

О ПРИРОДЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО

СОСТОЯНИЯ С $T_c = 7 \div 8$ К В β -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$ А.В.Зварыкина, П.А.Кононович, В.Н.Лаухин, В.Н.Молчанов¹⁾,С.И.Песоцкий, В.И.Симонов¹⁾, Р.П.Шибалева,

И.Ф.Щеголев, Э.Б.Ягубский

Кристаллы β -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$, полученные конверсией $\epsilon \rightarrow \beta$, имеют при нормальном давлении T_c до 7,5 К и являются мозаичными двойниками. Близость T_c и верхних критических полей этих кристаллов, и соответствующих величин фазы высокого давления можно объяснить подавлением в обоих случаях сверхструктурного перехода, приводящего к понижению T_c до 1,5 К.

1. В системе иодидов BEDT – TTF в настоящее время известно семь различных соединений. Состав и структура пяти из них описаны в ¹, о структуре и свойствах остальных фаз будет сообщено в ближайшее время. Некоторые из этих соединений являются сверхпроводниками при нормальном давлении ²⁻⁴.

Первоначально было обнаружено ², что кристаллы β -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$ переходят в сверхпроводящее состояние при $T_c \approx 1,5$ К (назовем их кристаллами β -1,5). Позже выяснилось ^{5, 6}, что в некоторых образцах этой фазы размытый сверхпроводящий переход начинается с 7 – 8 К, а также были обнаружены кристаллы с резким частичным переходом при тех же температурах ⁷. Этот последний результат был впоследствии воспроизведен в ⁸.

В ⁵⁻⁷ было высказано предположение, что такое поведение связано с существованием в системе (BEDT – TTF) – I еще одной сверхпроводящей фазы с T_c в районе 7 – 8 К. Было обнаружено, однако, что $T_c = 7-8$ К характерны и для кристаллов той же β -фазы, только полученных путем конверсии $\epsilon \rightarrow \beta$ ⁹ (назовем их кристаллами β -8).

С целью выяснения причин пятикратного возрастания T_c в таких кристаллах мы провели детальный поэтапный рентгенографический анализ одного из них в процессе превращения $\epsilon \rightarrow \beta$ и измерили анизотропию их верхних критических полей.

2. Для рентгенографического эксперимента был выбран монокристалл ϵ -фазы размера 0,5 × 0,7 × 0,1 мм³. Измерение интегральных интенсивностей 14 сильных рефлексов ϵ -фазы ¹, проводилось при комнатной температуре в конце каждого цикла нагрева кристалла при 70°С в течение 1,5 – 2 часов. Спустя 5,5 часов прогрева интенсивность рефлексов упала в ~ 20 раз, а их полуширина возросла от 0,22 до 1,24°. При этом ориентация кристалла существенно не изменилась. Через 8,5 часов прогрева рефлексы ϵ -фазы перестали регистрироваться.

¹⁾ Институт кристаллографии АН СССР.

Вместо них появились новые рефлексы, которые все удалось соотносить с рефлексами β -фазы ¹, предположив, что кристалл является двойником с осью второго порядка, совпадающей по направлению с осью моноклинности исходной ϵ -фазы. Отношение объемов двух индивидуумов в двойнике равно 3 : 2. Двойниковый шов лежит в плоскости (001), совпадающей с плоскостью (001) исходной ϵ -фазы. Ориентация осей (a_1, b_1, c_1) и (a_2, b_2, c_2) элементарных ячеек образовавшейся β -фазы по отношению к осям (a, b, c) ячейки ϵ -фазы определяется следующими соотношениями:

$$a_1 = 0,339 a + 0,263 b + 0,004 c$$

$$b_1 = 0,583 a - 0,114 b + 0,002 c$$

$$c_1 = 0,017 a + 0,229 b - 0,872 c$$

$$a_2 = 0,339 a - 0,263 b - 0,004 c$$

$$b_2 = 0,583 a + 0,114 b - 0,002 c$$

$$c_2 = 0,017 a - 0,229 b + 0,872 c$$

3. Малое число рефлексов и их большая размытость (полуширина $\sim 5^\circ$) свидетельствуют о том, что в результате конверсии $\epsilon \rightarrow \beta$ образуются мало совершенные мозаичные кристаллы. Средняя величина комнатной проводимости этих кристаллов порядка $15 \pm 5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ чуть меньше, чем у кристаллов β -1,5 ², а падение сопротивления к 10 К характеризуется величинами $R_{300} / R_{10} \simeq 150 - 200$ вместо значений 350 - 460.

Обращает на себя внимание заметная растянутость сверхпроводящего перехода, ширина которого существенно зависит от температуры и длительности процесса превращения $\epsilon \rightarrow \beta$. Начало же перехода практически всегда лежит при 8 - 8,5 К (рис. 1).

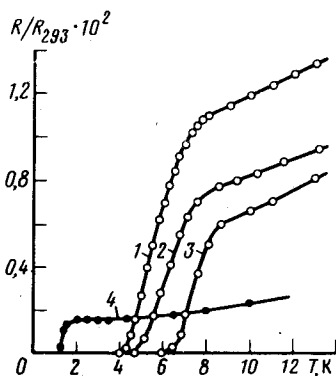


Рис. 1

Рис. 1. Примеры резистивных сверхпроводящих переходов в кристаллах β -8, полученных при разных режимах конверсии $\epsilon \rightarrow \beta$ (кривые 1, 2, 3). Для сравнения показан переход в кристалле β -1,5 (кривая 4)

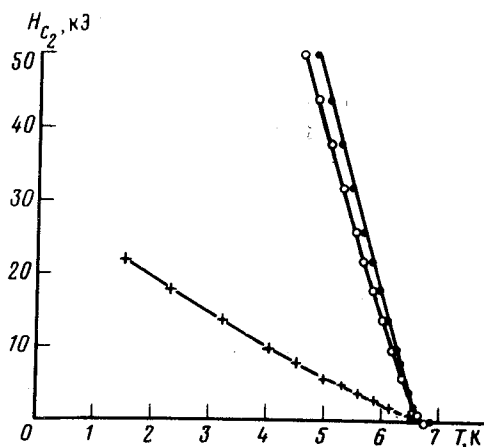


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость верхнего критического поля от температуры середины сверхпроводящего резистивного перехода в одном из кристаллов β -8: \bullet - $H \parallel a$, \circ - $H \parallel b^*$, \times - $H \parallel c^*$

На рис. 2 представлены зависимости верхних критических полей от температуры, соответствующей середине резистивного перехода одного из кристаллов β -8 в поле заданной величины и направления. Исследуемые кристаллы обнаруживают характерную двумерную анизотропию, при которой $H_{c2}^{(a)} \simeq H_{c2}^{(b^*)} \gg H_{c2}^{(c^*)}$. Величины производной $(dH_{c2}/dT)_{T_c}$ в направлениях a, b^* и c^* равны соответственно 27,5; 25 и 3,4 кЭ/К.

4. Температура перехода и величины $(dH_{c2}/dT)_{T_c}$ исследуемых кристаллов очень близки к аналогичным характеристикам фазы высокого давления, существующей в β -(BEDT - TTF)₂I₃ в области низких температур при $P \gtrsim 1$ кбар ¹⁰. Так, по измерениям ¹¹ при $P = 1,6$ кбар $(dH_{c2}^{(c^*)}/dT)_{T_c} = 2,9$ кЭ/К, $(dH_{c2}^{(a)}/dT)_{T_c} = 33$ кЭ/К. Это наводит на мысль, что возрастание температуры перехода с 1,5 до 7,5 К ^с в β -(BEDT - TTF)₂I₃ связано с тем, что по крайней мере часть образца, полученного в результате конверсии $\epsilon \rightarrow \beta$, оказывается в таком

состоянии, которое обычно устойчиво лишь при высоких давлениях. Та же причина может приводить к существованию при 7 – 8 К частичных сверхпроводящих переходов в кристаллах β -1,5⁷.

В этой связи можно предположить, что в β -(BEDT – TTF)₂I₃ изначально высокое T_c понижается до 1,5 К вследствие сверхструктурного перехода, происходящего при 180 К^{12, 13}, а повышение T_c до 7,5 К в фазе высокого давления¹⁰ связано с подавлением этого перехода. Неупорядоченность, характерная для кристаллов β -8, как сама по себе, так и вследствие связанных с ней напряжений может явиться другой причиной, приводящей к подавлению такого перехода²). Тогда совпадение сверхпроводящих характеристик этих кристаллов и фазы высокого давления получает естественное объяснение.

Авторы выражают глубокую благодарность А.И.Котову и Е.Э.Костюченко за предоставление образцов β -8 и ϵ -фазы.

Литература

1. Shibaeva R.P., Kaminskii V.F., Yagubskii E.B. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1985, 119, 361.
2. Ягубский Э.Б., Шеголев И.Ф., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 12.
3. Ягубский Э.Б., Шеголев И.Ф., Песоцкий С.И. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 275.
4. Ягубский Э.Б., Шеголев И.Ф., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 387.
5. Ягубский Э.Б., Шеголев И.Ф., Топников В.Н. и др. 23-е Всесоюзное совещание по физике низких температур. Тезисы докладов, часть I, Таллин, 1984, с.
6. Ягубский Э.Б., Шеголев И.Ф., Топников В.Н. и др. ЖЭТФ, 1985, 88, 244.
7. Buravov L.I., Zvarykina A.V., Kartsovnik M.V. et al. Synth. Met., 1985, 11, 207.
8. Tokumoto M., Murata K., Bando H. et al. Solid State Comm., 1985, 54, 1031.
9. Мерджанов В.А., Костюченко Е.Э., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 146.
10. Лаухин В.Н., Костюченко Е.Э., Сушко Ю.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 68.
11. Murata K., Tokumoto M., Anzai H. et al. Synth. Met., in press.
12. Lung P.C.W., Emge T.J., Beno M.A. et al. JACS, 1984, 106, 7644.
13. Whangbo M.-H., Williams J.M., Lung P.C.W. et al. JACS, 1985, 107, 5815.
14. Булаевский Л.Н., Гинзбург В.Л., Жарков Г.Ф. и др. Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. М.: Наука, 1977, с. 251.