

**ПРЯМАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА  $\beta$ -1,5  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -8  
В  $\beta$ -ТРИОДИДЕ ДИ БИС (ЭТИЛЕНДИТИОЛ) ТЕТРАТИОФУЛЬВАЛЕНА  
 $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>**

*В.Б.Гинодман, А.В.Гуденко, П.А.Кононович<sup>1)</sup>,  
В.Н.Лаухин<sup>1)</sup>, И.Ф.Щеголев<sup>1)</sup>*

Впервые зарегистрирован фазовый переход  $\beta$ -1,5  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -8 в  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> по скачкам сопротивления на зависимостях  $R(T)$  и  $R(P)$ . Обнаружено, что фаза  $\beta$ -8 является более упорядоченной, чем фаза  $\beta$ -1,5. Обсуждается возможный вид фазовой  $T - P$ -диаграммы  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>.

В<sup>1, 2</sup> было обнаружено, что в  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, кроме сверхпроводящей фазы с  $T_c = 1,5 \text{ K}$ <sup>3</sup> (фаза  $\beta$ -1,5), при давлениях  $\sim$  кбар существует еще одна сверхпроводящая фаза с  $T_c \approx 7 \div 8 \text{ K}$  (фаза  $\beta$ -8). Однако до сих пор нет никаких сведений о прямой регистрации фазового превращения  $\beta$ -1,5  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -8. В настоящей работе мы сообщаем о регистрации этого перехода по скачкам на зависимостях  $R(T)$  и  $R(P)$ .

Для сжатия образцов использовалась бомба с газообразным гелием<sup>4</sup>, что позволяло создавать строго однородные давления вплоть до температуры затвердевания гелия. Для измерения сопротивления применялись поджимные контакты типа описанных в<sup>5</sup>. Обычно применяемая методика подклейки контактов с помощью проводящей пасты оказалась в данном случае совершенно неприемлемой, поскольку она часто приводит к невоспроизводимым скачкам сопротивления из-за деформаций, возникающих в области контактов. Было исследовано два монокристалла  $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> с отношением  $R_{300}/R_{4,2} \approx 550$  без каких-либо следов предпереходных явлений в области 7 – 8 К, о которых сообщалось в<sup>4, 6</sup>. На этих кристаллах не наблюдалось эффектов термоциклирования, описанных в<sup>6, 7</sup>.

На рис. 1, 2 показаны примеры наблюдаемых скачков сопротивления для одного образца. Вертикальные участки приведенных кривых соответствуют изменению сопротивления образца с течением времени при неизменных  $T$  и  $P$ .

Кривая 1 (рис. 1) представляет зависимость  $R(T)$  при охлаждении и отогревании образца при  $P = 1$  бар. Кривая 2 дает ту же зависимость на этапе д) следующего цикла: а)  $T = 300 \text{ K}, P = 1 \rightarrow 400$  бар; б)  $P = 400, T = 300 \rightarrow 60$ ; в)  $T = 60, P = 400 \rightarrow 1$ ; г)  $P = 1, T = 60 \rightarrow 4,2$ ; д)  $P = 1, T = 4,2 \rightarrow 200$ ; е)  $P = 1, T = 200 \rightarrow 4,2 \rightarrow 200$ . Низкотемпературные части обеих кривых (в координатах  $R - T^2$ ) показаны на вставке, из которой видно, что в первом случае образец находится в фазе  $\beta$ -1,5, а во втором – в фазе  $\beta$ -8. Охлаждение образца на этапе е) показало, что ход его сопротивления при низких температурах соответствует кривой 1, а не кривой 2. Таким образом, скачок на кривой 2 при 124 К соответствует фазовому превращению  $\beta$ -8  $\rightarrow$   $\beta$ -1,5.

Кривые 3, 4 (рис. 1) показывают, соответственно, поведение  $R(T)$  на этапах б) и д) следующего цикла: а)  $T = 200 \text{ K}, P = 1 \rightarrow 200$  бар; б)  $P = 200, T = 200 \rightarrow 100$ ; в)  $T = 100, P = 200 \rightarrow 1$ ; г)  $T = 100, P = 1 \rightarrow 200$ ; д)  $P = 200, T = 100 \rightarrow 200$ .

Нужно считать, что выше 134 К образец находится в фазе  $\beta$ -1,5, поскольку в этой области температур на кривых  $R(P)$  не наблюдается никаких особенностей. Напротив, ниже 110 К образец находится в фазе  $\beta$ -8, поскольку после разгрузки на этапе в) изменение его сопротивления с температурой следует кривой 2. Таким образом, при  $P = 200$  бар при охлаждении в районе  $110 \pm 2 \text{ K}$  происходит переход  $\beta$ -1,5  $\rightarrow$   $\beta$ -8, а при отогреве в районе  $134 \pm 2 \text{ K}$  – переход  $\beta$ -8  $\rightarrow$   $\beta$ -1,5.

На рис. 2 показаны зависимости  $R(P)$  в циклах нагружения и разгрузки при нескольких температурах. В начале каждого цикла образец находится в фазе  $\beta$ -1,5. Скачки на кривых  $R(P)$  соответствуют переходам  $\beta$ -1,5  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -8.

<sup>1)</sup> Отделение института химической физики АН СССР.

Температуры и давления переходов, наблюдаемых по скачкам на зависимостях  $R(T)$  и  $R(P)$ , представлены в виде кривых 1, 2 на рис. 3. Кривая 1 соответствует переходу  $\beta-8 \rightarrow \beta-1,5$  при отогреве (разгрузке). Она пересекает ось  $P = 0$  при 124 К, что хорошо согласуется с результатом <sup>8</sup>. Кривая 2 соответствует образованию фазы  $\beta-8$  при охлаждении (нагрузке). Видно, что фаза  $\beta-8$  может быть получена при давлениях, много меньших тех  $0,5 \div 1$  кбар, о которых сообщалось ранее <sup>1, 2, 4, 9</sup>. Тем не менее, кривая 2 заведомо не доходит до оси ординат, поскольку известно, что фаза  $\beta-1,5$  существует при нормальном давлении при всех температурах. Возникает вопрос, до каких давлений ее можно сохранить, нагружая образец при температурах, скажем, ниже 110 К.

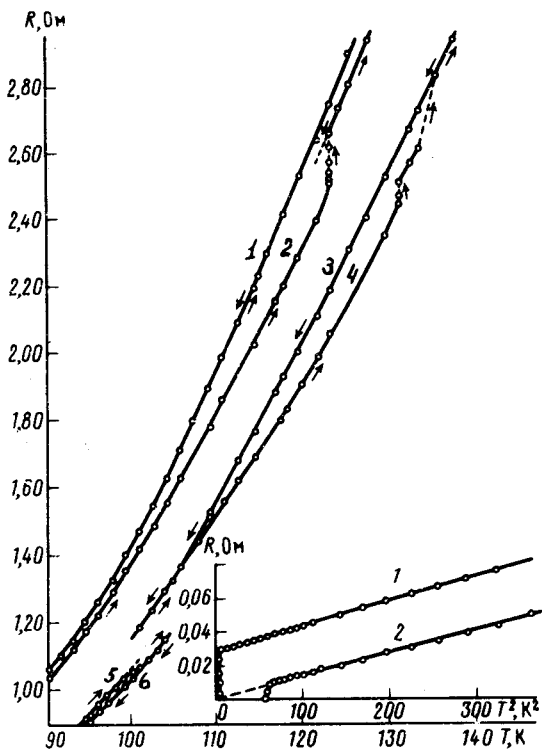


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления  $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$  в фазах  $\beta-1,5$  и  $\beta-8$ : 1, 2 —  $P = 1$  атм, 3, 4 —  $P = 200$  атм, 5, 6 —  $P = 400$  атм. На вставке показана низкотемпературная часть кривых 1, 2 для фаз  $\beta-1,5$  и  $\beta-8$ , соответственно (смотри текст)

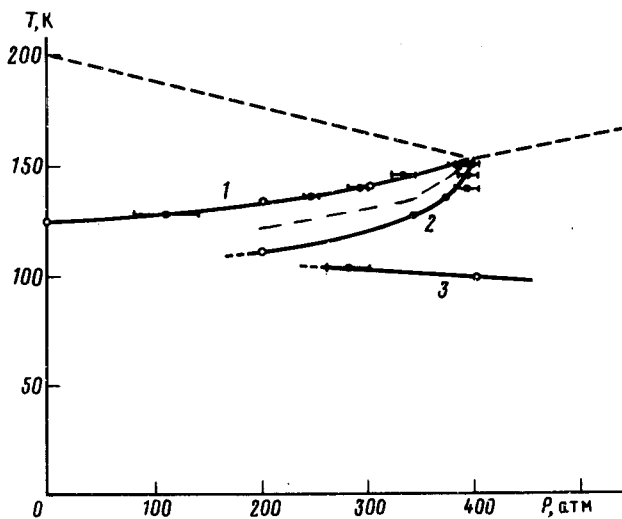


Рис. 3. Часть фазовой  $T - P$ -диаграммы  $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$ . Сплошными линиями показаны границы области стабильного (кривые 2, 3) и метастабильного (кривая 1) существования фазы  $\beta-8$ , пунктиром изображены предполагаемые линии равновесных превращений (смотри текст)

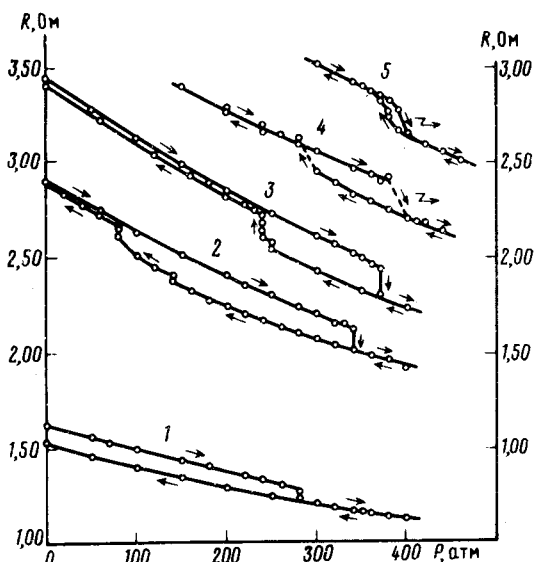


Рис. 2. Зависимость сопротивления от давления для  $\beta-(\text{ET})_2\text{I}_3$  при различных температурах: 1 —  $T = 104,5$  К, 2 —  $T = 128,5$  К, 3 —  $T = 136,5$  К, 4 —  $T = 140$  К, 5 —  $T = 151$  К

Результат соответствующего эксперимента представлен кривыми 1 на рис. 2. Из него видно, что при  $T = 104,5$  К необратимый переход  $\beta-1,5 \rightarrow \beta-8$  происходит при  $P \approx 280$  бар. Эта точка отложена на кривой 3 рис. 3. Вторая точка этой кривой получена в изобарическом цикле, представленном кривыми 5, 6 рис. 1. Кривая 5 относится к фазе  $\beta-1,5$ , полученной нагружением до  $P = 400$  бар при 20 К, а кривая 6 относится к фазе  $\beta-8$ . Видно, что в этом случае переход  $\beta-1,5 \rightarrow \beta-8$  происходит при  $T = 100 \pm 2$  К.

Набросок  $T - P$  диаграммы (рис. 3) показывает, что область устойчивого существования фазы  $\beta-8$  ограничена кривыми 2, 3. Линии 1, 2 – гистерезисные ветви превращения  $\beta-1,5 \rightarrow \beta-8$ . Исчезновение гистерезиса вблизи  $T \approx 150$  К,  $P \approx 400$  бар может указывать на изменение рода перехода. Возможно, это связано с существованием в этом районе тройной точки, к которой подходит линия сверхструктурного перехода второго рода в фазе  $\beta-1,5$ , обнаруженного при нормальном давлении в районе 200 К в <sup>10</sup>. Третья линия здесь может соответствовать упорядочению этиленовых групп молекулы ЕТ, зарегистрированному при  $T = 300$  К и  $P = 9,5$  кбар в <sup>11</sup>.

В <sup>12</sup> высказывалось предположение, что высокое значение  $T_c$  в фазе  $\beta-8$  связано с подавлением упомянутого сверхструктурного перехода. Хотя сверхструктура в  $\beta-8$  действительно не была обнаружена <sup>9</sup>, предположение <sup>12</sup> плохо согласуется с тем обстоятельством, что при этом сверхструктурном переходе не наблюдается существенного изменения электронных свойств <sup>13 - 15</sup>.

Из данных, представленных на вставке рис. 1 вытекает, что состояние  $\beta-8$  более упорядочено, чем состояние  $\beta-1,5$ . В обеих фазах  $R(T) = R_0 + AT^2$ , причем значения  $A$  близки друг к другу, в то время как величины  $R_0$  отличаются более, чем в 30 раз. Если сильное различие  $T_c$  фаз  $\beta-1,5$  и  $\beta-8$  связано именно с этим обстоятельством, то либо неупорядоченность фазы  $\beta-1,5$  так сильна, что фаза находится вблизи андерсоновского перехода, либо мы имеем дело с триплетной сверхпроводимостью, поскольку наличие слабого беспорядка не сказывается на величине  $T_c$  в случае синглетного спаривания.

В заключение выражаем благодарность Э.Б.Ягубскому, Е.Э.Костюченко за предоставление образцов и Л.Н.Жерихиной за участие в работе.

#### Литература

1. Лаухин В.Н., Костюченко Е.Э., Сушко Ю.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 68.
2. Murata K., Tokumoto M., Anzai H. et al. Journ. Phys. Soc. Jap., 1985, 84, 236.
3. Ягубский Э.Б., Шеголев И.Ф., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 12.
4. Гинодман В.Б., Гуденко А.В., Засавицкий И.И. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, 42, 384.
5. Буравов Л.И., Лаухин В.Н., Хоменко А.Г. ЖЭТФ, 1985, 88, 2185.
6. Buravov L.I., Kartsovnik M.V., Kaminskii V.F. et al. Syntetic Metals, 1985, 11, 207.
7. Гинодман В.Б., Гуденко А.В., Жерихина Л.Н. Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 41.
8. Creuzet F., Jerome D., Sowhitezek D. et al. Europhysics Lett., 1986, 1, 461.
9. Schultz A.J., Beno M.A., Wang H.H. et al. Phys. Rev. B., 1986, 33, 7823.
10. Leung P.C., Emge I.J., Beno M.A. et al. Journ. Amer. Chem. Soc., 1984, 106, 7644.
11. Молчанов В.Н., Шубаева Р.П., Каминский В.Н. и др. ДАН СССР, 1986, 286, 637.
12. Зварыкина А.В., Кононович П.А., Лаухин В.Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 1986, 43, 257.
13. Creuzet F., Bourbonnals C., Jerome D. et al. Europhysics Lett., 1986, 1, 467.
14. Моржанов В.А., Костюченко Е.Э., Фабер О.Е. и др. ЖЭТФ, 1985, 89, 292.
15. Rothamel B., Forró L., Cooper J.R. et al. Phys. Rev. B., 1986, 34, 704.