

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ОРГАНИЧЕСКОМ МЕТАЛЛЕ $TSeTBr_{0,5}$

В.А.Мержанов, С.И.Песоцкий, В.Н.Топников

Измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости квазиодномерного органического комплекса $TSeTBr_{0,5}$. В области 15 – 30 К паулиевская парамагнитная восприимчивость резко уменьшается. При $T \sim 26$ К теплоемкость испытывает скачок величиной $(0,36 \pm 0,1) Nk$, что на порядок больше оценки, полученной из теории пайерлсовского перехода.

Органические металлы $TSeTCl_{0,5}$ и $TSeTBr_{0,5}$ [1, 2] вместе с $NMTSeF-TCNQ$ [3] занимают особое место среди квазиодномерных органических проводников. Они являются единственными соединениями этого типа, проводимость которых, проходя через максимум при понижении температуры, не исчезает, а остается довольно большой (порядка комнатной величины) вплоть до самых низких температур [4].

Анализ электрических и магнитных свойств этих комплексов позволяет предположить существование в них фазового перехода типа пайерлсовского, связанного с частичной диэлектризацией их электронных систем [1 – 3]. Однако сведения о прямом наблюдении такого перехода рентгеновскими или калориметрическими методами в литературе отсутствуют. Настоящая работа посвящена изучению поведения теплоемкости комплекса $TSeTBr_{0,5}$ в интервале 15 – 30 К.

Температурный диапазон измерений теплоемкости выбирался исходя из данных по проводимости комплекса [2] и результатов измерений магнитной восприимчивости, которые приведены на рис.1. Восприимчивость измерялась на магнитных весах типа Фарадея [5] в интервале температур 1,3 – 300 К. Результаты измерений с поправкой на ферромагнитные примеси и диамагнетизм решетки, вычисленной по правилам Паскаля, представлены на рис.1 кривой 1. Возрастание при $T < 15$ К хорошо описывается законом Кюри – Вейсса с константой, соответствующей $1,12 \times 10^{21}$ свободных спинов на моль. Восприимчивость, полученная после

вычитания вклада этих примесей показана на рис.1 кривой 2. Видно, что χ слабо зависит от температуры в широком интервале затем при 15 – 30 К испытывает довольно значительное уменьшение и стремится к постоянной величине при низких температурах. Такое поведение согласуется с температурной зависимостью проводимости и указывает на возможность фазового перехода в районе 15 – 30 К.

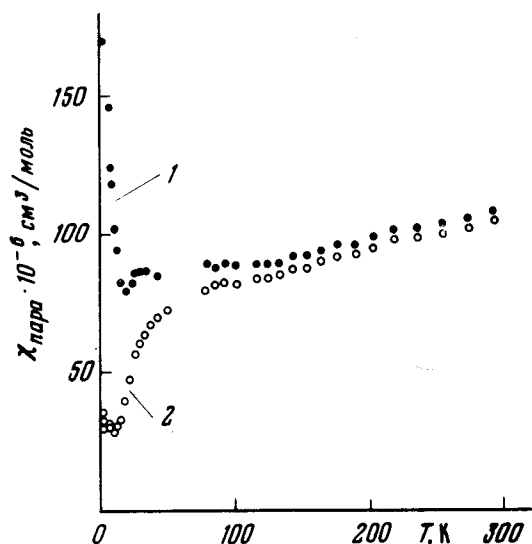


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса $TSeTBr_{0,5}$: 1 – результаты измерений с поправкой на ферромагнитные примеси и диамагнетизм решетки; 2 – восприимчивость после вычитания вклада парамагнитных примесей

В этом температурном интервале была измерена теплоемкость $TSeTBr_{0,5}$. Для измерений была использована принципиальная схема адиабатического калориметра [6] с рядом конструктивных изменений. Изменения заключались в: а) отказе от медного холодопровода, на который напрессовывался образец, б) выносе термометра (в данном температурном интервале был использован платиновый термометр сопротивления) на адиабатизирующий экран, в) максимальном облегчении калориметра и удлинении токопроводящих проводов. Эти изменения позволили уменьшить массу измеряемого вещества до величины порядка 100 мг, но вместе с тем привели к росту вклада пустого калориметра до 50% (при массе образца 89 мг) и увеличению случайной ошибки одного измерения до 1,5%, в основном из-за прямого влияния шумов регулятора адиабатического режима на чувствительность термометрической схемы.

На рис.2 приведена температурная зависимость теплоемкости $TSeTBr_{0,5}$. При температуре около 26 К наблюдается скачок, составляющий 4,5% от всей величины теплоемкости при этой температуре, что значительно превышает среднюю статистическую ошибку измерений, находящуюся в пределах $\pm 0,2\%$. Выделение регулярной части теплоемкости является весьма трудной задачей, так как поведение решеточной теплоемкости в данном температурном интервале неизвестно. Мы выбрали для вычитания температурный ход, который в логарифмическом масштабе соответствовал прямой, описывающей высокотемпературную часть наших экспериментальных данных (штриховая линия на рис.1). Результаты вычитания изображены на вставке. Аппроксимируя полученную кривую тре-

угольной функцией, как это предложено в [7], получаем оценку величины скачка $\Delta C \sim (0,36 \pm 0,1) Nk$.

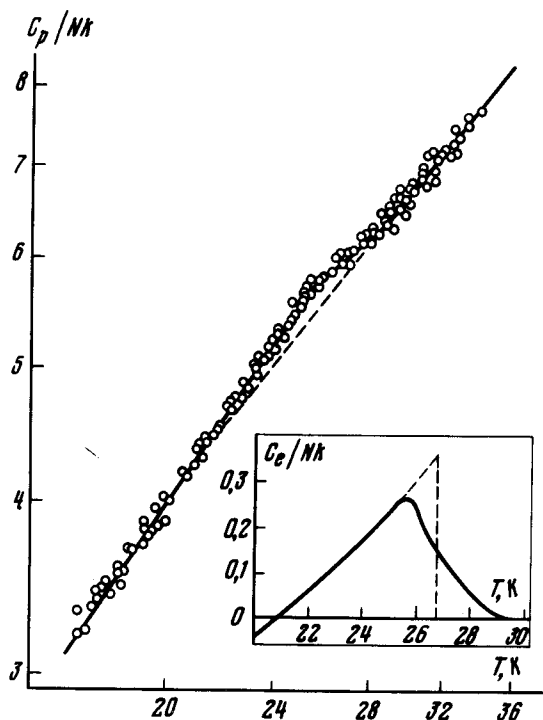


Рис. 2. Поведение теплоемкости в области фазового перехода. Штриховая линия соответствует описанной в тексте регулярной части. На вставке: теплоемкость вблизи перехода после вычитания регулярной части

Таким образом, наши результаты свидетельствуют о наличии фазового перехода в электронной системе комплекса $TSeTBr_{0.5}$ при температуре около 26 К. Учитывая совокупность известных свойств и одномерную специфику рассматриваемой системы, следует ожидать, что этот переход должен быть типа пайерлсовского. При этом можно оценить величину скачка теплоемкости, пользуясь выражением простой теории, приведенном в [7]:

$$\Delta c / Nk = 9,6 k T_c \rho(\epsilon_F),$$

где $\rho(\epsilon_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми, которую можно получить из формулы для паулиевской парамагнитной восприимчивости $\chi_{\Pi} = \cdot 2 \mu^2 \rho(\epsilon_F)$. Интерпретируя слабо меняющуюся восприимчивость на рис.1 как парамагнетизм электронов проводимости можно оценить χ_{Π} высокотемпературным значением измеренной восприимчивости. Оценка $\chi_{\Pi} 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$ при $T = 300 \text{ К}$ дает $\Delta C / Nk = 0,03$, что на порядок меньше измеренной величины.

В заключение отметим, что обнаруженный переход не является чисто пайерлсовским, так как ниже точки перехода проводимость и восприимчивость имеют конечную величину. Поскольку точность определения вклада решетки не позволяет сделать количественных выводов о поведении восприимчивости ниже точки перехода, информация о природе низкотемпературного состояния комплекса должны дать измерения других свойств этого вещества при низких температурах.

Мы приносим благодарность А.И.Котову и Э.Б.Ягубскому за предоставленные образцы и И.Ф.Щеголеву и Р.Б.Любовскому за интерес к работе и полезные обсуждения.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
6 июня 1979 г.
После переработки
10 июля 1979 г.

Литература

- [1] С.П.Золотухин, В.Ф.Каминский, А.И.Котов, Р.Б.Любовский, М.Л.Хидекель, Р.П.Шибяева, И.Ф.Щеголев, Э.Б.Ягубский. Письма в ЖЭТФ, **25**, 480, 1977.
 - [2] О.Н.Еременко, С.П.Золотухин, А.И.Котов, М.Л.Хидекель. Э.Б.Ягубский. Известия АН СССР. Сер. хим., **7**, 1507, 1979.
 - [3] A.N.Bloch, D.O.Cowan, K.Bechgaard, R.E.Pyle, R.H.Banks, T.O.Pockler. Phys. Rev. Lett., **34**, 1561, 1975; G.Soda, D. Jerome, M.Weger, K.Bechgaard, E.Pedersen. Solid State Com., **20**, 107, 1976.
 - [4] М.Л.Хидекель, Е.И.Жилева, Ж. всес. хим. общ-ва им. Д.И.Менделеева, **23**, вып.5, 1978.
 - [5] Р.Б.Любовский, И.Ф.Щеголев. ПТЭ №5, 231, 1968.
 - [6] В.М.Малышев, В.Н.Топников, И.Ф.Щеголев. ПТЭ, №1, 239, 1975.
 - [7] R.A.Craven, M.B.Salamon, G.De Pasquali, R.A. Herman, G.Stucky, A.Schultz. Phys. Rev. Lett., **32**, 769, 1974.
-