Физика низких температур, 1995, т. 21, № 12, с. 1187–1191 УДК 536.21

# Теплопроводность квазидвумерного органического сверхпроводника $\kappa$-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$

В. Б. Ефимов, М. К. Макова*, Л. П. Межов-Деглин

*Институт физики твердого тела РАН, Россия, 142432, Московская обл., Черноголовка.*

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

E-mail:efimov@issp.ac.ru

Статья поступила в редакцию 13 июня 1995 г., после переработки 17 июля 1995 г.

Экспериментально исследована температурная зависимость теплопроводности $\kappa$ и электропроводности $\sigma$ кристаллов квазидвумерного органического проводника $\kappa$-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c \approx 11$ K в направлении проводящей $ac$-плоскости. Показано, что транспорт тепла в кристалле при температурах от комнатных до гелиевых осуществляется в основном фононами. Эффективные транспортные пробеги фононов при температурах выше точки максимума теплопроводности образца $T > 15$ K ограничиваются фонон-фононным рассеянием и рассеянием на точечных дефектах. Ниже точки максимума теплопроводности в исследованных образцах преобладает рассеяние на макроскопических дефектах типа границ зерен или дислокационных стенок в объеме образца.

Експериментально досліджено температурні залежності теплопровідності $\kappa$ і електропровідності $\sigma$ кристалів квазідвовимірного органічного провідника $\kappa$-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ з температурою переходу в надпровідний стан $T_c \approx 11$ K в напрямку провідної $ac$-площини. Показано, що транспорт тепла в кристалі при температурах від кімнатних до гелієвих виконується в основному фононами. Ефективні транспортні пробіги фононів при температурах вище точки максимуму теплопровідності зразка $T > 15$ K обмежуються фонон-фононним розсіюванням і розсіюванням на точкових дефектах. Нижче точки максимума теплопровідності в досліджуваних зразках переважає розсіювання на макроскопічних дефектах типу меж зерен або дислокаційних стінок в об'ємі зразка.

**1.** Данная работа посвящена изучению транспортных явлений в кристаллах квазидвумерного органического сверхпроводника $\kappa$-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$, обладающего одной из наиболее высоких среди органических проводников температурой сверхпроводящего перехода при нормальном давлении $T_c \sim 11$ K [1]. Подобно слоистым высокотемпературным сверхпроводникам (ВТСП) [2], органические сверхпроводники отличаются от обычных металлических сверхпроводников [3] очень высокой анизотропией кристаллической решетки (одно- или двумерные органические проводники), низкой концентрацией свободных носителей заряда и сильным взаимодействием между электронами и колебаниями решетки. Физическая природа взаимодействия, приводящего к спариванию свободных носителей заряда и возникновению сверхпроводимости как в органических проводниках, так и в ВТСП оксидах, до сих пор однозначно не установлена. Поэтому исследования поведения кинетических коэффициентов сверхпроводящих органических кристаллов в широком интервале температур выше и ниже $T_c$, дающие информацию об особенностях взаимодействия между квазичастицами, представляются особенно интересными.

**2.** Органический проводник $\kappa$-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ принадлежит к семейству ET-солей с кристаллической структурой так называемого $\kappa$-типа [1], которая образуется двумерными проводящими слоями ET-молекул (катионная донорная молекула bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene), расположенными в $ac$-плоскости и чередующимися с анионными полимерными цепочками вдоль $a$- направления. Методы приготовления исследованных кристаллов, а также температурные зависимости удельного сопротивления $\rho$ и термоэдс $S$ аналогичных образцов от комнатных температур до $T_c$ подробно обсуждены в работе [4]. Установлено, что в плоскости $ac$ значения $\rho_a$ и $\rho_c$ близки и много меньше удельного сопротивления $\rho_b$ в направлении, перпендикулярном плоскости $ac$. При комнатных температурах величины $\rho_a$ и $\rho_c$ изменяются в пределах (0,01–1,0 Ом·см) от образца к образцу, в то время как величина $\rho_b \geq 50$ Ом·см. С понижением температуры и переходом от полупроводникового

© В. Б. Ефимов, М. К. Макова, Л. П. Межов-Деглин, 1995

к металлическому типу проводимости анизотропия электропроводности только возрастает (квазидвумерный металл при $T$ ниже 70 К [4]). В плоскости *ac* коэффициент термоэдс положителен в *a*-направлении ($S_a > 0$) и отрицателен в *c*-направлении, т.е. в объеме кристалла существуют два типа носителей: электроны и дырки.

3. Теплопроводность квазидвумерных кристаллов $\kappa$-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ ранее не измеряли. Чтобы оценить вклады электронной $\kappa_e$ и решеточной (фононной) $\kappa_{ph}$ компонент в теплопроводность металлического образца

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} \qquad (1)$$

в настоящей работе, как и ранее при исследовании транспортных явлений в ВТСП кристаллах [5,6], в одном эксперименте изучали температурные зависимости теплопроводности $\kappa$ и электропроводности $\sigma = \rho^{-1}$ одного и того же образца. Направления теплового потока и электрического тока в образце практически совпадали, что уменьшало влияние анизотропных эффектов при анализе поведения теплового и электрического сопротивлений кристалла. Электропроводность измеряли стандартным потенциометрическим методом на постоянном или переменном токе $j \leq 100$ мкА с

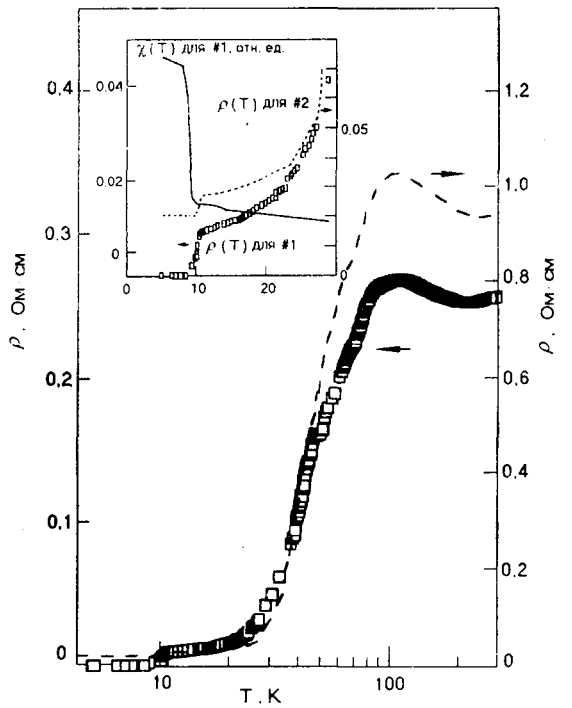


*Рис. 1.* Температурная зависимость удельного сопротивления $\rho$ двух кристаллов $\kappa$-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$. Квадраты — образец#1 (левая шкала), пунктирная кривая — образец #2 (правая шкала). На вставке в линейном масштабе показана область сверхпроводящего перехода. Сплошная линия — изменения восприимчивости образца #1 в произвольных единицах.

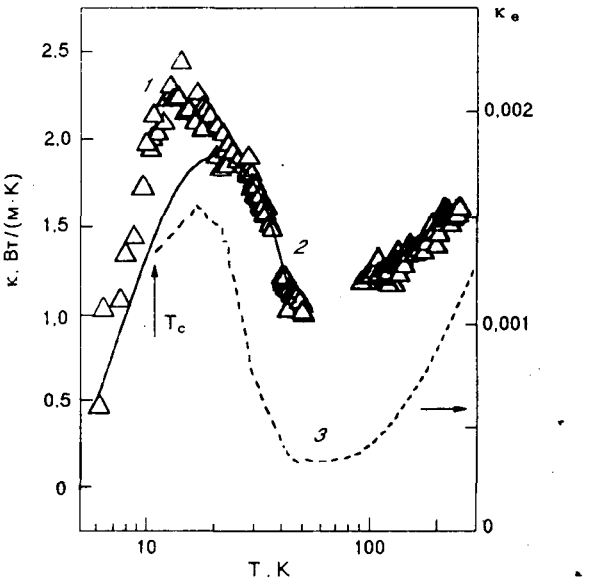


*Рис. 2.* Температурная зависимость теплопроводности двух образцов: треугольники — образец #1, сплошная кривая — образец #2. Пунктирная кривая — электронная компонента теплопроводности образца #1, рассчитанная по измеренной электропроводности по закону Видемана—Франца.

нанесением контактов угольной пастой на платиновые электроды. При измерениях теплопроводности нагревателем служил бескорпусный диод, укрепленный на свободном конце кристалла. Разность температур вдоль образца измеряли хромель–константановой термопарой (с диаметром проволочек ~ 10 мкм). Переход образца в сверхпроводящее состояние фиксировали по скачку сопротивления, а также по изменению магнитной восприимчивости образца в переменном магнитном поле (рис. 1).

4. Основные измерения были выполнены на кристалле размерами 0,8×0,7×0,3 мм (образец #1). Образец был ориентирован в плоскости *ac*. Направление теплового потока и электрического тока составляло ~ 45° к осям *ac*. Удельное сопротивление при комнатной температуре составляло $\rho_{ac}(300) \approx 0{,}25$ Ом·см. Для сравнения на рис. 1 и 2 приведены также зависимости $\kappa(T)$ и $\rho(T)$ в менее совершенном образце #2, удельное сопротивление которого при комнатной температуре $\rho_{ac}(300) \approx$ $\approx 1$ Ом·см было в несколько раз выше, чем в образце #1. Чтобы наглядно представить масштаб изменения коэффициентов при охлаждении образца от комнатных до гелиевых температур, на рис. 1 и 2 по оси абсцисс использована логарифмическая шкала. Температурная зависимость сопротивления образцов в *ac*-плоскости хорошо согласуется с наблюдавшимися ранее зависимостями $\rho_a(T)$ и $\rho_c(T)$ [4]. Максимумы на кривых $\rho(T)$ при $T < 90$ К (переход от полупроводникового к металлическо-

му типу проводимости) и значительные изменения наклонов кривых в металлической фазе при $T \approx$ $\approx$ 40 K (скачки производной $dR/dT$) в работе [4] связывают с фазовыми переходами в электронной системе кристалла. Более пологая зависимость $\rho(T)$ при $T < 20$ K может быть объяснена выходом на остаточное сопротивление.

На вставке рис. 1 показано поведение $\rho(T)$ вблизи критической температуры. Видно, что при переходе в сверхпроводящее состояние при $T < 11$ K сопротивление образца #2 остается конечным, т.е. в объеме менее совершенного кристалла сверхпроводящая фаза окружена прослойками слабопроводящей нормальной фазы.

Температурная зависимость теплопроводности образцов показана на рис. 2. Треугольники *1* и сплошная кривая *2* описывают ход теплопроводности $\kappa(T)$ образцов #1 и #2. Пунктирная кривая *3* показывает расчетное поведение электронной компоненты теплопроводности $\kappa_e(T)$ (правая шкала) более совершенного образца #1. Величину $\kappa_e$ оценивали по измеренной электропроводности $\sigma(T)$ в предположении выполнения соотношения Видемана—Франца (ВФ) [7]

$$\kappa_e \sigma = L_0 T , \qquad (2)$$

где $L_0 = 2{,}4 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом — число Лоренца. Очевидно, что это оценка $\kappa_e$ сверху. Если наряду с упругим рассеянием носителей в объеме (релаксация возмущений по импульсу), определяющим ход электропроводности металла, существенную роль играют процессы неупругого рассеяния (релаксация по энергии), как, например, в чистых металлах при рассеянии носителей на фононах [7] или на свежевведенных дислокациях [8], то входящий в выражение (2) параметр $L$ меньше $L_0$ и зависит от температуры.

Как видно из рис. 2, расчетное значение $\kappa_e$ почти на три порядка меньше экспериментально измеренного $\kappa$, а положение точки максимума на кривой $\kappa_e(T)$ на несколько градусов сдвинуто в сторону более высоких температур. Следовательно, основную роль в теплопроводности кристаллов играет решеточная компонента и $\kappa \approx \kappa_{ph}$.

5. Обсудим результаты измерений. Из приведенных выше оценок следует, что основную роль в транспорте энергии в квазидвумерных $\kappa$–$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ кристаллах при температурах ниже комнатных играют фононы. О роли различных механизмов релаксации фононов удобнее судить по температурной зависимости эффективной длины свободного пробега фононов $\lambda_{ph}$. Величину $\lambda_{ph}$ можно оценить, воспользовавшись простой газокинетической формулой [7]

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C_{ph} \nu \lambda_{ph} , \qquad (3)$$

где $C_{ph}(T)$ — решеточная компонента теплоемкости единицы объема; $\nu$ — средняя скорость звука. Экспериментальные исследования теплоемкости образцов $\kappa$–$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ были выполнены только в интервале 1,25–14 K [9]. В сверхпроводящем состоянии при гелиевых температурах теплоемкость образцов можно описать выражением вида $C_{ph} = A(T/\Theta_D)^3$, где характерная дебаевская температура $\Theta_D = (210 \pm 15)$ K. Выше 10 K, в области перехода в нормальное состояние, наклон кривой $C/T = f(T^2)$ несколько изменяется из-за вклада электронной компоненты $C_e$. При $T > T_c$ $C_e = \gamma T$, где $\gamma \approx 22$ мДж/(моль·K$^2$), т.е. электронная компонента теплоемкости много меньше решеточной (выше 10 K менее 2 %). Скачок теплоемкости $\Delta C/\gamma T_c = 2{,}0 \pm 0{,}5$ в точке $T_c = 11{,}5$ K, а отношение $T_c/\Theta_D \approx 0{,}05$, что близко к поведению обычных трехмерных сверхпроводников [3] с сильной электрон-фононной связью.

Для качественных расчетов $\lambda_{ph}(T)$ по формуле (3) мы воспользовались известным дебаевским приближением $C_{ph} = AF(T/\Theta_D)$. Значения коэффициента $A$ определены экспериментально [9], а второй сомножитель $F(T/\Theta_D)$ — стандартная дебаевская функция. Средняя скорость звука в дебаевском приближении $\nu = a\Theta_D k_b / \hbar$.

Температурная зависимость эффективной длины свободного пробега фононов $\lambda_{ph}(T)$ в образце #1 показана на рис. 3. Видно, что оценки $\lambda_{ph}$ по формуле (3) приводят к разумным значениям $\lambda_{ph} \sim$ $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ м при высоких температурах, близким к значениям постоянной решетки кристалла ($a =$ $= 12{,}942$ Å; $c = 8{,}539$ Å и $b = 30{,}016$ Å по данным рентгеновских измерений [4]), что подтверждает применимость избранной модели для расчета $\lambda_{ph}$.

Кривая *2* на рис. 3 иллюстрирует относительные изменения транспортной длины свободного пробега носителей $\lambda_e$, рассчитанные по измерениям электропроводности того же образца $\lambda_e(T)/\lambda_e(300) =$ $= \sigma(T)/\sigma(300)$. Видно, что при высоких температурах значения $\lambda_{ph}$ и $\lambda_e$ слабо изменяются с понижением температуры. Ниже 50 K в металлической фазе эффективные пробеги квазичастиц в объеме возрастают по закону близкому к кубическому (прямая $f(T) \propto T^{-3}$ проведена для наглядности), а затем стремятся к насыщению. Выше мы отмечали, что в работе [1] на зависимостях $\sigma(T)$ в области $T = 30$–$40$ K наблюдали особенности (экстремумы в производной $d\sigma/dT$), связываемые с изменения-

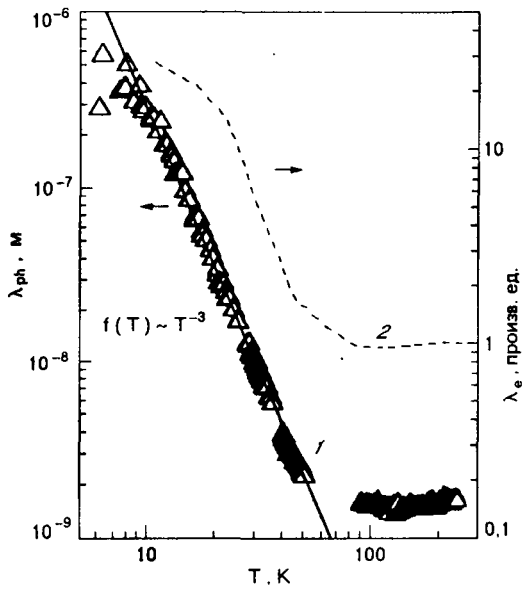


*Рис. 3.* Температурная зависимость эффективной длины свободного пробега фононов $\lambda_{ph}$ в образце #1 (треугольники). Пунктирная кривая иллюстрирует относительные изменения транспортной длины свободного пробега носителей $\lambda_e$, оцениваемой по электропроводности образца #1 в произвольных единицах. Наклон прямой линии $\propto T^{-3}$.

ми электронного спектра металла. Нами также обнаружены скачки производной $d\sigma/dT$ в этой области. Точность измерений теплопроводности $\kappa(T)$ и соответственно оценок $\lambda_{ph}(T)$ недостаточна для выяснения, существуют ли подобные экстремумы на кривых $\kappa(T)$ и $\lambda_{ph}(T)$. В первом приближении $\lambda_{ph}$ монотонно возрастает с понижением температуры до ~ 15 K. Изменения свойств электронных возбуждений в металле практически не сказываются на теплопроводности исследуемых образцов, в отличие от квазиодномерных органических сверхпроводников [10] и ВТСП кристаллов [2,6,7] (где и абсолютные величины электропроводности существенно выше).

Поскольку фонон-электронному рассеянию в нормальных металлах соответствует зависимость вида $\lambda_{ph} \propto T^{-1}$ [7], более быстрое, чем линейное возрастание ($\lambda_{ph} \propto T^{-3}$) указывает, что фонон-электронное рассеяние не существенно и фононные пробеги в объеме ограничиваются фонон-фононным рассеянием, либо рассеянием фононов на точечных дефектах.

Наблюдение максимумов на кривых $\kappa(T)$ при температурах выше $T_c$ (рис. 2) означает изменение преобладающего механизма релаксации фононов: от рассеяния на фононах или точечных дефектах — к рассеянию на макроскопических дефектах типа поверхности зерен или дислокационных стенок в объеме кристалла, которое ограничивает максимально достижимые длины пробега фононов. Максимальные пробеги $\lambda_{ph}$ составляют 0,2 мкм в образце #1 и на порядок меньше в образце #2 при толщине образцов около 300 мкм.

6. В заключение отметим, что одновременные измерения теплопроводности и электропроводности кристаллов $\kappa$-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ показали, что транспорт тепла вдоль проводящей *ac*-плоскости квазидвумерного проводника осуществляется в основном фононами. Вклад электронной компоненты $\kappa_e$, оцениваемый по соотношению ВФ (2), менее 1% от полной теплопроводности. При температурах выше 15 K фононные пробеги ограничиваются взаимным фонон-фононным рассеянием или рассеянием на точечных дефектах в объеме образца. Ниже точки максимума теплопроводности определяющим оказывается рассеяние фононов на макроскопических дефектах типа границ зерен или дислокационных стенок в объеме кристалла. Наличие таких границ подтверждается наблюдением остаточного сопротивления при температурах ниже $T_c$ в кристалле #2. Вклад фонон-электронного взаимодействия в тепловое сопротивление исследованных образцов квазидвумерного проводника оказался несущественным, в отличие от квазиодномерных органических сверхпроводников [10] и кристаллов ВТСП купратов [6].

Авторы благодарны И. Ф. Щеголеву и Э. Я. Ягубскому за плодотворные обсуждения результатов, Н. Д. Кущ за любезно предоставленные кристаллы, Р. П. Шибаевой, Л. П. Розенберг, М. Карцовнику, С. Ф. Костереву и А. В. Лохову за помощь в исследованиях. Работа была проведена в рамках проекта ISF J4K100 и частично проекта № 93030 «Поиск» ВТСП.

1. F. V. Kini, U. Geiser, et. al., *Inorg. Chem.* **29**, 2555 (1990).
2. C. Uher, *J. Supercond.* **3**, 337 (1990).
3. Б. Т. Гейликман, В. З. Кресин, *Кинетические и нестационарные явления в сверхпроводниках*, Наука, Москва (1972).
4. L. I. Buravov, N. D. Kushch, V. A. Merzhanov, et. al., *J. Phys. (Paris)* **2**, 1257 (1992).
5. В. Б. Ефимов, Л. П. Межов-Деглин, С. А. Шевченко и др., *СФХТ* **4**, 1114 (1991).
6. В. Б. Ефимов, Л. П. Межов-Деглин, *ФНТ* (в печати) (1996).
7. Р. Берман, *Теплопроводность твердых тел*, Мир, Москва (1979).
8. А. О. Федотов, Л. П. Межов-Деглин, *ФТТ* **24**, 114 (1982).
9. B. Andraka, C. S. Jee, J. S. Kim, et. al., *Solid State Commun.* **79**, 57 (1991).
10. D. Djurek, D. Jerome, and K. Bechgaard, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 4179 (1984).

## Thermal conductivity of quasi-two-dimensional organic superconductor $\kappa$-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$

V. B. Efimov, M. K. Makova, and L. P. Mezhov-Deglin

The thermal $\kappa$ and electrical $\sigma$ conductivities were measured on the same crystals of the quasi-*2D* organic superconductor $\kappa$-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ with $T_c \approx 11$ K along the conducting ac-plane. It is shown that the heat transport is mainly controlled by the phonon component in the interval from room to helium temperatures. At temperatures above the $\kappa(T)$ maxima ($T > 15$ K) the phonon mean free path $\lambda_{ph}$ was limited by the phonon-phonon and point defect scatterings. Below the $\kappa(T)$ maxima, the $\lambda_{ph}$ values were limited by scattering at macroscopic defects such as granular boundaries or dislocations in the bulk sample.