

**ПРЕВРАЩЕНИЕ α -ФАЗЫ $(\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{I}_3$
В СВЕРХПРОВОДЯЩУЮ β -ФАЗУ С $T_c = 6 - 7 \text{ К}$**

*Г.О.Барам¹⁾, Л.И.Буравов²⁾, Л.С.Дегтярев¹⁾, М.Э.Козлов,
В.Н.Лаухин²⁾, Е.Э.Лаухина²⁾, В.Г.Онищенко, К.И.Походня,
М.К.Шейнкман, Р.П.Шибалева²⁾, Э.Б.Ягубский²⁾*

При нагреве до 70°С и более с последующей выдержкой кристаллы диэлектризующейся при 137 К α -фазы $(\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{I}_3$ переходят в сверхпроводящую β -фазу с $T_c = 6 - 7 \text{ К}$. Превращение сопровождается появлением особенностей на температурной зависимости сопротивления исходного кристалла и поглощением тепла.

1. В настоящее время известны две полиморфные кристаллические модификации органического металла $(\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{I}_3$: α -фаза, испытывающая резкий переход металл – диэлектрик при 137 К ¹⁻³ и β -фаза, приходящая в сверхпроводящее состояние при $T_c = 1,5 - 4 - 5 \text{ К}$.

Нами установлено, что кристаллы α -фазы (получены электрохимически) при нагревании переходят в β -фазу. Рентгенографический контроль образцов α -фазы после прогрева показал присутствие на вайсенбергограммах рефлексов, характерных для β -фазы. Процесс превращения с заметной скоростью идет уже при 70°С и значительно ускоряется с повышением температуры. Так, время, необходимое для перехода при 80°С составляет $10 - 15$ часов, при 100°С – уже $5 - 6$ часов, несколько варьируясь от образца к образцу.

2. Проводимость кристаллов измерялась на постоянном токе по стандартной четырехконтактной методике; образцы находились в атмосфере гелия. Контакты наносились графитовой пастой. Температурные зависимости сопротивления при $T < 300 \text{ К}$ образцов исходной α -фазы и возникающей после прогрева β -фазы хорошо соответствуют опубликованным ранее²⁻⁵. Особенности, связанные с процессом превращения $\alpha \rightarrow \beta$, проявляются на них при $345 < T < 370 \text{ К}$. Медленное, в течение ~ 5 часов повышение температуры в этой области приводит к появлению на кривой $R(T)$ кристалла α -фазы участка значительного (до 40%) падения сопротивления, сменяющегося затем участком роста (рис. 1). При последующем охлаждении происходит монотонное уменьшение сопротивления образца, заканчивающееся ниже 8 К довольно затянутым сверхпроводящим переходом.

Наиболее высокая критическая температура $T_c \cong 7 \text{ К}$, определенная по середине сверхпроводящего перехода, получена на кристаллах, прогревавшихся как указано в п. 1 при 100°С в течение шести часов (см. вставку на рис. 1). Однако и в этом случае ширина перехода остается достаточно большой $\Delta T \cong 3 \text{ К}$, что указывает, по-видимому, на значительную неоднородность полученных термообработкой кристаллов β -фазы. Подобное обстоятельство отмечалось и для образцов β -фазы, полученных при термоллизе ϵ -фазы⁵.

3. Термограммы в области 30 – 300° С регистрировались с помощью термоанализатора Du Pont 1090. Они показали значительное (до 8 Дж/г) поглощение тепла в районе фазового превращения. Максимум этого процесса находится в области 120 – 130° С при скоростях нагрева 7 – 15° С/мин (рис. 2). Уменьшение последней приводит к размыванию максимума

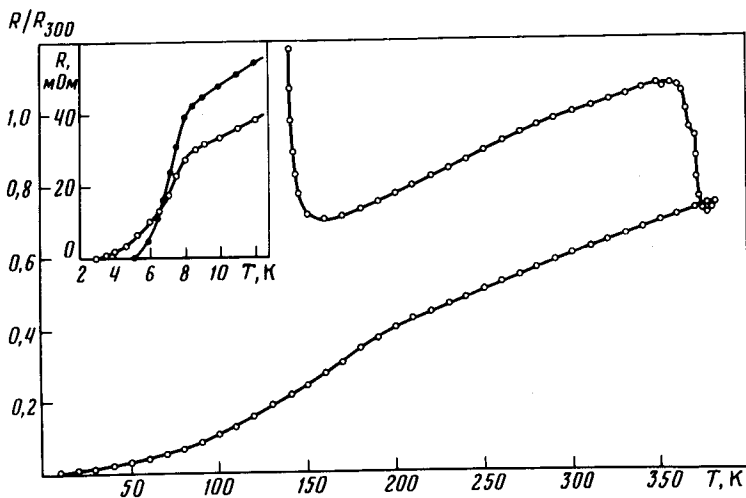


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления кристалла α -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$ во время операций охлаждения – нагрев – охлаждение с превращением в β -фазу. На вставке изображен сверхпроводящий переход этого кристалла (o) и образца β -фазы, полученного термообработкой α -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$ (•)

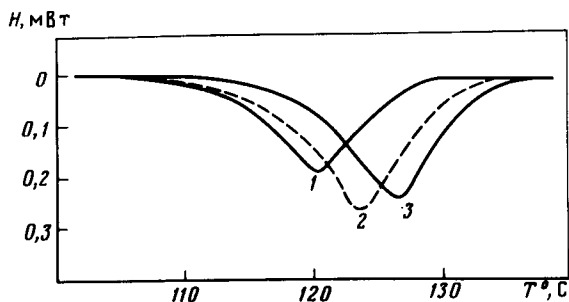


Рис. 2. Термограммы α -(BEDT – TTF) $_2$ I $_3$ в области $\alpha \rightarrow \beta$ фазового превращения при скоростях нагрева: 1 – 6,9° С/мин, 2 – 10,4° С/мин, 3 – 15,6° С/мин. H – тепловой поток

и некоторому смещению его в низкотемпературную область. Изменения массы вещества при нагреве до 150° С зафиксировано не было. Наблюдаемый тепловой эффект связан, по-видимому, с увеличением энергии кристаллической решетки, необратимо происходящем при выходе за температурные границы устойчивого существования α модификации (BEDT – TTF) $_2$ I $_3$.

Авторы благодарят Л.П.Розенберг за получение рентгенограмм и И.Ф.Щеголева за полезные обсуждения.

Литература

1. Каминский В.Ф., Прохорова Т.Г., Шибеева Р.П., Ягубский Э.Б. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 15.
2. Ягубский Э.Б., Щеголев И.Ф., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 387.
3. Bender K., Hennig I., Schweitzer D. et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1984, 108, 359.
4. Ягубский Э.Б., Щеголев И.Ф., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 12.
5. Зварыкина А.В., Кононович П.А., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1986, 43, 257.