

О статье "СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ПРИ НОРМАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ В
ОРГАНИЧЕСКОМ МЕТАЛЛЕ $(BEDT - TTF)_2I_3$ [ТРИИОДИД
БИС(ЭТИЛЕНДИТИОЛО)ТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕНА]" Э.Б. Ягубского, И.Ф.
Щеголева, В.Н. Лаухина, П.А. Кононовича, М.В. Карцовника, А.В. Зварыкиной
и Л.И. Буравова (1984)

Э.Б. Ягубский¹

¹ИПХФ РАН

Работа [1] явилась результатом 17-летнего целенаправленного поиска органических сверхпроводников. В 1966 году И.Ф. Щеголев собрал команду из физиков, химиков и кристаллографов при Отделении Института химической физики в Черноголовке и поставил перед ними задачу создания органических сверхпроводников. Толчком к постановке этой задачи явилась работа физика-теоретика У. Литтла, который в 1964 году предложил новый, электрон-электронный (экситонный) механизм сверхпроводимости и гипотетическую высокотемпературную сверхпроводящую макромолекулу для его реализации. Модель Литтла представляет собой линейную проводящую полиеновую цепочку, содержащую легко поляризующиеся заместители, колебания электронов которых должны были обеспечить эффективное притяжение между проводящими электронами, и, как результат, привести к сверхпроводимости с высокой критической температурой T_c .

Хотя аргументы и расчеты Литтла не были достаточно строгими, его работа привлекла большое внимание. Это можно понять, поскольку в то время традиционное направление, связанное с созданием сверхпроводящих сплавов, себя в значительной степени исчерпало. Несмотря на все усилия физиков, металлургов и материаловедов, критическая температура сверхпроводящего перехода, достигнув 18 К, не росла уже в течение 15 лет. К тому же появились теоретические работы, которые утверждали, что фононный механизм, который работает в традиционных сверхпроводниках, в принципе не может привести к T_c выше 30–40 К. Перед нами встал вопрос выбора объектов исследования. Следует, однако, отметить, что в то время не то что сверхпроводников, но и нормальных органических металлов не существовало, а сама проблема возможных состояний в линейных электронных системах была далека от какой-либо ясности. Щеголев сразу сделал выбор в пользу молекулярных проводящих кристаллов, а не проводящих полимеров. Предполагалось, что поиск органических сверхпроводников будет долгим и этот поиск мог привести к успеху только через последовательный анализ связи структуры и электронных свойств. Сейчас можно сказать, что такая стратегия исследований себя полностью оправдала.

Органические сверхпроводники были открыты в начале восьмидесятых годов среди молекулярных кристаллов, тогда как полимерные органические сверхпроводники до сих пор не получены. На начальной стадии наших исследований мы остановили свой выбор на кристаллах анион-радикальных солей тетрацианохинодиметана (TCNQ), которые незадолго до этого были синтезированы в США и некоторые из которых имели довольно высокую проводимость при комнатной температуре ($100 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), но их физические свойства практически не были исследованы. Плоские молекулы TCNQ легко присоединяют один электрон и образуют стабильные анион-радикалы, которые упаковываются в кристаллах солей TCNQ один над другим, образуя непрерывные стопки. Анизотропный характер волновых функций электронов приводит к заметному перекрытию молекулярных орбиталей в направлении, перпендикулярном к плоскости молекул TCNQ, и в результате к довольно высокой проводимости вдоль стопок при комнатной температуре, тогда как проводимость в поперечных направлениях на несколько порядков ниже. Таким образом образуются квазиодномерные проводящие цепочки. Электрический ток может протекать в них практически в одном направлении, как и в гипотетической полимерной молекуле Литтла. Однако, к середине 70-ых годов изучение квазиодномерных проводников ясно показало, что одномерные системы неблагоприятны для создания сверхпроводников, поскольку в них очень сильны разного рода диэлектрические нестабильности, прежде всего связанные с влиянием неупорядоченности и пайерлсовским переходом металл-изолятор. Чтобы двигаться к сверхпроводимости, надо было уходить от одномерности. Требовалось увеличить перекрытие электронных волновых функций молекул соседних стопок с тем, чтобы движение электронов не ограничивалось только одним направлением.

В 1977г. мы синтезировали катион-радикальную соль $(TSeT)_2Cl$ (хлорид тетраселенотетрацена), который имеет до сих пор рекордную для органических молекулярных соединений проводимость при комнатной температуре ($2,510^3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ вдоль направления стопок TSeT). Наличие в молекуле TSeT четырех больших атомов селена приводит к некото-

рому перекрытию волновых функций s -орбиталей в поперечном направлении (поперек стопок). В результате движение электронов становится "не таким одномерным" и при низкой температуре (27K) в $(TSeT)_2Cl$ происходит переход не металл-диэлектрик, а металл-полуметалл. Через год выяснилось, что при наложении на кристаллы $(TSeT)_2Cl$ небольшого давления (4,5 кбар) этот переход вообще подавляется, и соединение сохраняет свойства металла ($\rho = 105 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 4.K).

Хотя этот первый реально стабильный органический металл оказался несверхпроводящим, сам факт существования стабильного металлического состояния в органических соединениях означал, что органическая сверхпроводимость возможна. Металлам свойственно становиться сверхпроводниками. Так оно вскоре и случилось. В 1979г. К. Бекгард из Института имени Эрстеда в Копенгагене синтезировал катион-радикальную соль на основе другого селено-содержащего донора, тетраметилтетраселенофульвалена, состава $(TMTSeF)_2PF_6$, которая показала переход металл-изолятор при очень низких температурах (12 K). Через год группа Д. Жерома из Парижского университета обнаружила, что при давлении 11 кбар этот переход полностью подавляется и соль $(TMTSeF)_2PF_6$ переходит в сверхпроводящее состояние при температуре 0.9K. Так был открыт первый органический сверхпроводник.

В течение 1981-1983гг. было обнаружено еще 6 сверхпроводников на основе солей TMTSeF с октаэдрическими и тетраэдрическими анионами, среди них только один сверхпроводник при нормальном давлении, перхлорат $TMTSeF$, $(TMTSeF)_2ClO_4$. с $T_c = 1.2K$. Однако, вскоре стало ясно, что область органических сверхпроводников на основе солей $TMTSeF$ довольно ограничена. Все 7 сверхпроводников семейства TMTSeF изоструктурны и имеют низкие значения T_c (1-2 K). Попытки расширить число сверхпроводников путем варьирования противоионов в солях $TMTSeF$ оказались безуспешными. Следующий принципиально важный шаг в области органической сверхпроводимости был сделан в Черноголовке. В 1983г. мы синтезировали первый квазидвумерный органический сверхпроводник при нормальном давлении: триодид бис(этилендитио)тетрафюльвалена, $(BEDT - TTF)_2I_3$ с $T_c = 1.4K$.

В отличие от квазиодномерных сверхпроводников семейства $TMTSeF$, $(BEDT - TTF)_2I_3$ имеет квазидвумерную поверхность Ферми. В структуре этой соли катион-радикальные слои BEDT-TTF чередуются со слоями из анионов I_3 . Проводимость в слоях BEDT-TTF практически изотропна, тогда как в направлении, перпендикулярном слоям, она на три порядка ниже. Повышение электронной размерности

солей BEDT-TTF связано с особенностями структуры этой донорной молекулы: наличием большого числа атомов серы (8) и некопланарных концевых $CH_2 - CH_2$ групп. Атомы серы обеспечивают взаимодействие между стопками, а некопланарные $CH_2 - CH_2$ группы создают некоторые стерические препятствия для взаимодействий между катион-радикалами внутри стопок. Вскоре мы установили, что при наложении на кристаллы $(BEDT - TTF)_2I_3$ небольшого давления (0.5 кбар) возникает новое сверхпроводящее состояние с $T_c = 8K$. В дальнейшем нам удалось стабилизировать эту фазу при нормальном давлении и установить, что в отличие от фазы с $T_c = 1.4K$, в структуре которой существует беспорядок, связанный с расположением концевых $CH_2 - CH_2$ групп, фаза с $T_c = 8K$ являются полностью упорядоченной.

Открытие квазидвумерных органических сверхпроводников оказало большое влияние на направление поиска органических сверхпроводников и привело к бурному развитию химии производных BEDT-TTF и синтезу многочисленных солей на основе BEDT-TTF и его производных с анионами разного типа. В результате к настоящему времени число органических сверхпроводников семейства BEDT-TTF насчитывает более сотни, а их T_c возросла до 12.6 K. По характеру кристаллической и электронной структуры и ряду свойств (низкая концентрация носителей заряда, смешанное состояние окисления, высокие значения верхних критических полей, предполагаемое d -спаривание и др.) слоистые органические сверхпроводники близки к высокотемпературным металлоксидным сверхпроводникам и рассматриваются как модельные объекты для изучения механизма сверхпроводимости в ВТСП. Необходимо также отметить, что поиск органической сверхпроводимости привел к появлению нового класса низкоразмерных твердых тел, изучение которых дало много новых важных результатов в разных областях физики твердого тела: переходы металл-диэлектрик и металл-сверхпроводник, сосуществование сверхпроводящего и диэлектрического переходов, волны зарядовой и спиновой плотности, фазовые переходы, индуцируемые магнитным полем, состояние квантовой спиновой жидкости, гигантские квантовые и полуклассические осцилляции магнетосопротивления и др. [2].

-
- [1] Э.Б. Ягубский, И.Ф. Щеголев, В.Н. Лаухин, П.А. Кононович, М.В. Карцовник, А.В. Зварыкина, Л.И. Буравов Письма в ЖЭТФ **39**, 12 (1984).
 [2] The Physics of organic superconductors and conductors Springer Ser. in Materials Science, v. 110. ed. by A.G. Lebed, Springer-Verlag, (2008).