

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ В $(\text{ET})_4\text{Hg}_{2,89}\text{Br}_8$ ПРИ $T_c = 4,3$ К И АНИЗОТРОПИЯ КРИТИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

*Р.Н.Любовская, Е.И.Жилева, С.И.Песоцкий, Р.Б.Любовский, Л.О.Атовмян,
О.А.Дьяченко, Т.Г.Тахиров*

Расшифрована структура нового органического металла $(\text{ET})_4\text{Hg}_{2,89}\text{Br}_8$, который переходит в сверхпроводящее состояние при $T_c = 4,3$ К при атмосферном давлении. Рентгеноструктурные данные показывают существование двух несоизмеримых решеток. Для верхних критических полей H_{c2}^{\parallel} и H_{c2}^{\perp} характерна положительная кривизна в зависимости от температуры. Анизотропия $(H_{c2}^{\parallel}/H_{c2}^{\perp})_{T_c} = 20$, а в области низких температур $dH_{c2}^{\parallel}/dT \approx 100$ кЭ/К и $dH_{c2}^{\perp}/dT \approx 18$ кЭ/К.

Среди органических проводников на основе ET (ET-бис-(этилендитио)тетратиафульвален) наибольший интерес представляют соли с линейными анионами I_3^- , IBr_2^- и AuI_2^{1-3} , поскольку в них реализуется сверхпроводящее состояние при атмосферном давлении. При исследовании большого числа солей ET с объемными анионами только соли ET с анионами ReO_4^{4-} и $\text{Hg}_3\text{Cl}_8^{2-5}$ перешли в сверхпроводящее состояние при давлениях 7 и 12 кбар соответ-

вечно. Недавно мы сообщили ⁶ о соединении ET с броммеркуратным анионом с широким сверхпроводящим переходом при атмосферном давлении, которое представляет, по-видимому, смесь нескольких сверхпроводящих фаз. В настоящее время в этой системе нами выделена сверхпроводящая фаза с $T_c = 4,3\text{K}$. В данной работе мы сообщаем об особенностях структуры, сверхпроводящего перехода и анизотропии верхних критических полей этой фазы.

В результате рентгеноструктурного исследования уточненный состав этого соединения соответствует формуле $(\text{ET})_4\text{Hg}_{2,89}\text{Br}_8$. Основным мотивом упаковки является чередование двумерных слоев из органических молекул ET и слоев из неорганических анионов, как это характерно для всех солей ET. Особенностью данного сверхпроводника, как и сверхпроводника с хлормеркуратным анионом ⁵, является то, что его кристаллическая структура описывается двумя несоизмеримыми моноклинными решетками с параметрами — (I): $a = 11,219(3)$, $b = 8,706(2)$, $c = 37,105(7)$ Å, $\beta = 90,97(4)^\circ$, пространственная группа $I 2/c$; — (II): $a = 3,877(1)$, $b = 8,706(2)$, $c = 37,141(7)$ Å, $\beta = 87,30(4)^\circ$, пространственная группа $I 2$. Сбор и обработка соответствующих двух независимых массивов экспериментальных данных с одного кристалла (дифрактометр ДАР-УМ, $\text{CuK}\alpha$, 1945 и 388 рефлексов для массивов I и II, структура I и II уточнены до $R = 0,070$ и $0,074$ соответственно) показали, что решетка I состоит из атомов ET и Br, а решетка II — из атомов Hg, причем периодичность расположения атомов Hg отличается от периодичности расположения атомов ET и Br. Обнаруженное в исследуемом сверхпроводнике несовпадение периодов идентичности для разных атомов одной молекулы приводит к очень важному выводу: длины связей Hg — Br в броммеркуратном анионе, а также расстояния между атомами Hg и атомами ET описываются не постоянными величинами, как обычно в кристаллохимии, а изменяются от одной элементарной ячейки к другой в зависимости от каждой конкретной позиции атома Hg (рис. 1). Кристаллы имеют форму ромбов и их морфология связана с направлением кристаллографических осей: ось a направлена вдоль длинной диагонали ромба, а ось b — вдоль короткой.

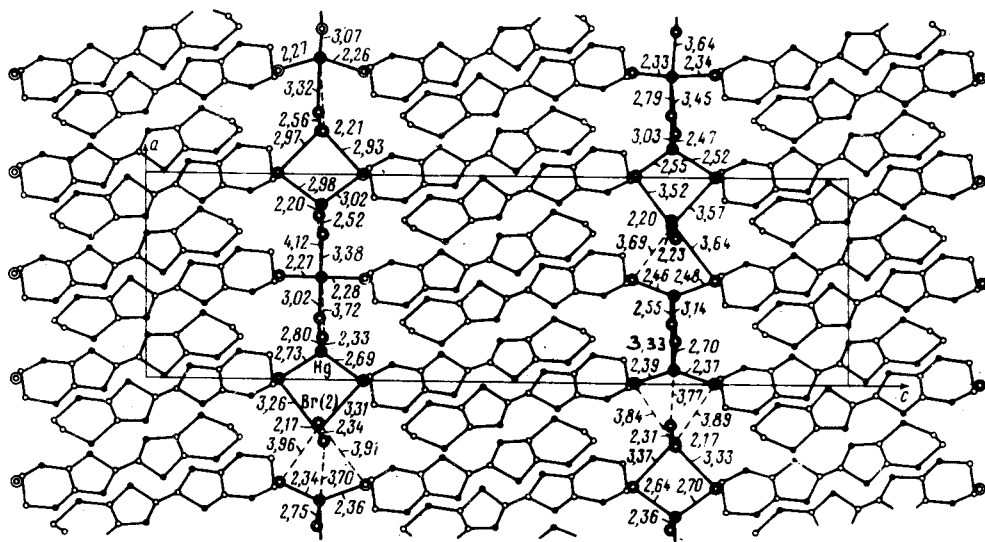


Рис. 1. Проекция структуры соли $(\text{ET})_4\text{Hg}_{2,89}\text{Br}_8$ вдоль направления b . Слои ET чередуются с слоями анионов: ● — Hg, ⊙ — Br

При охлаждении кристалла от комнатной до гелиевых температур его продольное сопротивление (ρ_{\parallel}) падает незначительно. Так, для разных кристаллов $R_{300}/R_6 \approx 5 - 10$, что на полтора — два порядка меньше аналогичных значений для солей ET с линейными анионами ^{1, 7, 8}. Такая зависимость сопротивления, по-видимому, связана с наличием несоизмеримых решеток и специфической упаковкой молекул ET в катионном слое. Поперечное сопротивление кристалла (ρ_{\perp}) с понижением температуры незначительно возрастает и имеет широ-

кий максимум при 40 – 60 К. Ниже 20 К как ρ_{\parallel} , так и ρ_{\perp} ускоренно падают и при $T = 3,8$ К для обоих направлений сопротивление исчезает. На рис. 2 показано поведение ρ_{\perp} в нулевом поле и в поле 50 кЭ, приложенном перпендикулярно плоскости кристалла. Из рисунка видно, что сверхпроводящий переход начинается при $T \approx 5,0$ К и середина его лежит при $T_c = 4,3$ К.

При определении верхних критических полей магнитное поле ориентировалось перпендикулярно плоскости ab кристалла (H_{c2}^{\perp}) и вдоль разных направлений параллельно плоскости ab (H_{c2}^{\parallel}). При этом измерялось ρ_{\perp} . Значения критических полей H_{c2}^{\parallel} и H_{c2}^{\perp} при температурах T_c определялись по серединам сверхпроводящих переходов на кривых $\rho_{\perp}(T)$ при фиксированных полях. Полученные кривые приведены на рис. 3. Отметим отсутствие анизотропии полей H_{c2}^{\parallel} для разных направлений H в плоскости ab . Из рис. 3 видно, что кривые $H_{c2}(T)$ имеют положительную кривизну для разных направлений поля.

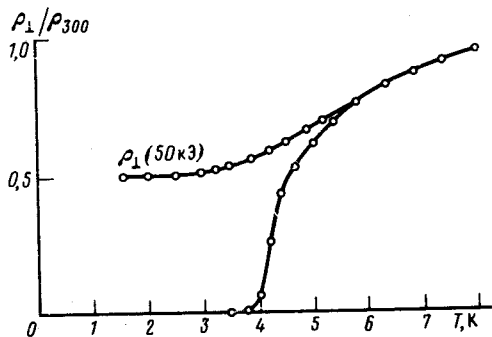


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления ρ_{\perp} в полях $H = 0$ и $H = 50$ кЭ

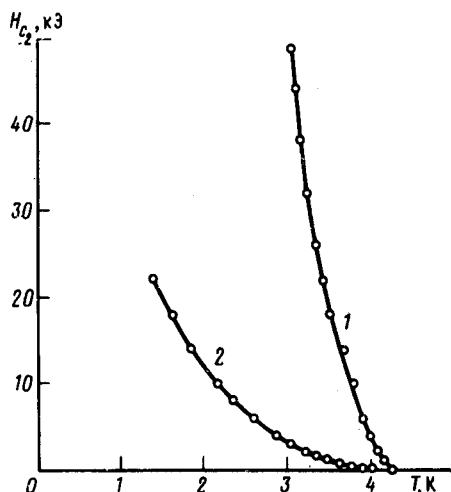


Рис. 3. Зависимость верхних критических полей H_{c2}^{\parallel} и H_{c2}^{\perp} от температуры: 1 – магнитное поле H направлено параллельно плоскости кристалла ab , 2 – $H \perp ab$

Для ранее изученных органических сверхпроводников на основе ET^{7-10} и $TMTSeF^{11}$ верхние критические поля линейно зависят от температуры, положительная кривизна наблюдалась лишь в фазе β -8 соли $(ET)_2I_3$ для поля H_{c2}^{\perp} ^{12,13}. Из двух возможных эффектов – орбитального и спинового, определяющих влияние магнитного поля на сверхпроводимость, для солей ET и $TMTSeF$ наиболее существенным является орбитальный. Спиновые эффекты, связанные с парамагнетизмом Паули, несущественны, так как наблюдаемые в эксперименте величины критических полей лежат ниже полей, характерных для парамагнитного предела Чандрасекхар – Клогстона⁷⁻¹¹.

В рамках теории Гинзбурга – Ландау для модели анизотропной зонной структуры оценим для изучаемой соли значения корреляционных длин ξ_{\perp} и ξ_{\parallel} (перпендикулярно и параллельно плоскости ab), пользуясь соотношениями

$$H_{c2}^{\perp}(0) = \frac{\phi_0}{2\pi \xi_{\parallel}^2(0)} \quad \text{и} \quad H_{c2}^{\parallel}(0) = \frac{\phi_0}{2\pi \xi_{\parallel}(0) \xi_{\perp}(0)}$$

При этом мы считаем изотропными критические поля в плоскости ab , а значения $H_{c2}^{\perp}(0)$ и $H_{c2}^{\parallel}(0)$ получаем линейной экстраполяцией зависимости $H_{c2}(T)$ вблизи T_c . Для корреляционных длин Гинзбурга – Ландау при $T = 0$ мы получили $\xi_{\parallel}(0) = 343$ Å и $\xi_{\perp}(0) = 17$ Å. Анизотропия критических полей вблизи T_c $H_{c2}^{\parallel}/H_{c2}^{\perp} = \xi_{\parallel}/\xi_{\perp} \approx 20 : 1$ и совпадает с анизотропией полей соли β - $(ET)_2I_3$ ⁷. Заметим, что корреляционная длина соответствующая направлению

поперек слоев аниона и катиона, вдвое меньше параметра решетки в этом направлении. Отметим расхождение значений анизотропии проводимости, оцененной из анизотропии критических полей ($\mu \approx 400$ вблизи T_c) и из измерений продольной и поперечной проводимостей ($\mu \approx 3000 - 6000$ при комнатной температуре и возрастает с понижением температуры). Такое расхождение, по-видимому, связано с необходимостью рассматривать соль $(\text{ET})_4\text{Hg}_{2,89}\text{Vt}_8$ как "грязный" сверхпроводник.

С другой стороны, на основе линейной экстраполяции низкотемпературной части кривых $H_{c2}(T)$ к $T=0$ мы можем оценить $H_{c2}^{\perp}(0) \approx 50$ кЭ и $H_{c2}^{\parallel}(0) \approx 400$ кЭ. Видно, что $H_{c2}^{\parallel}(0)$ значительно превышает парамагнитный предел $H_p = 18,4 \cdot T_c \approx 79$ кЭ. Если такое превышение парамагнитного предела действительно имеет место, то оно, возможно связано со значительным влиянием спин-орбитального рассеяния на парамагнитный эффект¹⁴. По низкотемпературной части $H_{c2}(T)$ мы оценили значение dH_{c2}^{\parallel}/dT . Получается величина, рекордная для органических сверхпроводников, $dH_{c2}^{\parallel}/dT \approx 100$ кЭ/К. Аналогичным образом определенное значение dH_{c2}^{\perp}/dT составляет ≈ 18 кЭ/К.

Таким образом, температурный ход ρ_{\parallel} и ρ_{\perp} , значения корреляционных длин Гинзбурга — Ландау, большая анизотропия и положительная кривизна температурных зависимостей верхних критических полей, которая является "универсальным свойством слоистых соединений"¹⁵, позволяют полагать, что соединение $(\text{ET})_4\text{Hg}_{2,89}\text{Vt}_8$ является двумерным сверхпроводником.

Авторы выражают глубокую признательность И.Ф.Щеголеву за поддержку и постоянный интерес к работе, В.Н.Лаухину и А.В.Зварыкиной за помощь в эксперименте.

Литература

1. Язубский Э.Б., Щеголев И.Ф., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 12.
2. Williams J.M., Wang H.H., Beno M.A. et al. Inorg. Chem., 1984, 23, 3839.
3. Wang H.H., Beno M.A., Ceiser U. et al. Inorg. Chem., 1985, 24, 2465.
4. Parkin S.S.P., Engler E.M., Schumaker R.P. Phys. Rev. Lett., 1983, 50, 270.
5. Любовская Р.Н., Любовский Р.Б., Шиббаева Р.П. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, 42, 380.
6. Любовская Р.Н., Жилыева Е.И., Зварыкина А.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 45, 416.
7. Tokimoto M., Bando H., Anzai H. et al. J. Phys. Soc. Japan, 1985, 54, 869.
8. Tokimoto M., Anzai H., Bando H. et al. J. Phys. Soc. Japan, 1985, 54, 1669.
9. Carlson K.D., Grabtree G.M., Nunez L. et al. Solid State Comm., 1986, 57, 89.
10. Shwenk H., Parkin S.S.P., Lee V.G. et al. Phys. Rev., 1986, B34, 3156.
11. Choi M.Y., Chaikin P.M., Haen P. et al. Sol. State Comm., 1982, 41, 225.
12. Булаевский Л.Н., Гигодман В.В., Гуденко А.В. Письма в ЖЭТФ, 1987, 45, 355.
13. Зварыкина А.В., Кононович П.А., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1986, 43, 257.
14. Clemm K.A., Luther A., Beasley M.R. Phys. Rev., 1975, B12, 887.
15. Woolam J.A., Somoano R.B., O'Conner R. Phys. Rev. Lett., 1974, 32, 712.