

МЕТАСТАБИЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ β -(BEDT – TTF) $_2$ J $_3$ С ТЕМПЕРАТУРОЙ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА 7,5 К

В.Б. Гинодман, А.В. Гуденко, И.И. Засавицкий, Э.Б. Ягубский¹⁾

Обнаружено, что высокотемпературная сверхпроводящая фаза (BCF) с $T_c = 7,5$ К, возникающая в кристаллах β -(BEDT – TTF) $_2$ J $_3$ при наложении давления, имеет метастабильный характер. Наблюдавшееся значение T_c является, по-видимому, наибольшим для данной BCF в образцах β -(BEDT – TTF) $_2$ J $_3$, полученных методом химического окисления.

1. Подавляющее большинство кристаллов триклинной модификации (BEDT – TTF) $_2$ J $_3$ переходит в сверхпроводящее состояние при температуре 1,2 – 1,5 К. Однако, в ряде работ^{1,2} были высказаны предположения о возможности существования в кристаллах β -(BEDT – TTF) $_2$ J $_3$ примеси еще одной сверхпроводящей фазы с более высокой критической температурой. Действительно, в дальнейшем в работе³ было показано, что богатые иодом кристаллы ϵ -фазы состава (BEDT – TTF) $_4$ (J $_3$) $_2$ J $_8$, подвергнутые нагреву в вакууме, превращаются в β -(BEDT – TTF) $_2$ J $_3$ и в них при нормальном давлении наблюдается переход в сверхпроводящее состояние при $T_c \cong 6$ К. Проведенное в работах^{4,5} исследование влияния давления на сверхпроводящие свойства β -(BEDT – TTF) $_2$ J $_3$ показало, что при давлениях выше 1 кбар в этих кристаллах возникает новая сверхпроводящая фаза с $T_c = 7,5$ К. На основе полученных в⁴ данных о зависимости $T_c(P)$ для высокотемпературной сверхпроводящей фазы и о предполагаемой границе фазового раздела между исходной низкотемпературной и новой высокотемпературной сверхпроводящими фазами авторы⁴ предположили, что если удастся сохранить фазу высокого давления в метастабильном состоянии, то при нормальном давлении можно получить температуру сверхпроводящего перехода 10 – 11 К. Выяснению этого вопроса посвящена наша работа.

2. Нами исследовалось влияние относительно малых, до 1,5 кбар давлений на возможность образования и свойства новой высокотемпературной сверхпроводящей фазы в кристаллах β -(BEDT – TTF) $_2$ J $_3$, полученных химическим окислением (BEDT – TTF) триидом тетрабутиламмония в растворе трихлорэтана⁶. Необходимо отметить, что при нормальном давлении сверхпроводящий переход в этих образцах наблюдался только при $T_c = 1,2$ К и температурная зависимость сопротивления полностью совпадала с аналогичной зависимостью, полученной на образцах β -(BEDT – TTF) $_2$ J $_3$, исследованных нами в².

По методике, описанной в² 4-х контактным способом измерялось электросопротивление образцов, ток через образцы пропускаться в направлении оси \vec{a} . Образцы вместе с термометром помещались в бомбу, где путем сжатия газа создавалось гидростатическое давление. Величина давления непрерывно контролировалась и могла поддерживаться постоянной или изменяться желаемым образом в процессе охлаждения вплоть до температуры затвердевания газа. Для сжатия использовались гелий, водород или азот. Эксперимент проводился следующим образом: при комнатной температуре в бомбе давление поднималось до некоторой величины, значение которой варьировалось в разных опытах от 0,3 до 1,2 кбар (изменение сопротивления образцов с ростом давления при комнатной температуре показано на рис. 1, при $P = 1,5$ кбар сопротивление уменьшается в два раза), затем при постоянном давлении образец охлаждался до температуры ~ 90 К, при этой температуре давление понижалось до нормального и дальнейшее охлаждение проводилось при нормальном давлении, при этом наблюдался сверхпроводящий переход с $T_c = 7,5 \pm 0,1$ К (T_c определялась по середине перехода). Таким образом стало ясно, что при наложении давления и последующем охлаждении в кристаллах β -(BEDT – TTF) $_2$ J $_3$ происходит переход в новую высокотемпературную сверхпроводящую фазу, которая сохраняется в кристалле и при снятии давления. Далее мы попытались определить условия этого фазового превращения. Для этого после описанной выше процедуры образец отогревался до температуры, значение которой изменялось от 300 до 150 К, после чего сно-

¹⁾ Института химической физики Академии наук СССР.

ва охлаждался при нормальном давлении, при этом, если температура отогрева превышала 175 К, то сверхпроводящий переход при 7,5 К не наблюдался, если же температура отогрева была ниже 150 К, то снова наблюдался сверхпроводящий переход с $T_c = 7,5$ К. Изменение величины начального давления от 1,2 до 0,5 кбар не приводило к изменению T_c , во всех случаях после "сбрасывания" давления наблюдался довольно резкий переход, начинавшийся при $T = 8$ К, с шириной $\Delta T_c = 0,5 \div 0,7$ К, что говорит о хорошей однородности образцов. Если же величина начального давления была меньше 0,5 кбар, то наблюдался сверхпроводящий переход сложной формы, начинавшийся при 8 К и полностью заканчивающийся при $T = 1,2 \div 1,5$ К рис. 2.

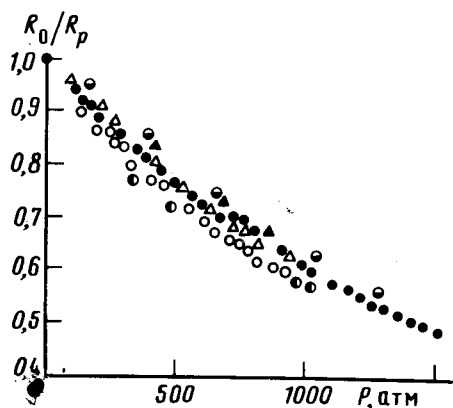


Рис. 1

Рис. 1. Изменение электросопротивления с ростом давления при комнатной температуре для нескольких образцов β -(BEDT - TTF) $_2$ J $_3$, полученных методом химического окисления

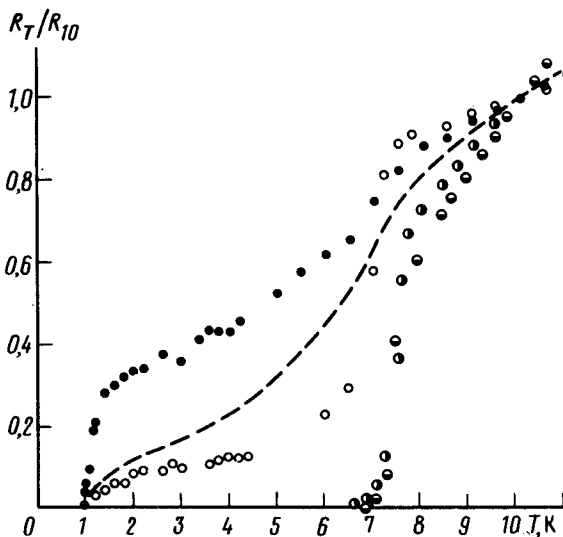


Рис. 2

Рис. 2. Сверхпроводящие переходы образцов β -(BEDT - TTF) $_2$ J $_3$. Образцы, полученные методом химического окисления: ● - образец, не подвергавшийся действию давления, ○ - образец, подвергнутый начальному давлению 1,1 кбар, ◐ - образец, подвергнутый начальному давлению 0,5 кбар, - - - - образец, подвергнутый начальному давлению 0,3 кбар, ○ - образец, полученный методом электрохимического окисления, не подвергавшийся действию давления. Все зависимости сняты при нормальном давлении

3. На основании проведенных экспериментов можно заключить, что в кристаллах β -(BEDT - TTF) $_2$ J $_3$, получаемых указанным выше способом при давлении 0,5 кбар происходит образование новой сверхпроводящей фазы с $T_c = 7,5$ К. Эта фаза является метастабильной и сохраняется при снятии давления, температура перехода новой сверхпроводящей фазы в исходную при нормальном давлении равна 160 ± 10 К.

Представленные в работе ⁴ данные по зависимости $T_c(P)$ для кристаллов β -(BEDT - TTF) $_2$ J $_3$, полученных также методом химического окисления и наши результаты для таких же кристаллов позволяют считать, что $T_c = 7,5$ К есть по-видимому наибольшее значение критической температуры для высокотемпературной сверхпроводящей фазы в таких кристаллах.

Полученные в данной работе результаты позволяют уточнить положение границы фазового раздела между низкотемпературной и высокотемпературной сверхпроводящими фазами, этот переход происходит уже при давлениях 0,4 - 0,5 кбар, а не при 1 кбар, как указано в ⁴. Это расхождение может быть связано как с некоторой неточностью в определении давления при низких температурах в камере с жидкостью в качестве среды, передающей давление, так и с некоторыми различиями в использованных образцах.

Нужно отметить, что, исследуя свойства кристаллов β -(BEDT - TTF) $_2$ J $_3$, полученных электрохимическим окислением (BEDT - TTF) в растворе трихлорэтана на платиновом аноде в режиме постоянного тока ($J = 10 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$) при $T = 50^\circ \text{C}$ с использованием в качестве электролита $(\text{Bu})_4\text{NJ}_3$, мы наблюдали в них при нормальном давлении сверхпроводящий переход суженой формы, начинавшийся также при 8 К с двумя четко выраженными "ступеньками" при $T = 7,5 \text{ К}$ и $T = 1,2 \text{ К}$. Отсюда следует, что в кристаллах, полученных таким способом, высокотемпературная сверхпроводящая фаза присутствует изначально и сосуществует с низкотемпературной фазой рис. 2, аналогичные "ступеньки" на кривых сверхпроводящих переходов в кристаллах β -(BEDT - TTF) $_2$ J $_3$ отмечались также в работах ^{7,8}.

Вопрос о природе высокотемпературных фаз, возникающих в кристаллах β -(BEDT - TTF) $_2$ J $_3$, получаемых разными способами: нагревом в вакууме кристаллов ϵ -фазы (BEDT - TTF) $_4$ (J $_3$) $_2$ J $_8$, действием давления на образцы β -(BEDT - TTF) $_2$ J $_3$ и существующей при нормальном давлении в некоторых кристаллах β -(BEDT - TTF) $_2$ J $_3$, полученных методом электрохимического окисления, нуждается в дополнительном выяснении, так же как и вопрос о причинах, в соответствии с которыми в рамках одной и той же кристаллической структуры одного и того же вещества реализуются две сверхпроводящие фазы столь сильно различающиеся по температуре сверхпроводящего перехода.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность И.Ф.Шеголеву, Л.Н.Булаевскому, В.И.Лаухину за неоднократное и полезное обсуждение результатов, Е.Э.Костюченко и А.А.Игнатьеву за помощь в получении образцов, Л.Н.Жерихиной за помощь в работе и А.Б.Фрадкову за неизменную поддержку.

Литература

1. Ягубский Э.Б., Шеголев И.Ф., Топников В.Н., Песоцкий С.И., Лаухин В.Н., Кононович П.А., Карцовник М.В., Зварыкина А.В., Дедик С.И., Буравов Л.И. ЖЭТФ, 1985, 88, 244.
2. Гинодман В.Б., Гуденко А.В., Жерихина Л.Н. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 41.
3. Мержанов В.А., Костюченко Е.Э., Лаухин В.Н., Любковская Р.М., Макова М.К., Шиббаева Р.П., Шеголев И.Ф., Ягубский Э.Б. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 146.
4. Лаухин В.И., Костюченко Е.Э., Сушко Ю.В., Шеголев И.Ф., Ягубский Э.Б. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 68.
5. Murata K., Tokumoto M., Anzai H., Bando H., Saito G., Kajimura K., Ishiguro T. Journ. of The Phys. Soc. of Japan, 1985, 54, 1236.
6. Костюченко Е.Э., Ягубский Э.Б., Нейланд О.Я., Ходаровский В.Ю. Изв. АН СССР, сер. химическая, 1984, № 12.
7. Ягубский Э.Б., Шеголев И.Ф., Топников В.Н., Песоцкий С.И., Макова Н.И., Лаухин В.Н., Костюченко Е.Э., Кононович П.А., Карцовник Н.В., Зварыкина А.В., Буравов Л.И. 23-е Всесоюзное совещание по физике низких температур. Тезисы докладов, часть I, стр. 124, Таллин, 1984.
8. Buravov L.I., Kartsovnik M.V., Kaminski V.F. et al. Synthetic metals. In press.