

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ – ДИЭЛЕКТРИК В КОМПЛЕКСАХ ИОДИДОВ ТЕТРАТИОТЕТРАЦЕНА $\text{TtT}_2\text{I}_{3+\delta}$

Б.М.Горелов, В.Н.Лаухин, М.К.Шейхман

Изучено влияние давления до 7,5 кбар на фазовый переход типа металл – диэлектрик в комплексах $\text{TtT}_2\text{I}_{3+\delta}$ с разным содержанием иода. Показано, что температура перехода скачкообразно уменьшается в комплексе стехиометрического состава и скачкообразно возрастает в комплексах с большим содержанием иода. Рассматриваются возможные причины такого поведения.

Иодиды тетратиотетрацена состава $\text{TtT}_2\text{I}_{3+\delta}$ с $0 \leq \delta \leq 0,1$ – квазиодномерные соединения, синтез и структура которых описаны в [1 – 3]. Удельная проводимость монокристаллов при комнатной температуре $\sim 1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и с понижением температуры возрастает тем больше, чем больше содержание иода: в 2 – 2,5 раза при $T_{max} \approx 103 \text{ К}$ для комплексов с $\delta = 0,01 \pm 0,01$ и в 10 раз для комплексов с $\delta = 0,1 \pm 0,01$ при $T_{max} \approx 34 \text{ К}$. Исследования проводимости и магнитной восприимчивости показали, что в этих комплексах происходит фазовый переход типа металл – диэлектрик. [4, 5], причем его температура понижается с увеличением содержания иода от $T_p \approx 45 \text{ К}$ ($\delta = 0,01 \pm 0,01$) до $T_p \approx 27,5 \text{ К}$ ($\delta = 0,1 \pm 0,01$).

В данной работе исследовано влияние всестороннего сжатия на фазовый переход в комплексах $\text{TlTl}_2\text{I}_3 + \delta$ с разным содержанием иода. С этой целью была изучена температурная зависимость проводимости монокристаллов $\text{TlTl}_2\text{I}_3 + \delta$ четырех составов с $\delta = 0,01$ (I), $0,06$ (II), $0,08$ (III), $0,1 \pm 0,01$ (IV) при различных гидростатических давлениях. Проводимость измерялась на постоянном токе четырехконтактным методом. Давление создавалось в камере типа "поршень-цилиндр". Ее конструкция, методика измерения давления и температуры описана в [6]. Отметим, что давление, созданное в камере при комнатной температуре, в процессе ее охлаждения до $4,2$ К уменьшается на $\sim 30\%$.

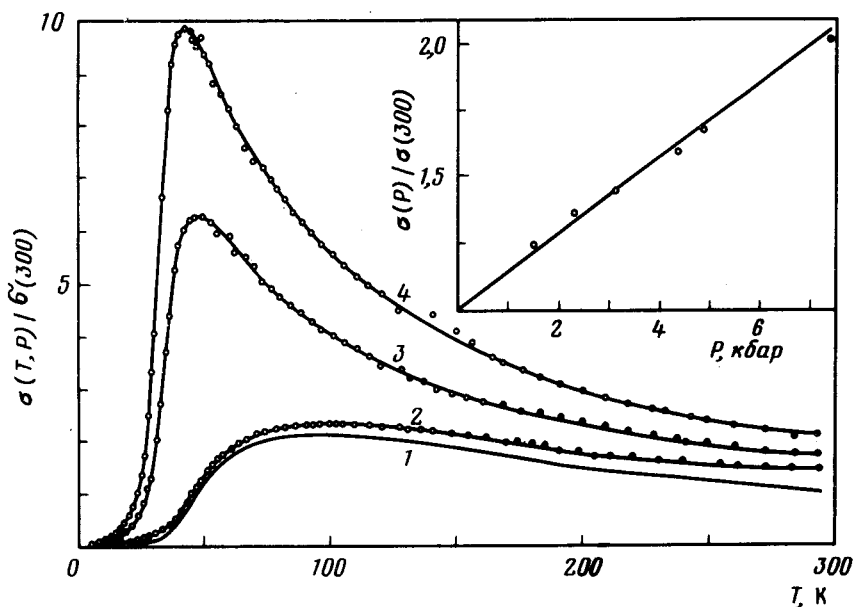


Рис.1. Температурные зависимости проводимости комплекса $\text{TlTl}_2\text{I}_3 + \delta$, с $\delta = 0,01 \pm 0,01$ под давлением: 1 – 1 бар [4], 2 – 2,9 кбар, 3 – 4,6 кбар, 4 – 7,3 кбар. Указанные значения давлений зафиксированы при комнатной температуре

На рис.1 и рис.2 приведены семейства кривых температурной зависимости проводимости комплексов I и IV при разных давлениях. Следует отметить, что температурная зависимость проводимости комплекса II под давлением аналогична зависимости изображенной на рис.1, а для комплекса III – на рис.2.

Для всех исследованных соединений проводимость с увеличением давления возрастает линейно при комнатной температуре (см. вставки на рис.1 и рис.2) и существенно быстрее при гелиевых температурах. Кроме того, рост проводимости больше в образцах с меньшим содержанием иода. Так, при $T = 4,2$ К и $P \approx 5$ кбар проводимость в 80 – 100 раз больше для комплексов I и в 10 – 20 раз – для комплекса IV по сравнению с ее величиной при той же температуре и атмосферном давлении.

Наложение давления приводит, также, к сдвигу температуры максимума проводимости. Для комплексов I и II T_{max} смещается в сторону

низких температур от ~ 103 и 63 К соответственно, до ~ 45 К. Для комплексов III и IV T_{max} несколько уменьшается при $P < 5$ кбар, и возрастает при $P > 5$ кбар. Эти изменения не превышают ± 10 градусов.

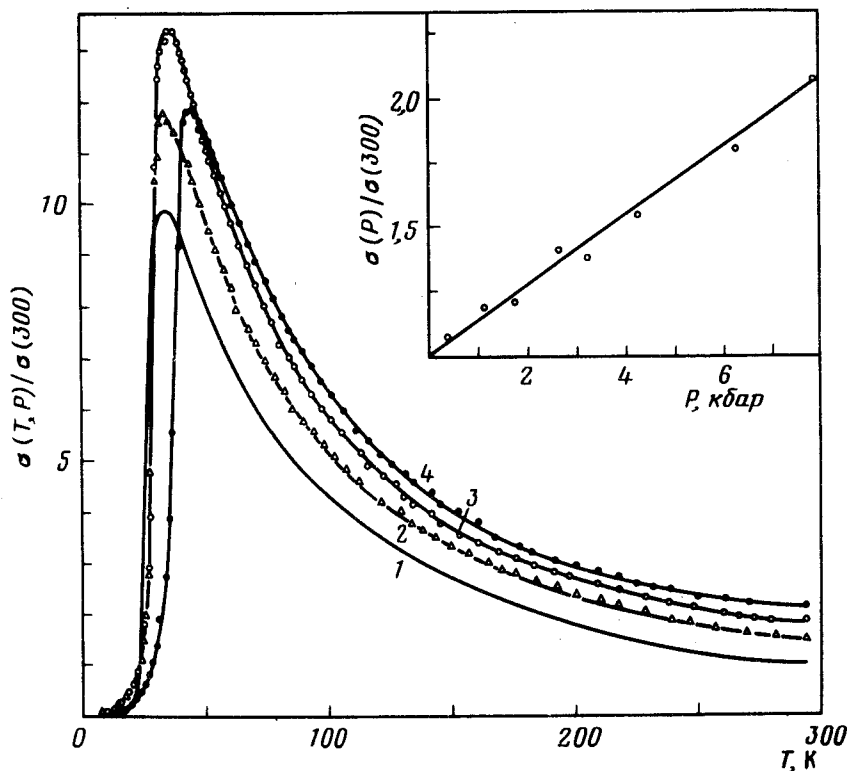


Рис.2. Температурные зависимости проводимости комплекса $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$, с $\delta = 0,1 \pm 0,01$ под давлением: 1 — 1 бар [4], 2 — 4,2 кбар, 3 — 5,7 кбар, 4 — 7,8 кбар. Указанные значения давлений определены при комнатной температуре

Анализ полученных результатов позволил построить фазовые диаграммы четырех исследованных комплексов $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$ (рис.3). Температура перехода типа металл — диэлектрик определялась по максимуму логарифмической производной проводимости, взятой по обратной температуре.

Из фазовых диаграмм видно, что температура перехода скачкообразно изменяет свое значение, причем величина скачка и его "знак" зависят от содержания иода в комплексах $\text{TTT}_2\text{I}_{3+\delta}$. При малых содержаниях иода температура перехода скачкообразно изменяется в сторону низких температур (рис.3, а). С увеличением содержания иода величина скачка, по-видимому, уменьшается и для комплекса с $\delta = 0,06 \pm 0,01$ он не наблюдается, а температура перехода монотонно уменьшается при увеличении давления (рис.3, б). При дальнейшем увеличении содержания иода T_p начинает скачкообразно увеличиваться, причем величина скачка тем больше, чем больше иода в комплексе (рис.3, в и г). Давление, при котором происходит скачкообразное изменение температуры перехода, увеличивается от $\sim 2,8$ кбар для комплекса I, до $\sim 4,7$ кбар для комплекса IV.

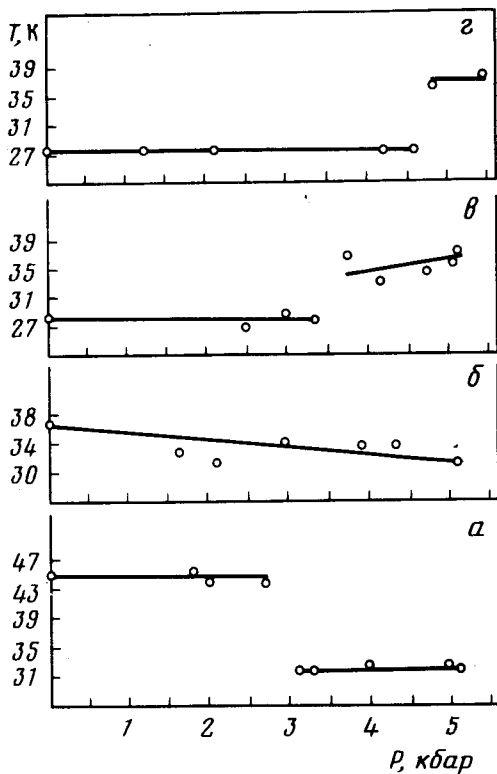


Рис.3. Зависимости температуры фазового перехода металл — диэлектрик от давления для комплексов с разным содержанием иода: $a - \delta = 0,01 \pm 0,01$, $б - \delta = 0,06 \pm 0,01$, $в - \delta = 0,08 \pm 0,01$, $г - \delta = 0,1 \pm 0,01$. Указанные на рисунке давления получены при низких температурах

Как видно из фазовых диаграмм, скачкообразные изменения температуры перехода имеют место у комплексов I, III и IV. Одной из причин такого поведения температуры перехода с давлением может являться изменение степени соизмеримости периода появляющегося пайерлсовского искажения и периода кристаллической решетки. Если с давлением происходит уменьшение степени заполнения зоны проводимости и фермиевского импульса, то скачкообразное увеличение температуры перехода комплексов III и IV в области давлений, соответственно, 3,5 и 4,7 кбар можно связать с переходом от несоизмеримого случая периодов пайерлсовского искажения и кристаллической решетки к соизмеримому. Скачкообразное же уменьшение температуры перехода комплекса I в области 2,8 кбар — переходом от соизмеримого случая к несоизмеримому, так как T_p при таком переходе, как известно, понижается [7].

Отсутствие скачкообразных изменений температуры перехода с давлением у комплекса II возможно обусловлено тем, что в исследованном диапазоне давлений периоды пайерлсовского искажения и решетки находятся в состоянии приблизительной соизмеримости.

Авторы искренне признательны Г.А.Зверевой и Э.Б.Ягубскому за синтез и предоставление веществ для исследований, В.Ф.Каминскому за определение величин δ , а также И.Ф.Щеголеву, Э.Б.Ягубскому и К.И.Походне за полезные обсуждения.

Литература

- [1] L.I .Burganov et. al. ICS. Chem. Comm., 720, 1976.
 - [2] Р.М.Шиббаева, В.Ф.Каминский. Кристаллография, 23, 499, 1978.
 - [3] D.L.Smith, H.R.Luss. Acta cryst., B33, 1744, 1977.
 - [4] V.F.Каминский et. al. Phys. Stat, Sol. (a), 44, 77, 1977.
 - [5] L.C.Isett. Phys. Rev., B18, 439, 1978. (
 - [6] В.Н.Лаухин, И.Ф.Щеголев. ЖЭТФ, 78, 2332, 1980.
 - [7] Л.Ю.Булаевский. УФН, 115, 263, 1975.
-