

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ТИПА МЕТАЛЛ–ПОЛУПРОВОДНИК С ГИГАНТСКИМ ГИСТЕРЕЗИСОМ В ОРГАНИЧЕСКОМ МЕТАЛЛЕ (ET)₂IBr₂

*Н.В.Авраменко, А.В.Зварыкина, В.Н.Лаухин,
Е.Э.Лаухина, Р.Б.Любовский, Р.П.Шибалева*

Сообщается об обнаружении прямого и обратного фазового структурного $\beta \rightleftharpoons \alpha$ перехода в органическом комплексе (ET)₂IBr₂. Данный переход имеет гигантский гистерезис, что позволяет сохранять сверхпроводящую β - или полупроводниковую α -фазы при нормальных условиях.

1. Среди органических металлов на основе ET–бис (этилендитио) тетраиафульвалена – в настоящее время обнаружен целый класс сверхпроводников состава (ET)₂X, где X – I₃, IBr₂, AuI₂, Cu(NCS)₂ с температурами перехода, T_c , от 1,4 К для β_L –(ET)₂I₃¹ до 10,5 К для (ET)₂Cu(NCS)₂². Почти каждое указанное соединение может кристаллизоваться в различных полиморфных модификациях. Так, например, комплекс (ET)₂I₃ существует, по крайней мере, в пяти фазовых состояниях, четыре из которых переходят в сверхпроводящее состояние: при $T_c \approx 1,4$ К (β_L -фаза)¹, $\sim 7,5$ К (β_H)³, $\sim 3,5$ К (θ)⁴, $\sim 3,6$ К (K)⁵, а пятая (α -фаза) имеет переход металл – диэлектрик при 137 К⁶. Иногда сверхпроводящие фазы с более высокими T_c невозможно получить прямым химическим или электрохимическим синтезом. Так, β_H -фаза получается либо из β_L под давлением $P \gtrsim 0,5$ кбар^{3, 7}, либо из α -фазы при нагреве выше 80°С⁸. В последнем случае ее можно сохранить в метастабильном состоянии при нормальных условиях. Это делает актуальным исследовать возможные фазовые превращения в данном семействе органических металлов (ET)₂X под действием давления и температуры.

В данной работе мы сообщаем об обнаружении прямого и обратного ($\beta \rightleftharpoons \alpha$) превращений в соединении (ET)₂IBr₂. Причем, этот фазовый переход идет с аномально большим гистерезисом, что и позволяет сохранять β - или α -фазу в метастабильном состоянии при нормальных условиях.

2. Смесь кристаллов α - и β -(ET)₂IBr₂ была получена химическим окислением концентрированного раствора ET в нитробензоле пятикратным избытком (Et)₄NIBr₂. Суммарный выход такой реакции составляет $\sim 67\%$. При этом внешняя форма образующихся кристаллов в большинстве случаев настолько совершенна, что позволяет чисто визуально различать β - и α -модификации (ET)₂IBr₂. Внутреннее совершенство и высокая чистота образующихся монокристаллов характеризуются рекордно большими для органических металлов отношениями комнатного сопротивления к остаточному: $R_{295\text{K}}/R_{3,5\text{K}} \gtrsim 4000$ и малой шириной сверхпроводящего перехода: $\Delta T_c \approx 0,1$ К, при этом $T_c = 2,8$ К (рис. 1, кривая I). Комнатная проводимость для них составляет: $\alpha_{295\text{K}} \approx 50 \pm 10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что примерно вдвое больше, чем для β -(ET)₂I₃.

На рис. 2 представлена зависимость сопротивления одного из монокристаллов β -(ET)₂IBr₂ от давления. Видно, что сопротивление вначале плавно уменьшается с увеличением давления, а при $P \approx 18$ кбар происходит резкое возрастание сопротивления почти на порядок, после чего оно продолжает опять монотонно падать. При уменьшении давления обратного скачка сопротивления не происходит, и сопротивление монотонно возрастает вплоть до полного снятия давления. Рентгенографический анализ однозначно показывает, что в результате такого

воздействия высокого давления кристаллы β -(ET) $_2$ IbBr $_2$ переходят в α -(ET) $_2$ IbBr $_2$. Проводимость монокристаллов α -(ET) $_2$ IbBr $_2$ на порядок меньше, чем проводимость β -(ET) $_2$ IbBr $_2$ ^{9, 10}. Образующаяся таким образом α -фаза в соединении (ET) $_2$ IbBr $_2$ сохраняется при нормальных условиях неограниченно долгое время: кристаллы такой α -фазы лежали у нас более двух лет.

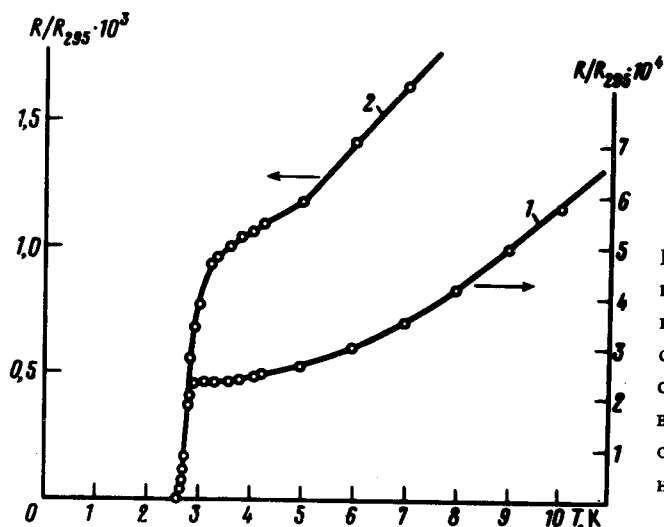


Рис. 1. Температурная зависимость нормированного сопротивления кристаллов β -(ET) $_2$ IbBr $_2$ в области сверхпроводящего перехода: 1 – образец, полученный непосредственно в химическом синтезе; 2 – образец после $\alpha \rightarrow \beta$ превращения (см. текст)

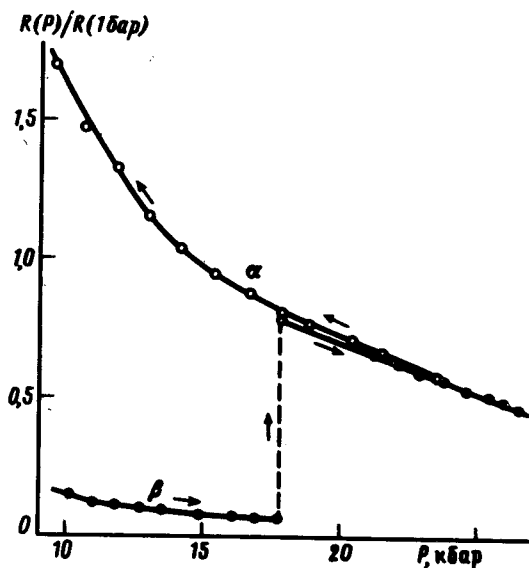


Рис. 2. Зависимость сопротивления от давления в районе $\beta \rightarrow \alpha$ фазового перехода кристалла (ET) $_2$ IbBr $_2$

Чтобы перевести обратно кристаллы (ET) $_2$ IbBr $_2$ из α -фазы в β -фазу, необходимо их нагреть при нормальном давлении до температуры $T = 153 \div 155^\circ \text{C}$ (рис. 3). При этом, как видно из рис. 3, наблюдается обратный скачок сопротивления и полупроводниковая температур

ная зависимость сопротивления сменяется на металлическую. Охлаждение до низких температур этих кристаллов показало, что и после такого фазового перехода кристаллы остаются достаточно высокосоввершенными: $R_{2,95\text{K}}/R_{3,5\text{K}} \approx 1000$, ширина сверхпроводящего перехода составляет $\Delta T_c \approx 0,5\text{ K}$ и $T_c \approx 2,8\text{ K}$ (рис. 1, кривая 2). Эти кристаллы дают богатые четкими рефлексами рентгенограммы, чего не наблюдалось в случае $\alpha \rightarrow \beta$ перехода для комплекса $(\text{ET})_2\text{I}_3$ ⁸.

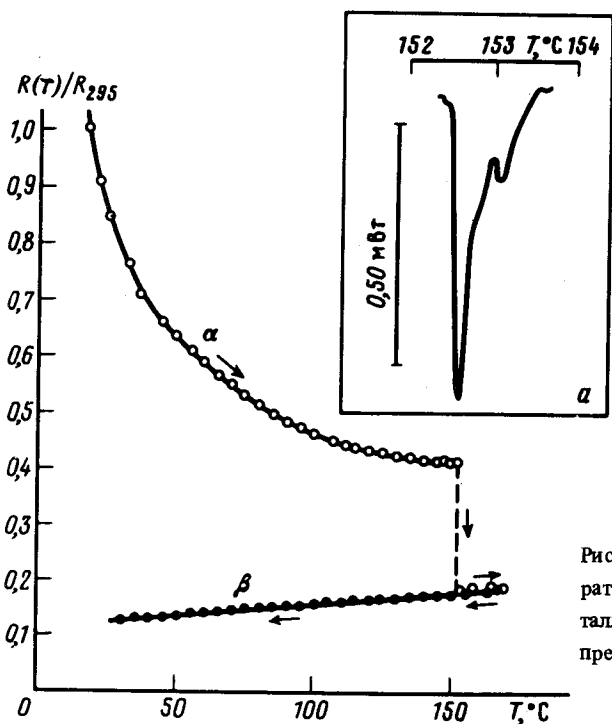


Рис. 3. Зависимость сопротивления от температуры в районе $\alpha \rightarrow \beta$ превращения кристалла $(\text{ET})_2\text{IBr}_2$, а — термограмма $\alpha \rightarrow \beta$ превращения

Фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ в соединении $(\text{ET})_2\text{IBr}_2$ идет с поглощением тепла. Термограмма этого превращения (рис. 3а) была получена на дифференциальном сканирующем калориметре Mettler DSC-20. Скрытая теплота перехода составляет $\Delta H \approx 0,5 \pm 0,1$ Дж/г, что на порядок меньше, чем аналогичная величина для $\alpha \rightarrow \beta$ превращения в соединении $(\text{ET})_2\text{I}_3$ ⁸. Обращаем также внимание на то, что в отличие от $(\text{ET})_2\text{I}_3$ превращение $\alpha \rightarrow \beta$ в соединении $(\text{ET})_2\text{IBr}_2$ идет очень резко и имеет, по-видимому, мартенситный характер. Такой же характер имеет и обратное $\beta \rightarrow \alpha$ превращение, но под давлением.

Величина объемного эффекта $\beta \rightleftharpoons \alpha$ перехода в $(\text{ET})_2\text{IBr}_2$, вычисленная из данных рентгеноструктурного анализа, составляет $\Delta V/V_0 \approx 0,5\%$, в то время как для аналогичного перехода в комплексе $(\text{ET})_2\text{I}_3$ — $\Delta V/V_0 \approx 0,8\%$. Так как данные образцы очень хрупки, то даже такой небольшой объемный эффект приводит к тому, что монокристаллы, особенно большого размера, в процессе $\alpha \rightarrow \beta$ перехода часто разрушаются, и чтобы получить кривые типа, показанных на рис. 3, необходимо брать очень маленькие образцы.

3. Итак, комплекс $(\text{ET})_2\text{IBr}_2$ можно перевести из сверхпроводящей β -фазы в полупроводниковую α -фазу и наоборот. Гистерезис этого превращения аномально велик, что позволяет сохранять обе фазы при нормальных условиях в метастабильном состоянии неограниченно длительное время. Область стабильного существования α -фазы находится при высоких давлениях, а β -фазы — при $T \gtrsim 155^\circ\text{C}$.

Следует отметить, что по характеру структуры катионного и анионного слоев α - и β -модификации соединения $(\text{ET})_2\text{IbI}_2$ ближе друг к другу, чем α - и β -фазы комплекса $(\text{ET})_2\text{I}_3$ ⁹⁻¹¹. При переходе $\beta \rightarrow \alpha$ в $(\text{ET})_2\text{IbI}_2$ период a приблизительно удваивается, направление катион-радикальных стопок [110] (период вдоль этого направления равен 8,777 Å) становится [010] направлением ($b = 8,898 \text{ \AA}$) и соседние стопки перестают быть эквивалентными. В анионном слое все IbI_2^- параллельны как в α -, так и в β -фазах^{9, 10}. Таких аналогий нельзя усмотреть при сопоставлении структур α - и β -фаз для $(\text{ET})_2\text{I}_3$ ¹¹. Именно этим объясняется, вероятно, тот факт, что при наложении давления β - $(\text{ET})_2\text{IbI}_2$ может переходить в α - $(\text{ET})_2\text{IbI}_2$ и при нагревании: α - $(\text{ET})_2\text{IbI}_2$ переходит в β - $(\text{ET})_2\text{IbI}_2$ со скрытой теплотой превращения на порядок меньшей, чем для $\alpha \rightarrow \beta$ превращения $(\text{ET})_2\text{I}_3$ ⁸ и меньшим объемным эффектом. По этой же причине, по-видимому, не идет и переход β - $(\text{ET})_2\text{I}_3$ в α - $(\text{ET})_2\text{I}_3$ даже под высоким давлением: приложение давления вплоть до $P \approx 60$ кбар не приводит к образованию α - $(\text{ET})_2\text{I}_3$, а стабилизирует β_H -фазу с $T_c \approx 8 \text{ K}$ ¹².

В заключение мы выражаем благодарность Э.Б. Ягубскому и И.Ф. Щеголеву за интерес к данной работе и ее поддержку.

Литература

1. Ягубский Э.Б., Щеголев И.Ф., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 12.
2. Urayama H., Yamochi H., Saito G. et al. Chem. Lett., 1988, 55.
3. Лаухин В.Н., Костюченко Е.Э., Сушко Ю.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 68.
4. Kobayashi H., Kato T., Kobayashi A. et al. Chem. Lett., 1986, 789.
5. Kato R., Kobayashi H., Kobayashi A. et al. Chem. Lett., 1987, 507.
6. Каминский В.Ф., Прохорова Т.Г., Шibaева Р.П., Ягубский Э.Б. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 15.
7. Гинодман В.Б., Гуденко А.В., Кононович П.А. и др. Письма в ЖЭТФ, 1986, 44, 523.
8. Барам Г.О., Буравов Л.И., Дегтярев Л.С. и др. Письма в ЖЭТФ, 1986, 44, 293.
9. Williams J.M., Wang H.H., Veno M.A. et al. Inorg. Chem., 1984, 23, 3839.
10. Шibaева Р.П., Лобковская Р.М., Симонов М.А. и др. Кристаллография, 1986, 31, 1105.
11. Каминский В.Ф., Лаухин В.Н., Мержанов В.А. и др. Изв. АН СССР, сер. хим., 1986, № 2, 342.
12. Зварыкина А.В., Карцовник М.В., Лаухин В.Н. и др. ЖЭТФ, 1988, 94, 277.

Отделение института химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8 сентября 1988 г.