

## ВЛИЯНИЕ СОВЕРШЕНСТВА ОБРАЗЦОВ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ХЛОРИДЕ ТЕТРАСЕЛЕНОТЕТРАЦЕНА $(TSeT)_2Cl$

П.А.Кононович, В.Н.Лаухин, С.И.Песоцкий  
И.Ф.Щеголев, А.Г.Хоменко

Синтезированы монокристаллы органического металла  $(TSeT)_2Cl$  с высокой степенью совершенства. Обнаружено, что фазовый переход металл – полуметалл в таких образцах приобретает ряд новых особенностей.

В отличие от большинства известных квазиодномерных органических металлов, в комплексе  $(TSeT)_2Cl$  при низких температурах и нормальном давлении происходит переход металл – полуметалл, а не металл – изолятор<sup>1,2</sup>. Его проводимость с понижением температуры растет, достигая максимума при  $26 \div 27$  К, после чего она падает, но не стремится к нулю при  $T \rightarrow 0$ , а остается довольно большой (порядка комнатной величины) вплоть до  $T = 0,4$  К<sup>3</sup>. При давлении  $\sim 5$  кбар в  $(TSeT)_2Cl$  происходит фазовый переход первого рода в новое металлическое состояние, которое остается стабильным во всем исследованном диапазоне температур, вплоть до  $1,3$  К<sup>4</sup>.

Известно, что условия синтеза и кристаллизации оказывают большое влияние на свойства квазиодномерных органических металлов, так как их варьирование приводит к образцам разной степени совершенства. Для комплекса  $(TSeT)_2Cl$  хорошими критериями степени совершенства монокристаллов могут служить относительная величина максимума проводимости  $(\sigma_{max}/\sigma_{300})$  в фазе низкого давления и отношение комнатного сопротивления металлической фазы высокого давления к ее остаточному сопротивлению  $(R_{300}/R_{ост})$ . Образцы  $(TSeT)_2Cl$ , полученные ранее различными химическими способами<sup>2,5</sup>, характеризовались значениями  $\sigma_{max}/\sigma_{300}$  в пределах от 9 до 15 и имели отношение  $R_{300}/R_{ост}$  в пределах от 15 до 30.

Нами был осуществлен синтез  $(TSeT)_2Cl$  электрохимическим методом<sup>1</sup>, который ранее был с успехом использован для получения весьма совершенных кристаллов органических сверхпроводников на основе тетраметилтетраселенофульвалена<sup>6</sup>. Для кристаллов  $(TSeT)_2Cl$  синтезированных таким способом, величина  $\sigma_{max}/\sigma_{300} \cong 20$  и отношение  $R_{300}/R_{ост} \cong 100$ . Нужно отметить также, что результаты, полученные на пяти кристаллах этой серии, дали совпадающие в пределах точности измерений величины относительных сопротивлений  $R(T)/R_{300}$  во всей исследованной области температур. В то же время для образцов, полученных химическим синтезом, даже при одинаковых величинах  $\sigma_{max}/\sigma_{300}$ , поведение сопротивления фазы низкого давления при температурах ниже температуры перехода металл – полуметалл воспроизводится лишь качественно, и величина  $R_{4,2}/R_{300}$  может изменяться от кристалла к кристаллу в 1,5 – 2 раза. Все это указывает на то, что образцы, полученные электрохимическим методом, являются гораздо более совершенными.

Исследование таких образцов  $(TSeT)_2Cl$  показало, что переход металл – полуметалл приобретает в них ряд новых интересных черт. На рис.1 кривая 1 представляет температурную зависимость сопротивления при нормальном давлении монокристалла, полученного электрохимическим, а кривая 2 относится к типичному кристаллу из химического синтеза с величиной  $\sigma_{max}/\sigma_{300} \cong 9$ . Видно, что в первом случае переход происходит при более высокой температуре и идет значительно резче. При этом наблюдается небольшой, но заметный гистерезис, особенно отчетливый в области конца перехода. После завершения перехода, при температурах ниже 15 К, температурный ход сопротивления оказывается немонокотонным: его небольшое падение сменяется ниже  $\sim 6$  К новым ростом.

1) Условия синтеза будут опубликованы в Изв.АН СССР сер. хим.

Низкотемпературное возрастание сопротивления, наблюдающееся в совершенных образцах, подавляется магнитным полем. Результаты для продольного поля представлены на вставке на рис. 1. Отметим в этой связи, что в менее совершенных образцах, сопротивление которых ниже 4 К почти не зависит от температуры, продольное магнитосопротивление положительно и велико <sup>7,8</sup>. В поперечных полях поведение сопротивления осложняется большим положительным магниторезистивным эффектом, величина которого в поле  $\sim 50$  кЭ достигает при 4,2 К  $\sim 30\%$  и заметно превышает аналогичное возрастание сопротивления, наблюдавшееся в кристаллах, полученных химическим способом <sup>7,8</sup>. Существенно, однако, что в поле такой величины сопротивление совершенных образцов ниже 6 К уже не возрастает.

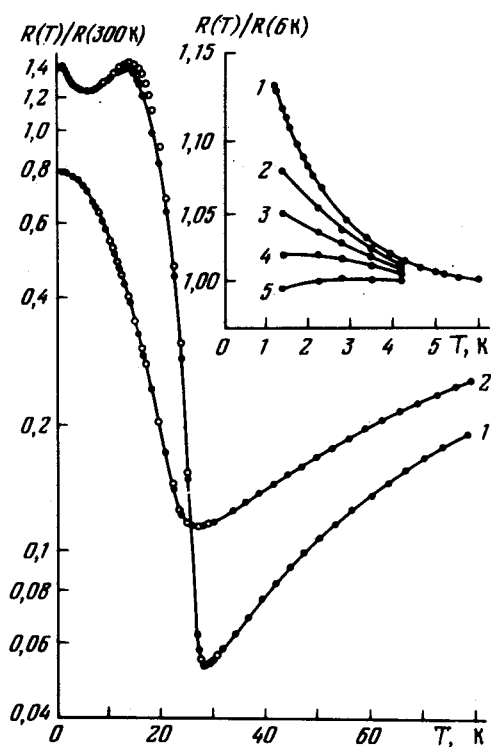


Рис. 1

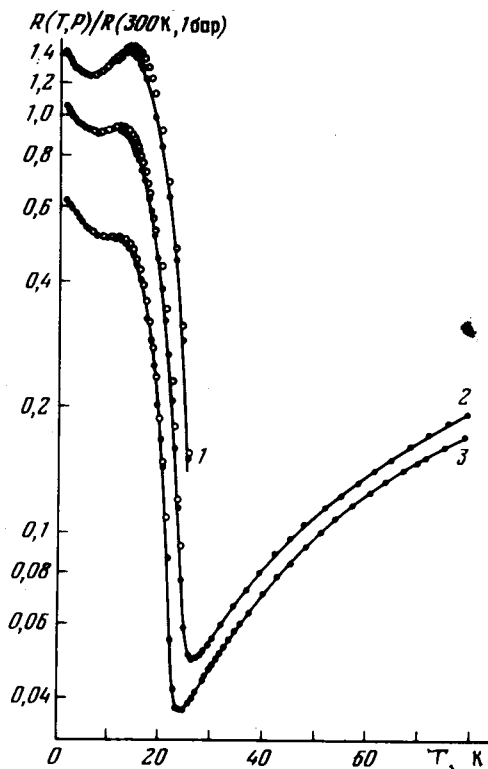


Рис. 2

Рис. 1. Типичные температурные зависимости сопротивления монокристаллов  $(TSeT)_2Cl$  при  $P = 1$  бар (см. текст): ● — охлаждение, ○ — нагрев. На вставке показано влияние параллельного магнитного поля на зависимость  $R(T)/R(6\text{ К})$ , для кристалла, полученного электрохимически: 1 — 0 кЭ, 2 — 20 кЭ, 3 — 30 кЭ, 4 — 40 кЭ, 5 — 50 кЭ

Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления монокристаллов  $(TSeT)_2Cl$  из электрохимического синтеза при давлениях: 1 — 1 бар, 2 — 2,5 кбар, 3 — 3,5 кбар; ● — охлаждение, ○ — нагрев

На рис. 2 показано, как влияет на переход металл — полуметалл наложение гидростатического давления. Самое существенное заключается в том, что начало перехода смещается в сторону низких температур не так значительно, как представлялось раньше <sup>9</sup>. При увеличении давления становится менее заметным температурный гистерезис. Возможно, что это обсто-

ятельство, а также подавление немонотонного хода сопротивления при низких температурах связано с появлением в образце дополнительных дефектов, возникающих при его задавливании. Отметим также, что в кристаллах, полученных электрохимически, переход в металлическую фазу высокого давления происходит несколько раньше: при  $P \cong 4$  кбар вместо 5 кбар, характерных для менее совершенных образцов <sup>4</sup>.

Немонотонная зависимость сопротивления при низких температурах не наблюдалась ранее в органических металлах. Природа этого явления в настоящее время окончательно не ясна и ее выяснение требует дальнейших исследований. Если падение сопротивления ниже 15 К можно связать с обычным вымерзанием фононов, предполагая, что переход металл — полуметалл при этой температуре уже полностью закончился, то последующий рост сопротивления может быть обусловлен, например, влиянием квантовых интерференционных эффектов <sup>10</sup>. В пользу этого объяснения свидетельствует исчезновение этого роста в больших магнитных полях.

В заключение выражаем благодарность Д.Е.Хмельницкому за полезные обсуждения и Э.Б.Ягубскому за интерес к работе.

#### Литература

1. *Shchegolev I.F., Yagubckii E.B.* In "Extended Linear Chain Compounds Ed. by J. S. Miller, New-York, Plenum Press, 1982, 2, 385.
2. *Еременко О.Н., Золотухин С.П., Котов А.И., Хидекель М.Л., Ягубский Э.Б.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 1507.
3. *Гинодман В.Б., Жерихина Л.Н., Юрчакевич Е.Е.* Письма в ЖЭТФ, 1979, 30, 290.
4. *Лаухин В.Н., Котов А.И., Хидекель М.Л., Щеголев И.Ф., Ягубский Э.Б.* Письма в ЖЭТФ, 1978, 28, 284.
5. *Зварыкина А.В., Лаухин В.Н., Юрчакевич Е.Е., Ягубский Э.Б.* ЖЭТФ, 1982, 83, 799.
6. *Bechgaard K., Jacobsen C.S., Mortensen K., Pedersen H.J., Thorup N.* Solid State Comm., 1980, 33, 1119.
7. *Золотухин С.П., Каримов Ю.С., Щеглов И.Ф.* ЖЭТФ, 1979, 76, 377.
8. *Лаухин В.Н., Федутин Д.Н.* ЖЭТФ, 1982, 83, 1212.
9. *Лаухин В.Н., Щеголев И.Ф.* ЖЭТФ, 1980, 78, 2332.
10. *Ларкин А.И., Хмельницкий Д.Е.* УФН, 1982, 136, 536.