

**СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ПРИ НОРМАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ
В ОРГАНИЧЕСКОМ МЕТАЛЛЕ (BEDT-TTF)₂I₃
(ТРИОДИД БИС (ЭТИЛЕНДИТИОЛО) ТЕТРАТИОФУЛЬВАЛЕНА)**

*Э.Б.Ягубский, И.Ф.Щеголев, В.Н.Лаухин, П.А.Кононович,
М.В.Карцовник, А.В.Зварыкина, Л.И.Буравов*

Синтезирован новый органический металл (BEDT — TTF)₂I₃, который не испытывает диэлектрической неустойчивости и переходит в сверхпроводящее состояние при нормальном давлении с $T_c = 1,4 - 1,5$ К. В наиболее чистых образцах при $T = 4$ К происходит не наблюдавшаяся в других органических сверхпроводниках смена режима температурного хода сопротивления, проявляющаяся в резком возрастании скорости его падения при уменьшении температуры.

Вплоть до 1978 года оставалось неясным, увенчаются ли успехом попытки синтезировать органические сверхпроводники. Все известные к тому времени органические металлы при

понижении температуры рано или поздно диэлектризовались по причинам, так или иначе связанным с квазиодномерностью их структуры. Для стабилизации низкотемпературного металлического состояния в этих соединениях требовалось поэтому уменьшать степень их одномерности, используя как синтетические возможности, так и наложение гидростатического давления.

Впервые существование стабильной при $T \rightarrow 0$ металлической фазы было обнаружено в 1978 году в хлориде тетраселенотетрацена (TSeT) состава $(TSeT)_2Cl$, в котором переход металл — полуметалл исчезает при давлениях выше 5 кбар¹. Несколько позже под давлением диэлектрического перехода при давлениях выше 10 кбар было обнаружено у соединения тетраметилтетраселенофульвалена (TMTSF) с диметилтетрацианохинодиметаном DMTCN состава $(TMTSF) - DMTCNQ$ ².

Хотя в обоих случаях металлические фазы высокого давления оказались несверхпроводящими, стабильность этих фаз при $T \rightarrow 0$ ясно указывала на возможность создания органических сверхпроводников.

В 1980 году Бекгорд синтезировал³ целую серию соединений на основе TMTSF состава $(TMTSF)_2X$, где $X = PF_6, AsF_6, SbF_6, NO_3$, в которых переход металл — диэлектрик подавляется при давлениях выше 9 — 10 кбар, и в некоторых из соединений этого типа в металлической фазе высокого давления были зарегистрированы сверхпроводящие переходы⁴. Важный шаг вперед был сделан в 1981 году, когда было сообщено⁵, что одно из бекгордовских соединений, $(TMTSF)_2ClO_4$ переходит в сверхпроводящее состояние при нормальном давлении с T_c в районе 1 К.

В настоящей статье мы сообщаем о втором органическом металле, переходящем в сверхпроводящее состояние при нормальном давлении, триодиде био(этилендитиоло)тетрациофульвалена состава $(BEDT - TTF)_2I_3$.

Молекула BEDT — TTF была синтезирована в 1978 году⁶. В последнее время на ее основе было получено^{7,8} несколько соединений с бекгордовскими анионами: ClO_4, ReO_4, PF_6 , одно из которых, состава $(BEDT - TTF)_4(ReO_4)_2$, при давлениях выше 6 кбар не испытывает диэлектрической неустойчивости и переходит в сверхпроводящее состояние в районе 1,5 К⁸.

Кристаллы $(BEDT - TTF)_2I_3$ были получены электрохимическим способом⁹. При синтезе вырастают кристаллы двух типов: в виде пластинок толщиной 20 — 30 мкм и площадью до $3 \times 3 \text{ мм}^2$ и в виде иголок с характерными размерами $0,01 \times 0,05 \times 2 \text{ мм}^3$. При комнатной температуре проводимость, измеренная вдоль длинной оси иголок и в произвольном направлении в плоскости пластинок, имеет один и тот же порядок величины $30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

На рис.1 показано поведение сопротивления двух пластинок и двух иголок в области температур ниже 30 К. Измерения проводились четырехконтактным способом на постоянном токе. Типичное сопротивление контактов 10 Ом. Температуры ниже 1,2 К получались адиабатическим размагничиванием хромокалиевых квасцов. Для определения температуры в этих измерениях использовался полупроводниковый термометр¹⁰.

Из рис.1 видно, что кристаллы в виде пластинок менее совершенны, чем кристаллы в виде иголок. Для первых отношение $R_{300}/R_{4,2}$ заметно меняется от образца к образцу, и для трех исследованных кристаллов лежит в пределах от 170 до 300. В то же время две следованные иглолки показали практически одинаковую зависимость сопротивления от температуры с отношением $R_{300}/R_{4,2} \cong 5 \cdot 10^2$. Отметим, что падение сопротивления всех образцов при охлаждении ниже 4 К не прекращается вплоть до начала сверхпроводящего перехода. Однако если для пластинок это падение невелико, и его можно было бы считать остатком обычной температурной зависимости сопротивления, для иголок такое объяснение явно не проходит. Потому что в этом случае ниже 4 К скорость падения сопротивления заметно возрастает по сравнению со скоростью его падения при температурах несколько выше 4 К.

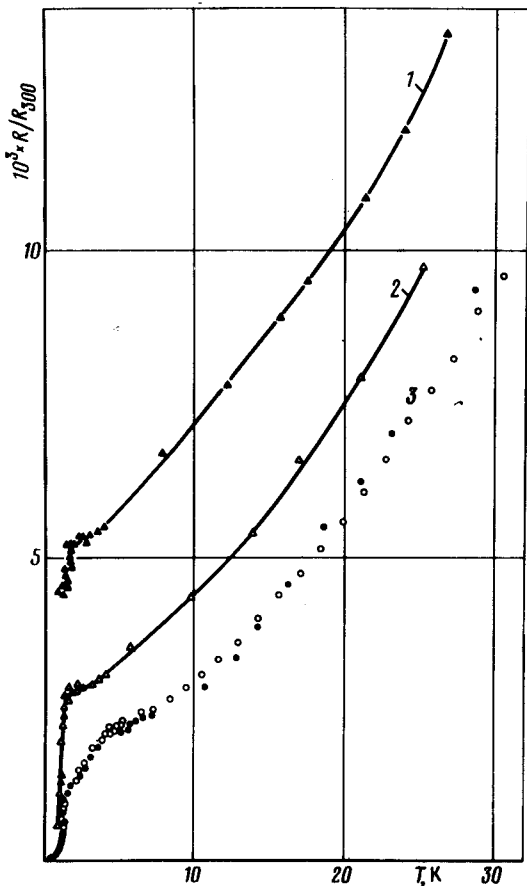


Рис.1.

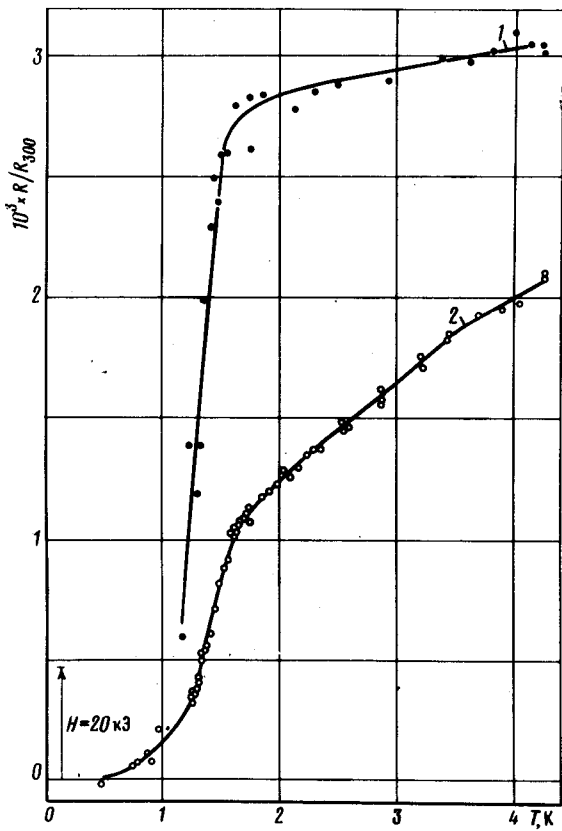


Рис.2.

Рис.1. Температурная зависимость сопротивления $(BEDT - TTF)_2I_3$: \blacktriangle \blacktriangle – пластинки, \circ \bullet – два монокристалла в виде иголок

Рис.2. Типичные кривые сверхпроводящего перехода: 1 – пластинка, 2 – иголка. Стрелка показывает значение сопротивления в поперечном поле $H = 20$ кЭ при $T = 0,15$ К

На рис.2 представлены низкотемпературные части кривых сопротивления для двух образцов. Видно, что сверхпроводящий переход начинается при $T = 1,6 \div 1,7$ К, и если оценивать критическую температуру по середине соответствующих кривых, получим $T_c = 1,4 \div 1,5$ К.

На рис.3 показана кривая разрушения сверхпроводящего состояния магнитным полем. Измерения проводились на иголке при $T = 0,15$ К на переменном токе низкой частоты. Магнитное поле было направлено приблизительно вдоль оси b ⁹ перпендикулярно измерительному току, текущему вдоль иголки (ось a ⁹). Следы сопротивления появляются в полях $2 \div 2,5$ кЭ. Сопротивление образца в поле 20 кЭ при $T = 0,15$ К показано на рис.2 стрелкой. Видно, что оно примерно вдвое меньше той величины, которую имеет сопротивление непосредственно перед сверхпроводящим переходом.

Таким образом, из представленных данных следует, что $(BEDT - TTF)_2I_3$ является сверхпроводником при нормальном давлении с $T_c = 1,4 - 1,5$ К. Наблюдающаяся в чистых образцах смена режима температурной зависимости сопротивления при 4 К, т.е. задолго до точки сверхпроводящего перехода, не наблюдалась в других органических сверхпроводниках. Выяснение причин такого поведения требует специального исследования.

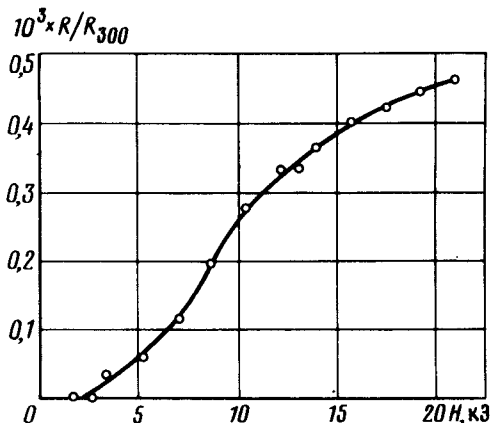


Рис.3. Кривая разрушения сверхпроводящего состояния магнитным полем $H \perp I$ при $T = 0,15$ К

Выражаем глубокую благодарность Н.Н.Семенову и Ф.И.Дубовицкому за интерес к работе и ее поддержку, Н.Е.Алексеевскому и Н.А.Черноплекову за весьма полезное обсуждение.

В системе $(BEDT - TTF)_x I_y$ нами была обнаружена еще одна кристаллическая модификация с ромбической решеткой, которая переходит в сверхпроводящее состояние при нормальном давлении с $T_c = 2,5$ К.

Литература

1. Лаухин В.Н., Котов А.И., Хидекель М.Л., Щеголев И.Ф., Ягубский Э.Б. Письма в ЖЭТФ, 1978, 28,284.
2. Andrieux A. et al. J. Phys., Paris, 1979, 40, 1199.
3. Bechgaard K. et al. Sol. St. Comm., 1980, 33, 1119.
4. Jerome D., Schulz H.J. Adv. Phys., 1982, 31, 299.
5. Bechgaard K. et al. Phys. Rev. Lett., 1981, 46, 852.
6. Mizuno M. et al. Chem. Comm., 1978, 18.
7. Saito G. et al. Sol. St. Comm., 1982, 42, 557.
8. Parkin S.S. et al. Phys. Rev. Lett., 1983, 50, 270.
9. Каминский В.Ф., Прохорова Т.Г., Шibaева Р.П., Ягубский Э.Б. Письма в ЖЭТФ, данный выпуск, стр.
10. Зиновьева К.Н. и др. Приборы и техника эксперимента, 1982, № 5, 198.

Отделение
института химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
31 октября 1983 г.