

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В ОРГАНИЧЕСКОМ ПРОВОДНИКЕ НА ОСНОВЕ BEDT – TTF С ХЛОРМЕРКУРАТНЫМ АНИОНОМ

*Р.Н.Любовская, Р.Б.Любовский, Р.П.Шубаева,
М.З.Алдошина, Л.М.Гольденберг, Л.П.Розенберг,
М.Л.Хидекель, Ю.Ф.Шульпяков*

Синтезирован новый органический сверхпроводник $(BEDT - TTF)_4 Hg_3 Cl_8$ ($BEDT - TTF$ -бис-(этилендитиоло)тетраафлуальен), переходящий в сверхпроводящее состояние при $T_c = 1,8$ К и давлении 12 кбар. Проведено его рентгеноструктурное исследование. Обнаружена чрезвычайно большая для органических проводников анизотропия сопротивления. В области 40 К имеет место фазовый переход.

К настоящему времени существует два класса органических сверхпроводников. Основным компонентом первого является молекула $TMTSeF$ ¹, а второго – молекула $BEDT - TTF$ ². Соли на основе $BEDT - TTF$ представляют особый интерес для исследования, поскольку именно среди них получены сверхпроводники с максимальными температурами перехода T_c ³. К настоящему времени получены сверхпроводящие соли $BEDT - TTF$ с тремя анионами: I_3^- (образуется набор фаз, с температурами сверхпроводящего перехода от 1,5 до 7,5 К при атмосферном давлении)⁴, анионом Ib_2^- ⁵ и анионом ReO_4^- ⁶ (становится сверхпроводником при давлениях выше 6 кбар). В настоящей статье мы сообщаем о структуре и свойствах нового сверхпроводника на основе $BEDT - TTF$ с хлормеркуратным анионом. Данные рентгеноструктурного и элементного анализов и анализ методом локального микрозонда позволяют приписать состав полученной ион-радикальной соли – $(BEDT - TTF)_4(Hg_2 Cl_6)HgCl_2$.

Кристаллы соли $(BEDT - TTF)_4(Hg_3 Cl_8)$ были получены электрохимически в виде ромбов с размерами $1,5 \times 1,0 \times 0,05$ мм³ и продолговатых пластинок с размерами $2,0 \times 0,2 \times 0,05$ мм³. Рентгеноструктурные исследования показали, что в этих кристаллах существуют две несоизмеримые подрешетки с подпериодами $a' \sim 11 \text{ \AA}$ и $a'' \sim 12 \text{ \AA}$. Слоевые линии, соответствующие подпериоду a' состоят из четких брэгговских рефлексов и относятся к катионной подрешетке $BEDT - TTF$, а слоевые линии, соответствующие подпериоду a'' , имеют диффузный характер с брэгговскими рефлексами на них. Основные кристаллографические данные катионной подре-

шетки: $a = 11,062$ (3), $b = 8,754$ (2), $c = 35,92$ (14) Å, $\beta = 91,01$ (3)°, $V = 3478$ Å³, пространственная группа $I2/c$, $Z = 2$. По-видимому, анионная подрешетка имеет симметрию $I2$. Структура расцифрована из анализа функций Паттерсона и уточнена МНК до $R = 0,11$. На рис. 1 приведена проекция структуры вдоль направления a . Характерным для нее является присутствие катион-радикальных слоев BEDT – TTF, параллельных плоскости ab . Слой построен из параллельных пар BEDT – TTF с сильным перекрытием внутри пары и довольно коротким расстоянием между средними плоскостями BEDT – TTF – 3,59 Å. Кроме того, в паре имеется укороченный S...S контакт – 3,49 Å. Каждый катион-радикал имеет также по четыре укороченных (3,40; 3,51; 3,60; 3,67 Å) S...S контакта с обеих "серных" сторон с соседними BEDT – TTF, связанными с ним плоскостью скользящего отражения. Двугранный угол между средними плоскостями таких молекул $\sim 84^\circ$. В каналах, параллельных оси a , между катион-радикальными слоями расположены цепочки ртутных хлормеркуртатных анионов.

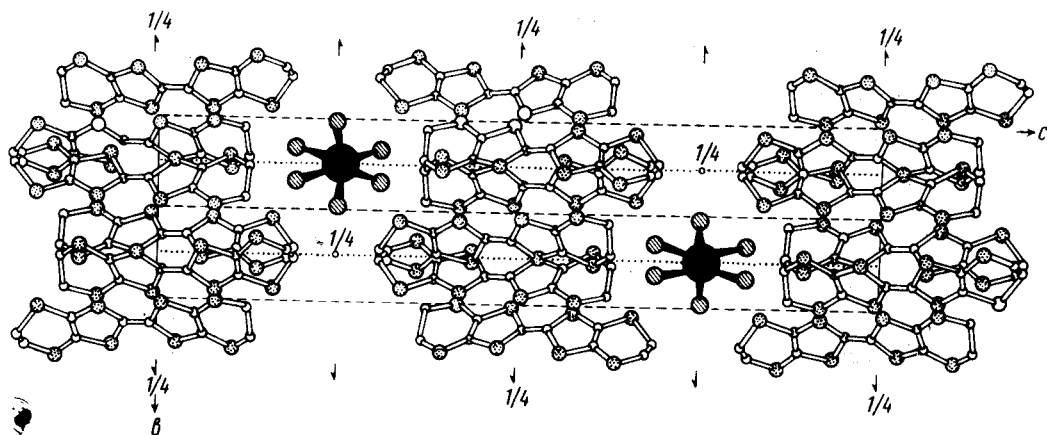


Рис. 1. Проекция структуры вдоль направления a

Проводимость монокристаллов измерялась 4-х контактным способом на постоянном токе. Изучаемые кристаллы довольно хрупкие и всякий раз при понижении температуры наблюдались скачки сопротивления, если монокристалл приклеивался к отожженным платиновым проволочкам $\varnothing 10$ мк. От скачков сопротивления удалось полностью избавиться после монтажа модуля с прижимными контактами, в котором кристалл, находящийся на подвижной медной подложке, слабо прижимается пружинкой к четырем платиновым токоподводам.

Для исследования проводимости при высоких давлениях использовалась камера типа тороид из литографского камня. В центр тороида помещался тефлоновый стаканчик с жидкостью ГКЖ-94, что позволило при комнатной температуре измерить проводимость монокристаллов при гидростатическом давлении до 60 кбар. Для температурных измерений проводимости при высоких давлениях использовалась камера типа "беличье колесо", которая позволяла при фиксированном давлении до 40 кбар измерить сопротивление монокристаллов до 1,5 К. При комнатной температуре сопротивление изменяется обратно пропорционально давлению и при 50 кбар падает приблизительно в 16 раз.

Проводимость кристаллов из разных синтезов при комнатной температуре лежит в интервале $5 - 30$ (Ом · см)⁻¹. Измерение анизотропии проводимости показали, что в плоскости кристалла, которая совпадает с кристаллографической плоскостью ab , она незначительна (не более 2), а в перпендикулярной плоскости очень велика и составляет $\sim 5 \cdot 10^4$. Такая большая анизотропия до сих пор не наблюдалась в органических проводниках. На рис. 2 приведена зависимость сопротивления монокристаллов (BEDT – TTF)₄Hg₃Cl₈ от температуры. С понижением температуры сопротивление образца падает в 2 – 2,5 раза к $T = 100$ К, оставаясь почти

постоянным в диапазоне температур 50 – 100 К (на некоторых кристаллах постоянство сопротивления сохраняется вплоть до гелиевых температур). Ниже 40 К вновь начинается падение сопротивления с локализацией носителей в области гелиевых температур, при этом температура локализации различна для разных кристаллов.

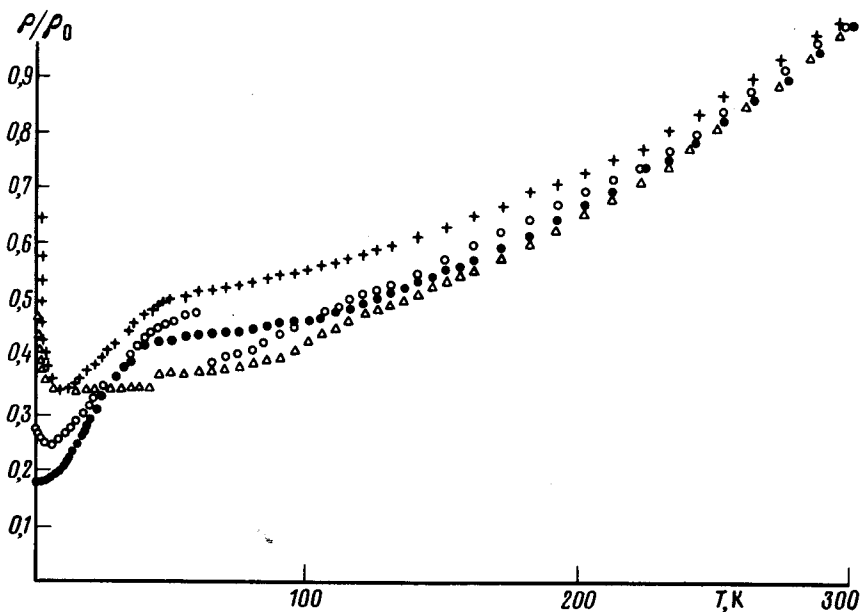


Рис. 2. Зависимость сопротивления от температуры на разных монокристаллах

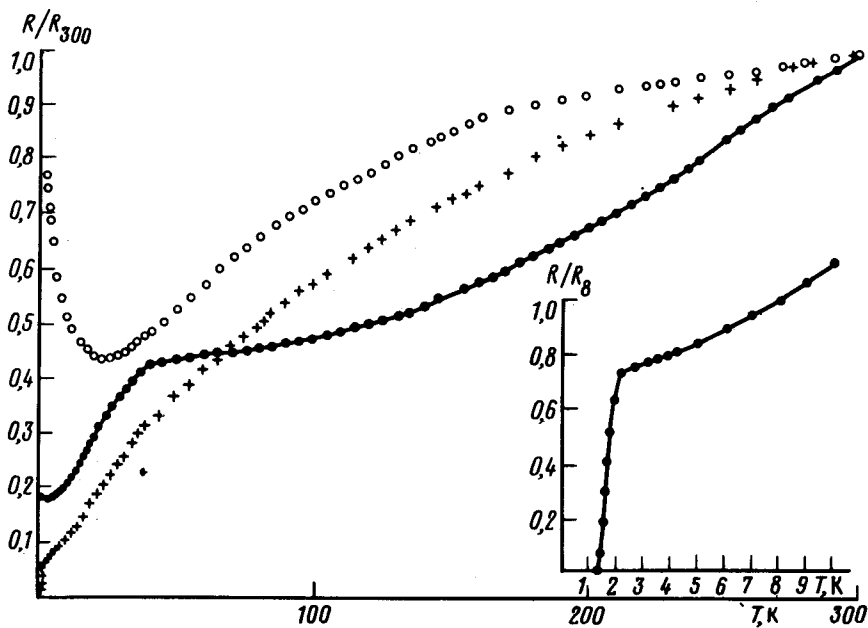


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления при разных давлениях (● – атм. давление, ○ – 9 кбар, + – 12 кбар). На вставке показана низкотемпературная часть сопротивления при 12 кбар

Зависимости сопротивления от температуры при различных давлениях показаны на рис. 3. Из рисунка видно, что в области давлений до 9 кбар и интервале 300 – 25 К зависимость сопротивления от температуры становится более слабой, чем при атмосферном давлении. В об-

ласти температур ниже 25 К сопротивление начинает возрастать. При увеличении давления до 12 кбар низкотемпературное возрастание сопротивления исчезает и при 2,2 К происходит довольно резкий сверхпроводящий переход, заканчивающийся при 1,5 К. Предпереходное нормальное сопротивление не достигает насыщения при низких температурах, оно продолжает монотонно падать вплоть до начала перехода. Температура T_c , оцененная по середине перехода, соответствует 1,8 К.

Возникает естественный вопрос, с чем связана наблюдаемая сверхпроводимость: с анионной или с катионной подрешеткой. Не исключена возможность, что сверхпроводимость реализуется по цепочкам ртутных атомов, как в случае ⁷, расположенным, в соответствии со структурными данными, некоррелированным образом друг относительно друга. Однако отсутствие анизотропии проводимости в плоскости катионного слоя при комнатной температуре, по-видимому, исключает возможность существования этой чрезвычайно интересной одномерной сверхпроводимости ⁸. Сверхпроводимость по ртути, возможно выданной на поверхность за счет разной сжимаемости катионной и анионной подрешеток ⁹, по-видимому, тоже исключена, так как наблюдаемая температура сверхпроводящего перехода существенно отличается от соответствующей температуры для ртути под давлением ¹⁰. Вероятнее всего сверхпроводимость реализуется по катионной подрешетке, однако здесь есть особенности, которые отличают изучаемое соединение от других органических сверхпроводников этого класса. Во-первых, упаковка катион-радикалов в слое нетипична для известных органических сверхпроводников ^{6,11}, во-вторых, для существующих органических сверхпроводников известна корреляция между величиной падения сопротивления образцов при охлаждении их от комнатной до гелиевых температур и шириной сверхпроводящего перехода: чем сильнее падение, тем уже переход. В изучаемом соединении относительное падение сопротивления невелико: при атмосферном давлении $R_{300}/R_{4,2} \approx 6$, а при 12 кбар $R_{300}/R_{4,2} \approx 15$. В то же время сверхпроводящий переход происходит довольно резко и его ширина составляет 0,7 К.

В заключение следует отметить, что при атмосферном давлении в области температур ниже 40 К соединение переходит в другое состояние (металлическое — с точки зрения проводимости) и вполне возможно, что сверхпроводящий переход реализуется в решетке, которая мало связана с решеткой при высоких температурах.

Выражаем глубокую благодарность И.Ф.Щеголеву за постоянный интерес к работе и ее поддержку, А.И.Ларкину и С.А.Бразовскому за полезное обсуждение и И.С.Краинскому за помощь в работе и предоставление криостата для измерений под давлением.

Литература

1. Parkin S.S., Ribault M., Jerome D., Bechgaard K. J. Phys. C., 1981, 14, 5305.
2. Ягубский Э.Б., Щеголев И.Ф., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 12.
3. Лаухин В.Н., Костюченко Е.Э., Сушко Ю.В., Щеголев И.Ф., Ягубский Э.Б. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 68.
4. Ягубский Э.Б., Щеголев И.Ф., Топников В.Н. и др. ЖЭТФ, 1985, 88, 244.
5. Williams J.M., Wang H.H. et al. Inorg. Chem., 1984, 23, 3839.
6. Parkin S.S., Engler E.M., Schumaker R.P. Phys. Rev. Lett., 1983, 50, 270.
7. Moses D., Denenstein A., Weger M. Phys. Rev. B., 1984, 28, 6324.
8. Little W.A. Phys. Rev. A., 1964, 134, 1416.
9. Datars W.R., Van Schundel A., Lass J.S., Chartier D., Gillespie R.J. Phys. Rev. Lett., 1978, 40, 1184.
10. Jennings L.D., Swenson C.A. Phys. Rev., 1958, 112, 31.
11. Шубаева Р.П., Каминский В.Ф., Бельский В.К. Кристаллография, 1984, 24, 1089.