

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОВОДНИКИ И СВЕРХПРОВОДНИКИ: СМЕШАННЫЕ $(\text{I}\overline{\text{Br}}_2)$ ПОЛИГАЛОГЕНИДЫ $\text{BEDT} - \text{TTF}$

*Э.В. Ягубский, И.Ф. Щеголев, Р.П. Шibaева, Д.Н. Федутин,
Л.П. Розенберг, Е.М. Согомонян, Р.М. Лобковская,
В.Н. Лаухин, А.А. Игнатъев, А.В. Зварыкина, Л.И. Буравов*

Получены три смешанных $(\text{I}\overline{\text{Br}}_2)$ полигалогенида $\text{BEDT} - \text{TTF}$ (α , β , γ -фазы), обладающие различными электропроводящими свойствами. α - и β -фазы имеют одинаковый состав $(\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{I}\overline{\text{Br}}_2$ и являются полиморфными модификациями. α -фаза – полупроводник с $E = 0,25$ эВ, β -фаза – металл, который переходит в сверхпроводящее состояние при нормальном давлении с $T_c = 2$ К.

Открытые сверхпроводимости полииодидов бис (этилендитио) тетраиофлувалена $(\text{BEDT} - \text{TTF})$ с рекордными для органических сверхпроводников значениями $T_c = 1,4 - 7$ К ¹⁻⁹ стимулирует поиск новых сверхпроводников среди катион-радикальных солей $\text{BEDT} - \text{TTF}$ с анионами \rightarrow структурными аналогами трииодида. В этой связи наибольший интерес представляет использование в качестве противоионов смешанных полигалогенных анионов: BrI_2^- , $\text{I}\overline{\text{Br}}_2^-$, ICl_2^- , IClBr^- .

В данной работе мы сообщаем о синтезе трех смешанных $(\text{I}\overline{\text{Br}}_2)$ полигалогенидов, $\text{BEDT} - \text{TTF}$ (α, β, γ -фазы), их структуре и электропроводящих свойствах. Кристаллы этих фаз были получены методом электрокристаллизации в бензонитриле, аналогично синтезу трииодидов $\text{BEDT} - \text{TTF}$ ¹⁰, используя в качестве электролита Et_4NIBr_2 ($c = 10^2$ моль/л). α и β фазы имеют одинаковый состав $(\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{I}\overline{\text{Br}}_2$ и являются полиморфными модификациями.

β - $(\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{I}\overline{\text{Br}}_2$ изоструктурен β - $(\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{I}_3$ ¹⁰ и имеет параметры ячейки, совпадающие с опубликованными в недавно появившейся работе ¹¹. Проводимость кристаллов этой фазы при комнатной температуре вдоль оси "a" составляет $\sim 20 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ близка к проводимости изоструктурного трииодида ¹. На рис. 1 представлены температурные зависимости сопротивления двух образцов β -фазы. Зависимости имеют металлический характер, отношение $R_{\text{комн}}/R_{4,2\text{К}} \approx 1000 - 200$, однако, в последнем случае в процессе охлаждения наблюдались небольшие скачки сопротивления, связанные вероятно с растрескиванием образца. Ниже 2,5 К происходит переход в сверхпроводящее состояние.

На вставке к рис. 1 показаны кривые сверхпроводящих переходов; критические температуры (T_c), определенные по серединам соответствующих кривых одинаковы для обоих образцов и составляют 2К, что выше, чем у изоструктурного триодида ($T_c = 1,4 \text{ К}$)¹ полученного электрокристаллизацией¹⁰. Кроме того, в отличие от триодида, в котором при давлении ~ 1 кбар существует переход в сверхпроводящую фазу высокого давления с максимальным $T_c = 7,5 \text{ К}$ ⁵, в $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{IBr}_2$ такой переход отсутствует вплоть до давлений ~ 8 кбар.

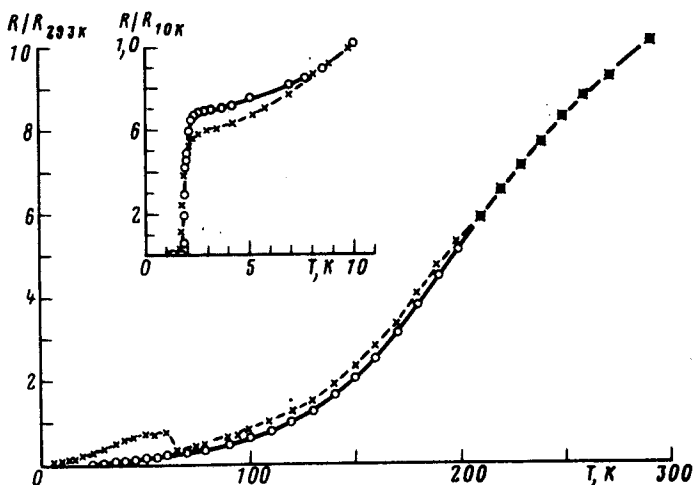


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления кристаллов $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{IBr}_2$

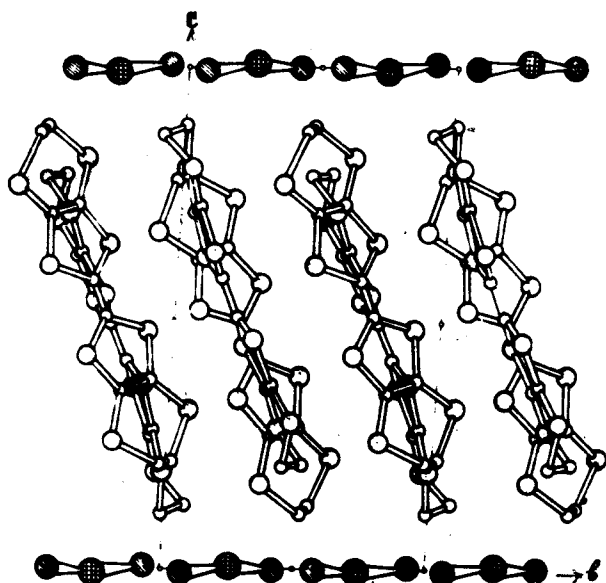


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{IBr}_2$ вдоль a

В работе¹¹ приведено более высокое значение T_c для $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{IBr}_2$, равное 2,5 – 2,7 К. Это различие связано, скорее всего, с разницей в методах измерения: в¹¹ сверхпроводящий переход регистрировался по сигналу экранировки. В недавно появившейся в виде препринта работе¹², в которой сверхпроводящий переход регистрировался по сопротивлению, указывается близкое к нашему результату значение $T_c = 2,2 \text{ К}$.

Полученная α -фаза $(\text{BEDT-TTF})_2\text{IBr}_2$ не изоструктурна $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ ^{3, 13} и параметры ее кристаллов близки к параметрам, приведенным в¹¹. Проведено полное рентгеноструктурное исследование этой фазы. Основные кристаллографические данные: $a = 12,005 (3)$, $b = 8,898 (3)$, $c = 16,410 (5) \text{ \AA}$, $\alpha = 88,71 (3)^\circ$, $\beta = 85,15 (2)^\circ$, $\gamma = 77,76 (3)^\circ$, $V = 1649,1 (9) \text{ \AA}^3$, истинная группа группа $P1$, $Z = 2$. (Дифрактометр "Синтекс P1", MoK_α – излучение, 3918 независимых отражений, с $1 \geq 2\sigma$, уточнение методом наименьших квадратов, $R = 0,062$). На рис. 2 приведена проекция структуры вдоль

направления a . Для структуры характерно присутствие чередующихся вдоль c слоев BEDT – TTF и слоев из почти линейных (угол Вг – I – Вг $179,36^\circ$) анионов IBr_2 с межatomными расстояниями I – Вг 2,709 (1) и 2,715 (1) Å. Катион-радикальный слой построен из двух типов стопок BEDT – TTF, двугранный угол между средними плоскостями BEDT – TTF в которых равен $\sim 48^\circ$.

Проводимость α -фазы при комнатной температуре вдоль a (основное направление роста кристаллов) составляет $\sim 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и сразу падает при понижении температуры с энергией активации $\simeq 0,25 \text{ эВ}$.

Состав и кристаллическая структура третьей из синтезированных фаз, $\gamma\text{-(BEDT-TTF)}_x(\text{IBr}_2)_y$, в настоящее время неизвестны, так пока не удалось получить ее кристаллы хорошего качества. Предварительное рентгенографическое исследование показало, что ромбические кристаллы γ -фазы имеют следующие приблизительные параметры: $a = 13,6$, $b = 14,3$, $c = 34,1 \text{ Å}$. Комнатная проводимость этих кристаллов вдоль оси a составляет $\sim 100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Температурная зависимость проводимости имеет металлический характер: σ растет с понижением температуры и в районе 5 К выходит на остаточное значение, $\sigma_{4,2} / \sigma_{\text{комн}} \simeq 40$. Сверхпроводящий переход вплоть до 1,3 К на кристаллах γ -фазы не наблюдается.

Литература

1. Ягубский Э.Б., Шеголеву И.Ф., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 12.
2. Ягубский Э.Б., Шеголеву И.Ф., Песоцкий С.И. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 275.
3. Ягубский Э.Б., Шеголеву И.Ф., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 387.
4. Ягубский Э.Б., Шеголеву И.Ф., Топников В.Н. и др. ЖЭТФ, 1985, 88, 244.
5. Лаухин В.Н., Костюченко Е.Э., Сушко Ю.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 68.
6. Мержанов В.А., Костюченко Е.Э., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 146.
7. Schegolev I.F., Yagubskii E.B., Laukhin V.N. Mol. Cryst. Liq. Cryst. in press.
8. Shibaeva R.P., Kaminskii V.F., Yagubskii E.B. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985, 119, 361.
9. Buravov L.I., Kartsovnik M.V., Kaminskii V.F. et al. Synthetic metals, in press.
10. Каминский В.Ф., Прохоров Т.Г., Шибаета Р.П., Ягубский Э.Б. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 15.
11. Williams J.M., Wang H.H., Beno M.A. et al. Inorg. Chem., 1984, 23, 3839.
12. Takamoto M., Anzai H., Bando H. et al. Preprint, 1985.
13. Bender K., Hennig I., Schweitzer D. et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984, 108, 359.