

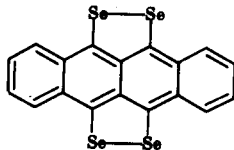
ХЛОРИД ТЕТРАСЕЛЕНОТЕТРАЦЕНА – ОРГАНИЧЕСКИЙ МЕТАЛЛ БЕЗ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ – ДИЭЛЕТРИК

*С.П.Золотухин, В.Ф.Каминский, А.И.Котов,
Р.Б.Любовский, М.Л.Хидекель, Р.П.Шибалева,
И.Ф.Щеголев, Э.Б.Ягубский*

Сообщается о кристаллической структуре и основных свойствах нового органического квазиодномерного металла $(TSeT)_2Cl$. Комнатная проводимость комплекса равна $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При 25 К в комплексе происходит фазовый переход, однако он остается металлическим вплоть до сверхнизких температур.

1. Все известные органические соединения квазиодномерного типа, которые являются металлическими при высоких температурах, при понижении температуры рано или поздно переходят в диэлектрическое состояние. Единственным исключением является комплекс $TCNQ$ с $HMTSeF$, который при низких температурах становится полуметаллом [1]. В настоящей работе мы опишем структуру и основные свойства нового соединения [2] – хлорида тетраселенотетрацена¹⁾ состава $(TSeT)_2Cl$, который остается в металлическом состоянии вплоть до сверхнизких температур.

¹⁾ Химическая формула:



2. Кристаллы $(TSeT)_2Cl$ в виде игл черного цвета длиной до 3 мм и толщиной до 30 мкм получались при медленном ($1 - 2^\circ C$ в час) охлаждении от $100^\circ C$ до комнатной температуры раствора TSeT и окислителя $FeCl_3$ или $N(CH_3)_4 FeCl_4$ в диметилформамиде. Все исходные вещества подвергались тщательной предварительной очистке.

На рис. 1 приведена проекция кристаллической структуры комплекса на плоскость ab . Основные кристаллографические данные: $a = b = 17,444/3\text{\AA}$, $c = 5,118/1\text{\AA}$, $\gamma = 90 \pm 0,05^\circ$, $Z = 2$, пр. гр. $P 2_1/n$. Мотив расположения молекул TSeT отвечает пространственной группе $P4_2/n$. Внедрение в решетку ионов Cl^- преобразует тетрагональную группу в моноклинную, причем ионы Cl^- находятся на осях второго порядка, а молекулы TSeT I и TSeT II – в центрах симметрии $[100]$ и $[1/2 0 1/2]$ соответственно.

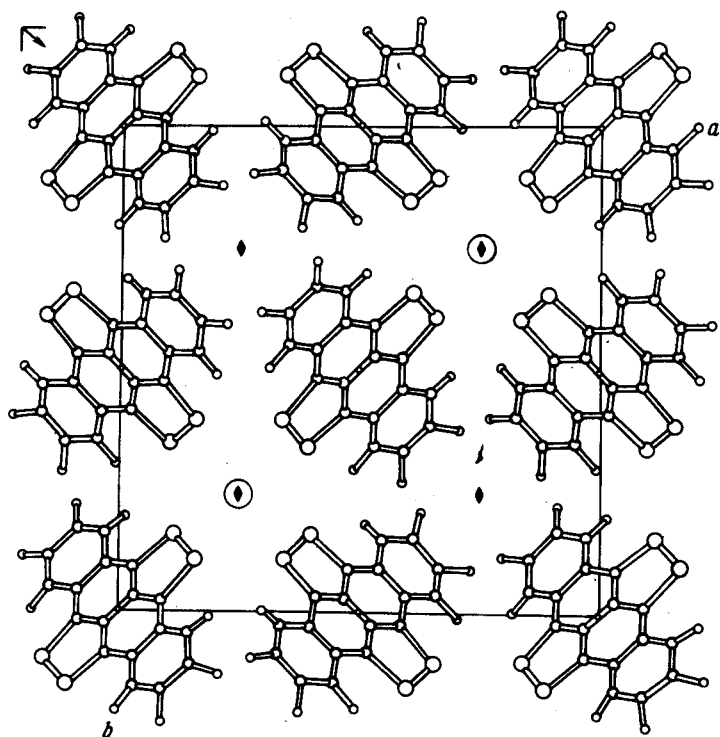


Рис. 1. Проекция структуры комплекса на плоскость ab

Межплоскостное расстояние TSeT – TSeT в стопке равно $3,37\text{\AA}$. Плоскости молекул TSeT I и TSeT II образуют с направлением c угол 41° и приблизительно параллельны (угол 9°) плоскостям $(22\bar{1})$ и $(2\bar{2}1)$ соответственно. Расстояния между ионом Cl^- и четырьмя атомами Se из окружающих его стоек укорочены и равны сумме ионного радиуса Cl^- и ковалентного радиуса Se ($1,85 + 1,17 = 3,02\text{\AA}$).

3. При комнатной температуре проводимость комплекса, измеренная на постоянном токе вдоль оси c равна $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и является самой высокой из известных в настоящее время для органических соединений. Ее температурный ход представлен на рис. 2. При

температурах выше 30 К удельное сопротивление практически линейно зависит от температуры ($\rho \sim T^{1,06}$), и различие в поведении разных монокристаллов невелико. При 26 К проводимость достигает максимума, возрастая на порядок от комнатной величины. В интервале 25 – 10 К проводимость резко падает, однако ее величина, как видно из вставки на рис. 2, при $T \rightarrow 0$ стремится к конечному значению порядка комнатной величины. Измерения на таблетке, проведенные до 0,1 К, показали, что ее проводимость перестает меняться ниже 0,5 К.

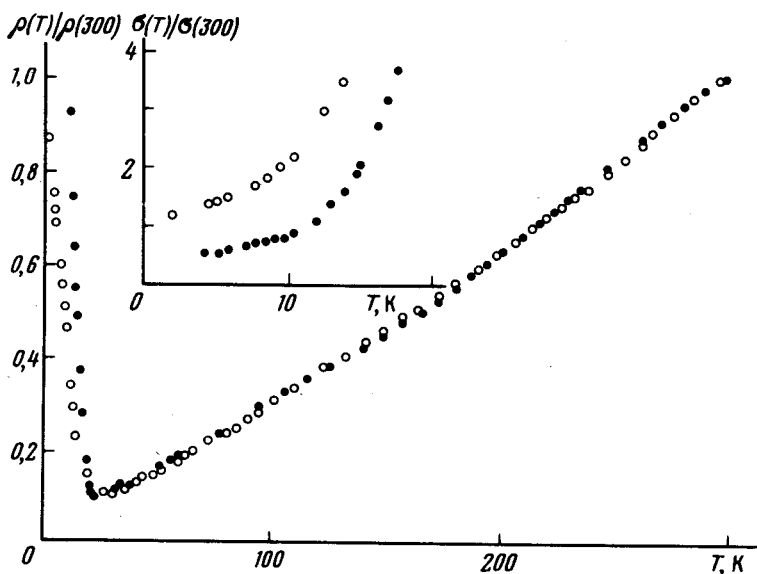


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления вдоль оси c . На вставке показано поведение проводимости комплекса при низких температурах

4. Температурный ход парамагнитной части восприимчивости комплекса представлен на рис. 3. Диамагнитный вклад остова вычислялся при этом по правилам Паскаля. Восприимчивость мало меняется в интервале между 300 и 25 К. Ниже этой температуры начинается ее убывание, которое перебивается низкотемпературным хвостом, связанным с наличием в образце парамагнитных примесей.

Ниже 10 К ход восприимчивости хорошо описывается выражением χ/T , с постоянной χ , соответствующей содержанию $7 \cdot 10^{-4}$ свободных спинов на молекулу. На вставке рис. 3 показано поведение восприимчивости комплекса, получающееся после вычитания кюри-вклада. Видно, что восприимчивость остается практически постоянной выше 25 и ниже 15 К, уменьшаясь в этом интервале от 10^{-4} до $6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{моль}$. Отметим, что начало резкого спада восприимчивости совпадает с температурой максимума проводимости.

5. Характер кристаллической структуры комплекса является типично одномерным, и в первом приближении мы имеем набор эквивалент-

ных стопок молекул TSeT, одномерная зона проводимости которых заполнена на $3/4$. Наличие укороченных контактов между стопками через мостики Cl^- может привести к некоторому искривлению плоской поверхности Ферми, однако вряд ли существенно изменит одномерный характер движения электронов. Предполагая зону одномерной и косинусоидальной, мы можем воспользоваться высокотемпературным значением $\chi = 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$ для оценки фермиевской скорости $v_F = 2\mu_B^2 v / \pi \hbar \chi$ и ширины зоны $\Delta E = 2\hbar v_F / c \sin k_F c$; здесь μ_B — магнетон Бора, γ — число нитей на 1 см^2 , c — период вдоль цепочки. Это дает $v_F = 1,7 \cdot 10^7 \text{ см/сек}$ и $\Delta E = 0,6 \text{ эв}$.

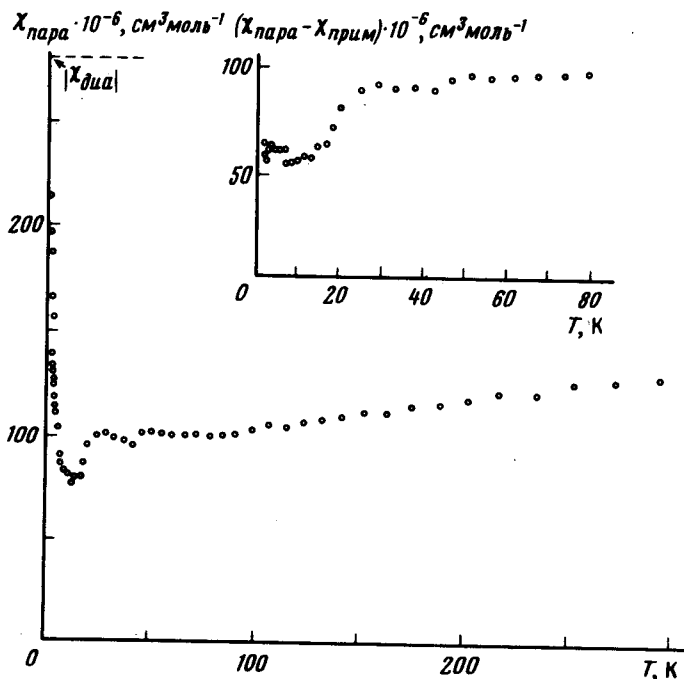


Рис. 3. Температурная зависимость парамагнитной части восприимчивости. На вставке показано поведение восприимчивости, получающееся после вычитания примесного кюри-вклада. Величина молярной восприимчивости рассчитана на моль состава $TSeT \cdot Cl_{0,5}$

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в районе 25K комплекс испытывает фазовый переход из одного металлического состояния в другое. Можно попытаться понять характер этого перехода, заметив, что наличие в элементарной ячейке двух пар неэквивалентных стопок TSeT должно приводить к расщеплению исходной четырехкратно вырожденной зоны проводимости на две подзоны, слегка смещенные по энергии и потому слегка по-разному заполненные. В такой ситуации энергетически выгодным будет пайерлсовское искажение решетки, приводящее к образованию щели на фермиевском импульсе нижней подзоны.

При этом верхняя подзона будет оставаться частично заполненной, и состояние комплекса будет металлическим, но число проводящих нитей уменьшится вдвое. Это приведет к уменьшению восприимчивости, которое должно отличаться от двукратного в меру отличия плотностей состояний на уровнях Ферми в исходной и конечной зонах проводимости.

В настоящее время весьма затруднительно даже качественно интерпретировать кинетические свойства одномерных металлов. Существование в интервале 25 – 300 К монотонной температурной зависимости проводимости и ее хорошая воспроизводимость для разных кристаллов свидетельствуют о преобладании в этом интервале механизма ограничения проводимости, связанного с электрон-фононным взаимодействием. Однако этот механизм вряд ли сводится к простому электрон-фононному рассеянию обычной кинетической теории, так как вычисленная в этом предположении длина свободного пробега $l = \pi \hbar \sigma / 2e^2 \nu$ оказывается неправдоподобно малой (10 Å при 300 К). Скорее всего, роль фононов, которые должны быть достаточно низкочастотными, чтобы "выжить" до 25 К, заключается в создании случайного потенциала, вызывающего локализацию электронов (ср. [3]).

При фазовом переходе в районе 25 К меняется не только электронный спектр, но и фононный, и это приводит, по-видимому, к существенному изменению механизма электросопротивления. При низких температурах поведение различных кристаллов начинает заметно различаться (см. рис. 3), и это показывает, что влияние примесей становится существенным.

В строго одномерном случае при наличии примесей $\sigma \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ [4]. Однако слабая трехмерность, и тем более слабая, чем меньше примесей, может сделать, по-видимому, этот результат неверным.

В заключение отметим, что аналогичными свойствами обладает комплекс $(TSeT)_2 Br$ [2], изоструктурный комплексу $(TSeT)_2 Cl$.

Мы благодарны Л.П.Горькову, и А.И.Ларкину за полезные обсуждения и Ю.С.Каримову и В.А.Мержанову за помощь в измерениях.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
14 апреля 1977 г.

Литература

- [1] G.Soda, D.Jerome, M.Weger, K.Bechgaard, E.Pedersen. Solid State Com. 20, 107, 1976.
- [2] Л.И.Буратов, А.И.Котов, М.Л.Хидекель, И.Ф.Щеголев, Э.Б.Ягубский. Изв. АН СССР, сер. хим., 475, 1976.
- [3] А.А.Гоголин, С.П.Золотухин, В.И.Мельников, Э.И.Рашба, И.Ф.Щеголев, Письма в ЖЭТФ, 22, 1564, 1975.
- [4] В.Л.Березинский. ЖЭТФ, 65, 1251, 1973.