

ПОВЫШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА ДО 6 – 7 К ПРИ НОРМАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ В β -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$

*В.А.Мержанов, Е.Э.Костюченко, В.Н.Лаухин,
Р.М.Лобковская, М.К.Макова, Р.П.Шибалева,
И.Ф.Щеголев, Э.Б.Ягубский*

Кристаллы β -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$ могут быть получены посредством вакуумной термообработки богатых иодом кристаллов ϵ -фазы состава (BEDT – TTF) $_4$ (I $_3$) $_2$ I $_8$. При таком способе получения температура сверхпроводящего перехода β -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$ при нормальном давлении повышается с 1,5 до 6 – 7 К и становится рекордной для органических сверхпроводников.

Молекула BEDT – TTF способна образовывать с иодом несколько соединений, отличающихся друг от друга составом и / или структурой¹. Самыми бедными по иоду фазами являются α - и β -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$, из которых первая испытывает диэлектрическое превращение при 137К², а вторая является сверхпроводником с $T_c = 1,5$ К³. Самая богатая иодом из известных на сегодня фаз – ϵ -фаза состава (BEDT – TTF) $_4$ (I $_3$) $_2$ I $_8$ ¹ обнаруживает сверхпроводящее превращение при 2,5 К и по свойствам очень похожа на ромбическую γ -фазу⁴.

Удивительной особенностью системы BEDT – TTF – I оказалась возможность получать кристаллы бедной иодом β -фазы из кристаллов ϵ -фазы, подвергая последние выдержке в вакууме при повышенных температурах. Несмотря на большое различие кристаллических структур этих фаз, при такой процедуре кристаллы механически не разрушаются, и их можно исследовать обычными методами. В настоящей работе мы описываем некоторые свойства полученных таким образом кристаллов β -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$.

Было проведено несколько опытов, в которых группы кристаллов ϵ -фазы выдерживались в течение 4 – 5 часов в вакууме 10^{-2} торр при температуре 100°С. В одном из опытов такая термообработка проводилась в магнитных весах Фарадея⁵, что позволяло непосредственно контролировать вес образца и измерять его восприимчивость. Было установлено, что после 5 часов выдержки уменьшение веса составило около 30 %, что неплохо соответствует той потере, которую нужно ожидать при переходе от состава ϵ -фазы к составу β -фазы. Скорость уменьшения веса после 5 часов прогрева заметно падает.

$\chi, 10^{-3} \text{ см}^3/\text{моль}$

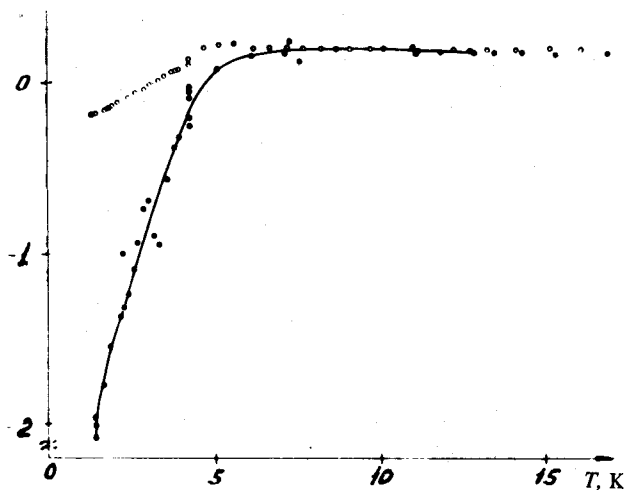


Рис. 1. Температурная зависимость восприимчивости в полях 2,8 кЭ (●) и 8 кЭ (○). Из измеренных значений вычтен диамагнитный вклад решетки $- 5,14 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$

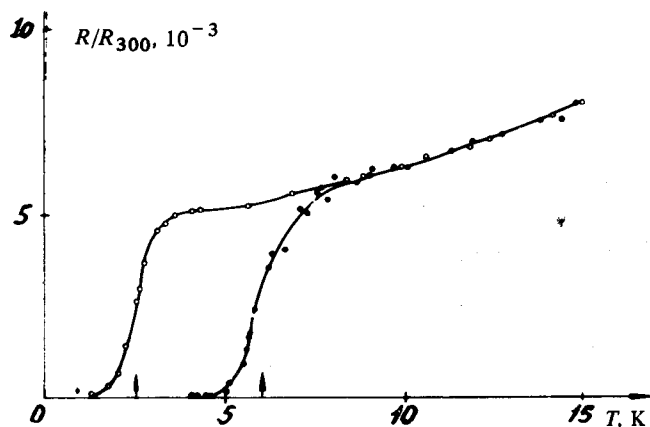


Рис. 2. Сверхпроводящие переходы кристалла исходной ϵ -фазы (○) и кристалла β -фазы, полученного в результате вакуумной термообработки (●). Стрелками показаны температуры середины переходов

Поверхность кристаллов после вакуумной термообработки обычно приобретает рыжеватую окраску, которая исчезает после промывания их в бензонитриле. Рентгенографический анализ показывает, что кристаллическая решетка этих кристаллов соответствует β -фазе $(\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{I}_3$. О практически полном $\epsilon \rightarrow \beta$ превращении свидетельствует также поведение магнитной восприимчивости, которая радикально меняется после термообработки и становится практически неотличимой по величине и температурной зависимости от измеренной ранее ⁶ магнитной восприимчивости β -фазы.

Исключение составляет лишь область температур ниже 6 – 7 К, показанная на рис. 1. Видно, что в этой области в восприимчивости возникает большой диамагнитный вклад, возрастающий при понижении температуры и при уменьшении магнитного поля. Измерение температурной зависимости сопротивления термообработанных кристаллов показывает, что этот диамагнитный вклад в восприимчивость связан с переходом в сверхпроводящее состояние.

Соответствующие данные приведены на рис. 2, на котором показаны сверхпроводящие переходы кристалла исходной ϵ -фазы и кристалла β -фазы, полученного в результате вакуумной термообработки. Все кривые нормированы к соответствующей величине сопротивления при 15 К. Типичные значения отношения сопротивления R_{300}/R_{15} составляют 30 – 50 для исходных кристаллов и 100 – 150 для кристаллов после термообработки.

Сверхпроводящий переход в последних довольно размыт. Он начинается при 7,5 – 8 К, а заканчивается иногда только к 2 К. Это связано, очевидно с тем, что термообработанные кристаллы еще не очень однородны. Температура середины переходов лежит при этом в районе 5 – 6 К, причем чем резче переход, тем она выше. Поэтому в более совершенных образцах с шириной перехода $\sim 0,5$ К температура середина перехода должна лежать вблизи 7 К.

Получение кристаллов β -(BEDT - TTF)₂I₃ с такими высокими критическими температурами проливает свет на происхождение предпереходных явлений в районе 7 - 8 К, обсуждавшихся в ⁷⁻⁹. Но сама причина столь резкого повышения T_c остается еще не выясненной.

Возможно, T_c сильно растёт просто вследствие небольшого, не приводящего к изменению кристаллической структуры, отклонения содержания иода от стехиометрического, сопровождающегося небольшим изменением числа носителей. Первые опыты по непосредственному допированию кристаллов β -(BEDT - TTF)₂I₃ иодом показывают, что температура перехода при этом действительно повышается, правда, еще не в такой степени. Может быть, с другой стороны, что отклонение содержания иода от стехиометрического играет роль не само по себе, а как фактор, стимулирующий или, наоборот, затрудняющий возможные низкотемпературные фазовые превращения. И, наконец, может оказаться, что изменение содержания иода вовсе не при чем, а все дело в тех внутренних напряжениях, которые возникают в кристаллах в результате $\epsilon \rightarrow \beta$ превращения.

Литература

1. *Shibaeva R.P.* Mol. Cryst. Zig. Cryst., in press.
2. *Bender K., Dietz K., Endres H. et al.* Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1984, 107, 45.
3. *Ягубский Э.Б., Щеголев И.Ф., Лаухин В.Н., Кононович П.А., Карцовник М.В., Зварыкина А.В., Буравов Л.И.* Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 12.
4. *Ягубский Э.Б., Щеголев И.Ф., Песоцкий С.И., Лаухин В.Н., Кононович П.А., Карцовник М.В., Зварыкина А.В.* Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 275.
5. *Любовский Р.Б., Щеголев И.Ф.* ПТЭ, 1968, № 5, 231.
6. *Мержанов В.А., Костюченко Е.Э., Ягубский Э.Б. и др.* XIII Всесоюзное совещание по органическим полупроводникам. Тезисы докл. М., 1984, с. 59.
7. *Ягубский Э.Б., Щеголев И.Ф., Топников В.Н., Песоцкий С.И., Лаухин В.Н., Кононович П.А., Карцовник М.В., Зварыкина А.В., Дедик С.И., Буравов Л.И.* ЖЭТФ, 1985, 88, 244.
8. *Schegolev I.F., Yagubskii E.B., Laukhin V.N.* Mol. Cryst. Liq. Cryst., in press.
9. *Buravov L.I., Kartsovnik M.V., Kaminskii V.F. et al.* Synthetic metals, in press.