами как для физиков, исследующих сильнокоррелированные системы, так как для химиков, поскольку позволяют направленно применять принципы блочного конструирования и кристаллохимической инженерии. По ряду признаков органические сверхпроводники родственны высокотемпературным сверхпроводникам (ВТСП) как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях [10, 11].

Катион-радикальную соль  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Hg<sub>2.89</sub>Br<sub>8</sub> можно выделить отдельно среди остальных солей органического донора BEDT-TTF, поскольку при атмосферном давлении она является единствен-

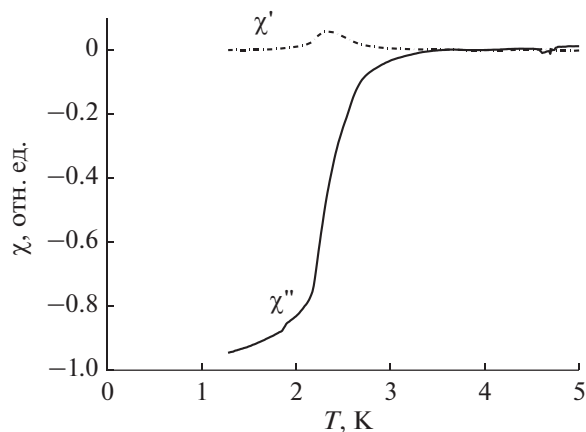
ным известным допированным сверхпроводником в данном классе соединений, что роднит ее с ВТСП.

Основой успешной стратегии синтеза сверхпроводящей фазы  $\kappa$ -HgBr является применение метода контролируемого тока вместо обычно используемого метода постоянного тока.

В настоящей работе обсуждаются результаты измерений сопротивления, динамической магнитной восприимчивости и поверхностного импеданса монокристаллов  $\kappa$ -HgBr, в которых сильные электронные корреляции сосуществуют со слабым допированием, связанным с несоизмерностью решетки, что указывает на глубокую физику процесса электронного транспорта, требующую детального изучения.



**Рис. 1.** Температурная зависимость поперечного сопротивления  $\rho_c(T)$ . На вставке – изображение сверхпроводящего перехода в логарифмическом масштабе оси сопротивления.



**Рис. 2.** Температурная зависимость обеих компонент динамической магнитной восприимчивости.

### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СОПРОТИВЛЕНИЯ

Транспортные свойства соединения  $\kappa$ -HgVg мы исследовали тремя методами: были проведены измерения температурных зависимостей сопротивления поперек проводящих слоев, а также измерения динамической магнитной восприимчивости и поверхностного импеданса в проводящих плоскостях.

Измерения сопротивления выполняли в температурном интервале  $0.5 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ . Образцы имели форму тонкой пластинки с характерными размерами  $a \times b \times c \approx 0.5 \times 0.5 \times 0.1 \text{ мм}$ . Электрическая проводимость в этих соединениях является анизотропной: высокопроводящими являются  $ab$ -плоскости, а низкая проводимость имеет место у транспорта поперек этих слоев вдоль оси  $c$ .

Сопротивление образца было измерено по стандартной четырехконтактной схеме с помощью синхронного усилителя на частоте 20 Гц. Для получения омических контактов мы использовали угольный клей. Измерения проводили в геометрии Монтгомери, при этом ток протекал вдоль оси  $c$ , падение напряжения измерялось также вдоль этой оси [12, 13].

На рис. 1 представлены результаты измерений температурной зависимости  $\rho_c$ . Как и в других органических проводниках, при высокой температуре с понижением температуры сопротивление растет (демонстрирует диэлектрический ход), а начиная с  $T = 11 \text{ K}$  падает до тех пор, пока при  $T_c = 3.1 \text{ K}$  не происходит переход в сверхпроводящее состояние. Ширина сверхпроводящего перехода составляет  $\sim 0.5 \text{ K}$ .

### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИНАМИЧЕСКОЙ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

Измерения динамической магнитной восприимчивости образцов  $\chi$  проводили на частоте 100 кГц в диапазоне температур от 1.2 до 100 К [14]. Образец помещали в центр пары коаксиальных катушек диаметром 3 мм, одна из которых служит для возбуждения переменного магнитного поля, а другая используется для измерения. Применяя стандартную схему синхронного детектирования, измеряли напряжение на одной из катушек. Этот сигнал пропорционален магнитному моменту  $M = \chi V h$ , где  $h \approx 0.1 \text{ Э}$  – амплитуда магнитного поля, создаваемого катушкой, а  $V$  – объем образца. Мы помещали образцы в систему так, что вызываемые переменным магнитным полем экранирующие токи возникали в  $ab$ -плоскостях. С помощью образца из ниобия мы дополнительно проверили, что отклик от  $\kappa$ -HgVg именно диамагнитный. Результат измерения представлен на рис. 2. Видно, что начиная с  $T = 3.1 \text{ K}$  магнитной восприимчивости уменьшается, но резкое увеличение экранировки происходит только с  $T = 2.3 \text{ K}$ . Кривая поглощения динамической восприимчивости  $\chi''$  имеет максимум также при  $T = 2.3 \text{ K}$ . Ширина изменения восприимчивости составляет  $\sim 1 \text{ K}$ .

Таким образом, согласно результатам измерений сопротивления и динамической магнитной восприимчивости, соединение  $\kappa$ -HgVg обладает наличием сверхпроводящего состояния при температуре ниже  $T_c = 3.1 \text{ K}$  с шириной перехода около 1 К. Такой широкий переход может быть связан как с нестехиометрией образца, так и с пространственной неоднородностью  $\kappa$ -фазы.

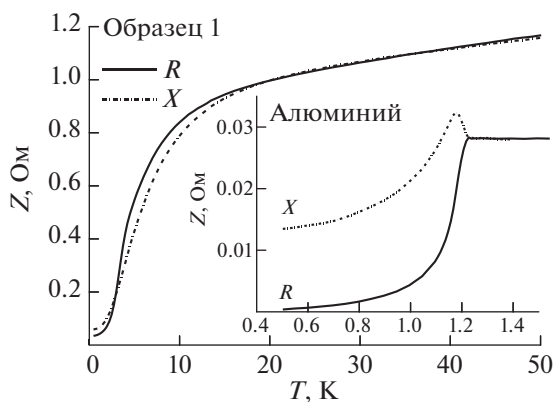


Рис. 3. Температурная зависимость поверхностного импеданса  $Z = R + iX$  образца 1. На вставке – пример температурной зависимости поверхностного импеданса классического сверхпроводника, в данном случае алюминия.

### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО ИМПЕДАНСА

Нами впервые были измерены обе компоненты поверхностного импеданса в  $ab$ -плоскостях сверхпроводящих кристаллов  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$  с критической температурой  $T_c \approx 3$  К в интервале температур  $0.5 \text{ К} < T < 50 \text{ К}$  в миллиметровом диапазоне длин волн. Для измерений данным методом использовали два образца, которые имели форму приблизительно прямоугольных тонких пластинок с размерами  $a \times c \times b \approx 0.5 \times 0.5 \times 0.1$  мм. Поверхностный импеданс  $Z_s(T) = R_s(T) + iX_s(T)$  измерялся методом “hot finger” на частоте  $f = 28.2$  ГГц [15]. Действительная часть поверхностного импеданса называется поверхностным сопротивлением  $R_s$  и пропорциональна потерям электромагнитного поля в образце. Мнимая часть (реактанс  $X_s$ ) пропорциональна запасенной недиссипативной энергии электромагнитного поля внутри образца. В эксперименте мы непосредственно измеряем потери электромагнитного поля в образце по изменению добротности резонансной системы, что прямо пропорционально поверхностному сопротивлению  $R_s$  образца. Также измеряется изменение объема электромагнитного поля в резонансной системе по изменению резонансной частоты, но это изменение зависит не только от изменения реактанса образца  $\Delta X_s$ , но и от изменения объема образца, вызванного температурным расширением. Образцы устанавливали на торец сапфирового стержня так, чтобы ось  $c$  кристалла была направлена вдоль микроволнового магнитного поля, при этом высокочастотные токи протекали в  $ab$ -плоскостях кристалла.

Как следует из рис. 3, 4, в температурном интервале  $15 \text{ К} \leq T \leq 50 \text{ К}$  у обоих образцов кривые поверхностного сопротивления  $R(T)$  и изменения

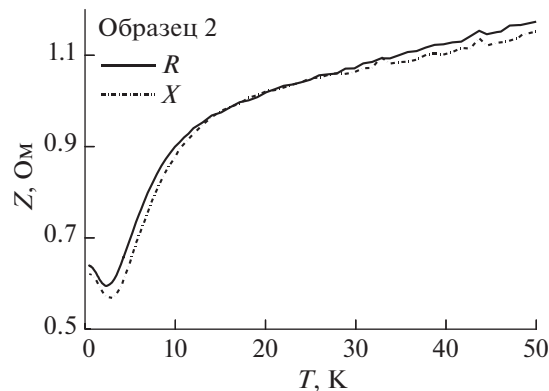
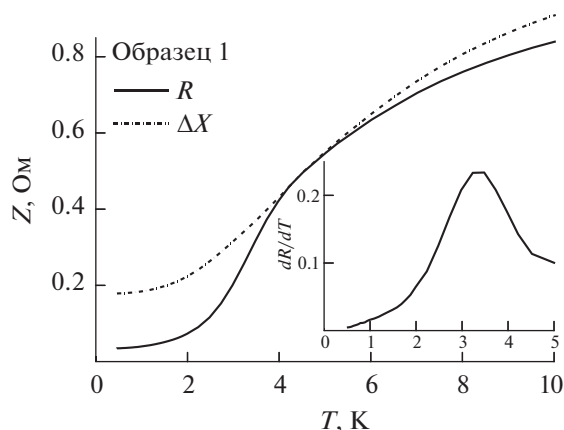


Рис. 4. Температурная зависимость поверхностного импеданса  $Z = R + iX$  образца 2.

реактанса  $\Delta X(T)$  имеют одинаковый вид и могут быть совмещены  $R(T) = X(T)$ , что соответствует условию нормального скин-эффекта [16]. В температурном интервале  $3 \text{ К} \leq T \leq 15 \text{ К}$  происходит уменьшение импеданса, причем между образцами появляется существенная разница – поверхностное сопротивление образца 1 меняется в 10 раз, а образца 2 – только в 2 раза. Кроме этого, у обоих образцов поверхностное сопротивление перестает быть равным измеренному изменению  $\Delta X(T)$ . Возможно, такое расхождение может быть связано с положительным тепловым расширением кристаллов, приводящим к увеличению измеряемой величины  $\Delta X(T)$  [17]. В температурном интервале  $0.5 \text{ К} \leq T \leq 3 \text{ К}$  температурная зависимость поверхностного импеданса в обоих образцах различна.

На рис. 5 представлены температурные зависимости  $R(T)$  и  $\Delta X(T)$  в образце 1, причем изменение реактанса сдвинуто для лучшего визуального восприятия. В отличие от типичного случая (на вставке к рис. 3 показан сверхпроводящий переход алюминия), особенность на кривой  $R(T)$  при  $T_c \approx 3.1$  К в практически не заметна, а в зависимости  $\Delta X(T)$  вообще не видна. На вставке (рис. 5) показана  $dR(T)/dT$  – температурная зависимость производной  $R(T)$ , для которой особенность вблизи сверхпроводящего перехода выражена гораздо отчетливее. Вероятнее всего, такой плавный переход от нормального в сверхпроводящее состояние связан с пространственной неоднородностью образца, при этом заметим, что и динамическая восприимчивость менялась также довольно плавно.

Как и для других органических сверхпроводников [18, 19], для соединения  $\kappa$ -Hg характерно высокое значение остаточного поверхностного сопротивления  $R(0 \text{ К}) \sim R(T_c)/10$ , тогда как в классических сверхпроводниках  $R(0 \text{ К}) = 0$ . Если воспользоваться стандартной для однородных образцов процедурой обработки низкотемпературной



**Рис. 5.** Температурная зависимость поверхностного импеданса образца 1 в области сверхпроводящего перехода. На вставке – температурная зависимость первой производной  $R(T)$ .

части  $R(T)$  при  $T < T_c/3$ , то интерполяция степенным полиномом наилучшая при  $R(T) \sim T^3$ , а такая температурная зависимость не позволяет однозначно определить параметр порядка в сверхпроводнике. При этом низкотемпературную часть графика можно аппроксимировать характерной для  $s$ -типа параметра порядка экспоненциальной БКШ-зависимостью, но в результате получается нереальное значение сверхпроводящей щели  $\Delta_s = 3$  К.

В образце 2 с понижением температуры начинается рост поверхностного импеданса, поверхностного сопротивления и реактанса. Такое поведение совершенно нетипично для сверхпроводящего перехода. В классических сверхпроводниках у реактанса  $X(T)$  ниже  $T_c$  бывает небольшой пик, но этот пик должен быть гораздо уже наблюдаемого нами, а также при этом  $R(T)$  с понижением температуры убывает. Похожая зависимость реактанса ранее наблюдалась в монокристаллах обычного  $p$ -волнового сверхпроводника  $Sr_2RuO_4$  [20]. Но поверхностное сопротивление в  $Sr_2RuO_4$  также ведет себя иначе, чем в образце 2. Для  $Sr_2RuO_4$  такие температурные зависимости импеданса были объяснены только с дополнительным привлечением поверхностных состояний.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены транспортные свойства слоистого органического сверхпроводника  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$  ( $\kappa$ -HgBr). Несоразмерность решетки этого материала роднит его с семейством ВТСП, что вызывает повышенный интерес к физическим свойствам  $\kappa$ -HgBr. Результаты измерений сопротивления и динамической магнитной восприимчивости продемонстрирова-

ли наличие сверхпроводящего состояния при температуре ниже  $T_c = 3.1$  К с шириной перехода около 1 К. Результаты измерения температурной зависимости поверхностного импеданса  $Z(T) = R(T) + iX(T)$  нескольких образцов на частоте 28 ГГц в температурном интервале от 0.5 К до 50 К оказались необычными. У исследованных образцов при  $T < 3$  К не наблюдалось резкое изменение  $Z(T)$ , что не характерно ни для органических сверхпроводников, ни для ВТСП.

### БЛАГОДАРНОСТИ.

Авторы благодарят В.Н. Зверева за помощь в проведении измерений. Работа частично выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН. Работа частично выполнена в рамках госзадания ИПХФ РАН № АААА-А19-119092390079-8.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lyubovskaya R.N., Zhilyaeva E.A., Zvarykina A.V., Laukhin V.N., Lyubovskii R.B., Pesotskii S.I. // JETP Letters. 1987. V. 45. P. 530.
2. Lyubovskaya R.N., Zhilyaeva E.I., Pesotskii S.I., Lyubovskii R.B., Atovmyan L.O., D'yachenko O.A., Takhirov T.G. // JETP Letters. 1987. V. 46. № 4. P. 188.
3. Skripov A.V., Stepanov A.P., Merzhanov V.A., Lyubovskaya R.N., Lyubovskii R.B. // JETP Letters. 1989. V. 49. № 4. V. 229.
4. Hiroshi O., Kazuya M., Kazushi K., Hiromi T., Keizo M. // Physica B: Condensed Matter. 2009. V. 404. № 3–4. P. 376. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.11.023>
5. Hiroshi O., Yuji S., Hiromi T., Yasuhide S., Kazuya M., Kazushi K. // Nature Communications. 2017. V. 8. P. 756. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00941-6>
6. Ohmichi E., Ishiguro T., Sakon T., Sasaki T., Motokawa M., Lyubovskii R.B., Lyubovskaya R.N. // J. Superconductivity. 1999. V. 12. P. 505. <https://doi.org/10.1023/A:1007775916461>
7. Goddard W. // Superconductors: Cuprate High Tc and BEDT-TTF Organic Superconductors. 2021. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-18778-1\\_61](https://doi.org/10.1007/978-3-030-18778-1_61)
8. Imajo S., Kindo K., Nakazawa Y. // Physical Review B. 2021. V. 103. № 6. P. L060508. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.L060508>
9. Tazai R., Yamakawa Y., Tsuchiizu M., Kontani H. // Physical Review Research. 2021. V. 3. № 2. P. L022014. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.3.L022014>
10. Ichimura K., Nomura K. // J. Physical Society of Japan. 2006. V. 75. P. 051012. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.75.051012>
11. Carrington A., Bonalde I.J., Prozorov R., Giannetta R.W., Kini A.M., Schlueter J., Wang H.H., Geiser U., Williams J.M. // Physical Review Letters. 1999. V. 83. № 20. P. 4172. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.4172>
12. Kushch N., Kazakova A.V., Buravov L., Zverev V., Manakov A., Khasanov S., Shibaeva R. // JETP Letters. 2005.

- V. 82. P. 93.  
<https://doi.org/10.1134/1.2056635>
13. Zverev V., Manakov A., Khasanov S., Shibaeva R., Kushch N., Kazakova A.V. // *Solid State Sciences*. 2008. V. 10. № 12. P. 1749.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.01.025>
  14. Neminsky A.M., Nikolaev P.N., Shovkun D.V., Laukhina E.E., Yagubskii E.B. // *Physical Review Letters*. 1994. V. 72. № 19. P. 3092.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.3092>
  15. Shevchun A.F., Trunin M.R. // *Instruments and Experimental Techniques*. 2006. V. 49. P. 669.  
<https://doi.org/10.1134/S0020441206050101>
  16. Tsydynzhapov G., Shevchun A., Trunin M., Zverev V., Shovkun D., Barkovskiy N., Klinkova L. // *JETP Letters*. 2006. V. 83. P. 405.  
<https://doi.org/10.1134/S0021364006090086>
  17. Trunin M., Nefyodov Yu., Shevchun A. // *Superconductor Science and Technology*. 2004. V. 17. P. 1082.  
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/17/8/025>
  18. Perunov N., Shevchun A., Kushch N., Trunin M. // *JETP Letters*. 2012. V. 96. P. 184.  
<https://doi.org/10.1134/S0021364012150088>
  19. Milbradt S., Bardin A., Truncik C., Huttema W., Jacko A., Burn P., Lo S., Powell B., Broun D. // *Physical Review B*. 2013. V. 88. № 6. P. 064501.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.064501>
  20. Bakurskiy S.V., Fominov Ya.V., Shevchun A.F., Asano Y., Tanaka Y., Kupriyanov M.Yu., Golubov A.A., Trunin M.R., Kashiwaya H., Kashiwaya S., Maeno Y. // *Physical Review B*. 2018. V. 98. № 13. P. 134508.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.134508>

## The Peculiarities of Transport Properties of a Strongly Correlated Incommensurate Organic Superconductor $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Hg<sub>2.89</sub>Br<sub>8</sub>

A. F. Shevchun<sup>1,\*</sup>, A. A. Bardin<sup>2,\*\*</sup>, A. I. Kotov<sup>3</sup>, D. V. Shovkun<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

<sup>3</sup>*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

\*e-mail: shevchun@issp.ac.ru

\*\*e-mail: dr.abardin@gmail.com

We present the results of measurements of the dynamic magnetic susceptibility and surface impedance of a unique layered organic superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Hg<sub>2.89</sub>Br<sub>8</sub> ( $\kappa$ -HgBr). In this material, strong electronic correlations coexist with weak doping associated with lattice incommensurability. The superconducting properties of this material were studied by several methods: the temperature dependences of the resistance across the conducting layers, the dynamic magnetic susceptibility, and the surface impedance in the conducting planes were measured. The results of measurements of the resistance and dynamic magnetic susceptibility at a frequency of 100 kHz demonstrated the presence of a superconducting state at temperatures below  $T_c = 3$  K. The results of measuring the temperature dependence of the surface impedance  $Z(T) = R(T) + iX(T)$  of several samples at a frequency of 28 GHz in the temperature range from 0.5 to 50 K turned out to be unusual. In the studied samples at  $T < 3$  K, a sharp change in  $Z(T)$  was not observed, and some samples even demonstrate weak “dielectricization” at low temperatures.

**Keywords:** organic superconductors, strongly correlated systems, temperature dependence, resistance, dynamic magnetic susceptibility, microwaves, hot-finger method, surface impedance, residual surface resistance, surface states.