

СВЕРХПРОВОДЯЩИЙ ПЕРЕХОД В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ α -ФАЗЕ $(BEDT - TTF)_2 I_3$, ДОПИРОВАННОЙ ИОДОМ

*Э.Б. Ягубский, И.Ф. Шеголев, В.Н. Лаухин, Р.П. Шибаева, Е.Э. Костюченко,
А.Г. Хоменко, Ю.В. Сушко, А.В. Зварыкина*

При легировании иодом кристаллов α -фазы $(BEDT - TTF)_2 I_3$ переход металл – диэлектрик частично подавляется и наблюдается переход в сверхпроводящее состояние с $T_c = 3,1 \div 3,3$ К.

Соединение $(BEDT - TTF)_2 I_3$ существует в двух полиморфных модификациях, одна из которых (β -фаза) переходит в сверхпроводящее состояние при $T_c = 1,5$ К¹, а другая (α -фаза) испытывает резкий переход металл – диэлектрик в районе 140 К². Мы нашли, что допирование α -фазы иодом приводит к частичному подавлению перехода металл – диэлектрик и к появлению сверхпроводящего перехода при $T_c = 3,1 \div 3,3$ К.

Структура α -фазы, также, как и структура β -фазы, имеет двумерный характер. Для нее характерно присутствие слоев, составленных из молекулярных единиц $BEDT - TTF$ и разделенных слоями анионов I_3^- . Однако в отличие от аналогичного слоя β -фазы, состоящего из единиц $BEDT - TTF$ одного типа, в слое α -фазы присутствуют два типа по-разному ориентированных единиц $BEDT - TTF$.

Триклинная элементарная ячейка α - $(BEDT - TTF)_2 I_3$ имеет следующие параметры: $a = 10,785$ (7), $b = 9,172$ (7), $c = 17,39$ (1) Å, $\alpha = 82,08$ (3), $\beta = 96,92$ (3), $\gamma = 89,13$ (3)°, $V = 1690,3$ Å³, $Z = 2$, пространственная группа $P\bar{1}$. На рис. 1 представлена ее проекция вдоль диагонали $a' = a + b$. Молекулы $BEDT - TTF$, занимающие общие позиции III, III', III'', образуют одну стопку, а centrosymmetric молекулы I, II – другую. Распределение длин связей в единицах I, II близко к распределению, характерному для нейтральных молекул $BEDT - TTF$, в то время как единица III характеризуется распределением длин связей, характерным для катион-радикала³. Молекулы I и II не совсем параллельны друг другу (двугранный угол $\sim 11^\circ$) и их плоскости образуют с плоскостью III углы 109,5 и 120,3°, соответственно. В катион-радикальном слое имеются слабо укороченные контакты S...S. Таких контактов в α -фазе больше, чем в β -фазе, и их величина варьирует от 3,468 до 3,669 Å.

Проводимость кристаллов α - $(BEDT - TTF)_2 I_3$ измерялась на постоянном токе четырехконтактным методом в направлении оси $b' = b - a$. При комнатной температуре она имеет порядок 20 – 30 Ом⁻¹ · см⁻¹ и при понижении температуры вначале, как правило, незначительно (на $\sim 20 \div 40\%$) растет. При $T = 137$ К наблюдается резкий переход типа металл – диэлектрик: проводимость в интервале 2 – 3 градусов уменьшается примерно на два порядка и продолжает быстро падать при дальнейшем понижении температуры (рис. 2). Этот переход идет без гистерезиса.

Температурная зависимость проводимости существенно изменяется после выдержки кристаллов в насыщенных парах иода в течение часа при $T = 25^\circ$ С (рис. 3). Она начинает напоминать температурный ход сопротивления второй сверхпроводящей модификации (γ -фазы) системы $(BEDT - TTF) - I$ ⁴. Однако "горб" здесь достигает существенно большей величины: сопротивление в максимуме может быть в несколько десятков раз больше комнатного. Сверхпроводящий переход начинается в районе 4,5 К и сильно размыт, так что к 1,3 К он полностью не заканчивается (см. вставку на рис. 3). Середина перехода для двух измененных образцов лежит при $T = 3,1$ и 3,3 К. Рентгенографический анализ показывает, что параметры элементарной ячейки после допирования иодом не меняются.

Перед сверхпроводящим переходом образцы находятся в высокорезистивном состоянии: их сопротивление при $T = 4,5$ К может быть почти на порядок выше комнатного, т.е. про-

проводимость перед сверхпроводящим переходом составляет всего $2 - 5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Какой может быть природа сверхпроводящего состояния в таких условиях?

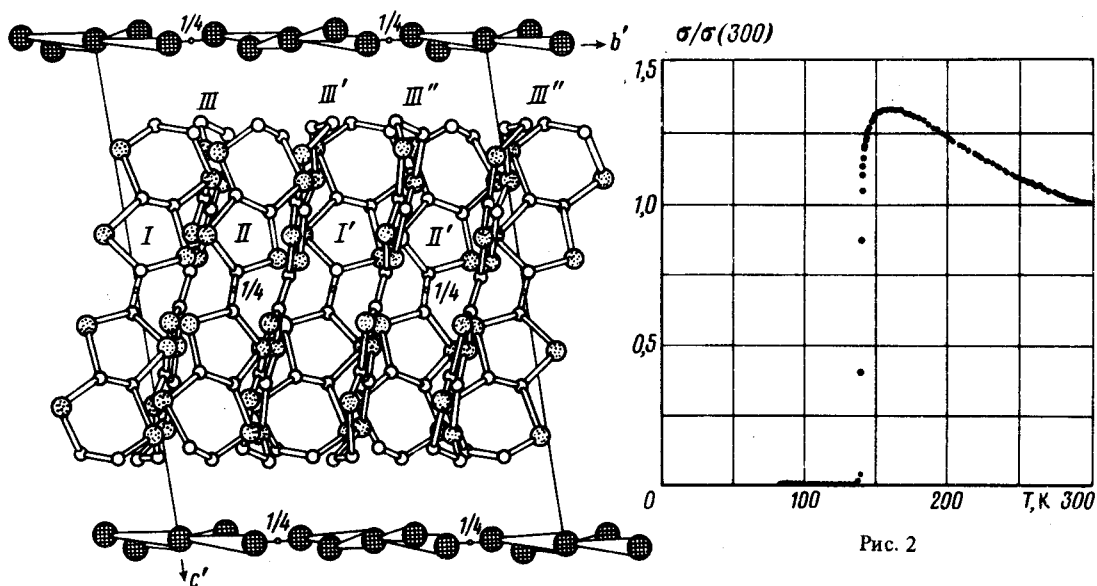


Рис. 1

Рис. 1. Проекция структуры $\alpha\text{-(BEDT - TTF)}_2\text{I}_3$ вдоль направления $a = a + b$

Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость проводимости кристаллов $\alpha\text{-(BEDT - TTF)}_2\text{I}_3$

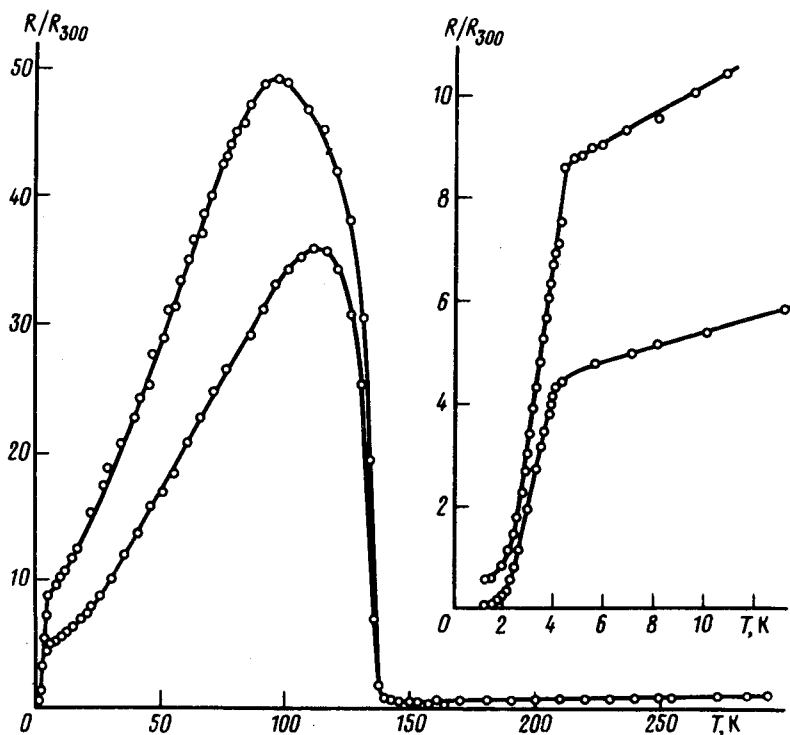


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления двух образцов $\alpha\text{-(BEDT - TTF)}_2\text{I}_3$, допированных иодом. На вставке показаны кривые сверхпроводящего перехода этих образцов

Возможно, что допирование иодом происходит неоднородно и только часть образца (такая, что рентгеноструктурный анализ ее не выявляет) переходит в другое проводящее со-

стояние, которое испытывает сверхпроводящий переход. Образование этой новой проводящей фазы, возможно, связано с тем, что избыточный иод, внедряясь между слоями молекул BEDT – TTF увеличивает степень их окисления. Это вполне возможно, так как часть молекул в недопированных кристаллах, по-видимому, нейтральна (см. выше). В этом случае допирование может приводить к увеличению плотности состояний и, следовательно, к возникновению или усилению сверхпроводимости. Сложением проводимостей этой новой модификации и исходной α -фазы можно получить зависимость, представленную на рис. 3. Из-за образующихся внутри кристалла границ сверхпроводящий переход может идти не до конца, а сопротивление образцов перед переходом может быть достаточно высоким.

С другой стороны не исключено, что мы имеем здесь дело со сверхпроводящим переходом, связанным в вырожденной примесной зоне, образовавшейся при допировании кристаллов иодом. Сверхпроводимость такого рода наблюдалась в обычных полупроводниках⁵. Однако там сверхпроводящий переход происходит при температурах ниже 1 К.

В заключение выражаем благодарность В.Ф.Каминскому за помощь в рентгенографическом исследовании кристаллов и М.В.Карцовнику за подготовку образцов для измерений.

Литература

1. Ягубский Э.Б., Щеголев И.Ф., Лаухин В.Н., Кононович П.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 12.
2. Каминский В.Ф., Прохорова Т.Г., Шубаева Р.П., Ягубский Э.Б. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 15.
3. Kobayashi H., Kato R., Mori T., Kobayashi A., et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1984, 107, 33.
4. Ягубский Э.Б., Щеголев И.Ф., Песоцкий С.И., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 275.
5. Коэн М., Глэдстоун Г., Йенсен М., Шриффер Дж. Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов. М.: Мир, 1972, с. 11.