

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АНОМАЛИИ СОПРОТИВЛЕНИЯ В НОВОМ ОРГАНИЧЕСКОМ МЕТАЛЛЕ (TSeT)₄Hg₄I₉ (ИОДМЕРКУРАТ ТЕТРАСЕЛЕНОТЕТРАЦЕНА) ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ВЫШЕ 5 КБАР

П.А.Кононович, В.Ф.Каминский, В.Н.Лаухин, Е.Э.Костюченко,
В.Б.Гинодман, Л.Н.Жерихина, Р.П.Шибалева, И.Ф.Щеголев,
Э.Б.Ягубский

При давлениях выше 5 кбар в интервале 0,4 – 100 К температурный ход сопротивления квазиодномерного органического металла (TSeT)₄Hg₄I₉ немонотонный: сопротивление слабо растет при охлаждении от 100 до ~ 10 К и слегка падает ниже 10 К. Наложение поперечного магнитного поля приводит к ослаблению указанной немонотонности.

Иодмеркурат тетраселенотетрацена состава (TSeT)₄Hg₄I₉ – новый органический металл, кристаллы которого были получены при окислении тетраселенотетрацена (TSeT) иодидом ртути (HgI₂) в растворе бензонитрила. Синтез проводился при молярном соотношении TSeT/HgI₂, равном 1 : 5, в инертной атмосфере при температуре 76 ± 2° С. Проводимость комплекса при нормальном давлении и комнатной температуре имеет порядок 10³ Ом⁻¹ · см⁻¹, типичный для большинства органических металлов.

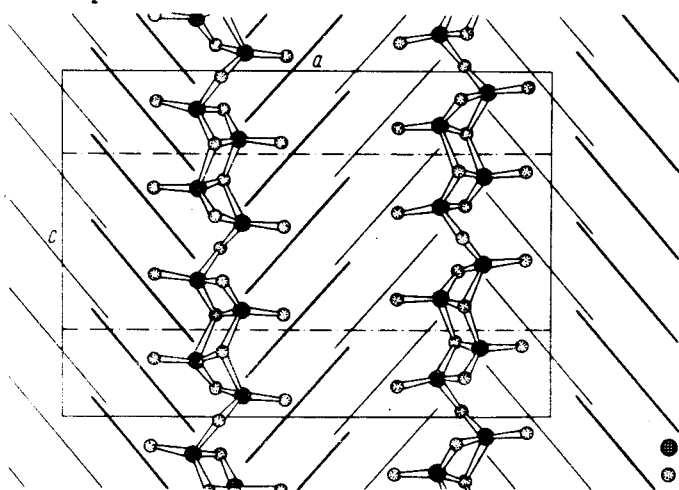


Рис. 1. Проекция структуры на плоскость ac . Ионы TSeT на высоте $(1/4)b$ изображены тонкими линиями, на высоте $(3/4)b$ – толстыми. 1 – Hg, 2 – I

На рис. 1 изображена проекция структуры комплекса на плоскость ac . Ромбическая решетка комплекса имеет параметры $a = 28,85$ (1), $b = 13,431$ (4), $c = 20,66$ (1) Å, $V = 8006$ Å³, пространственная группа $P2_1cn$, в элементарной ячейке содержится четыре формульные единицы указанного состава. Для кристаллической структуры комплекса характерно наличие вытянутых вдоль оси c катион-радикальных стопок TSeT и непрерывных анионных цепочек, составленных из атомов Hg и I, в которых не существует сколько-нибудь вы-

деленных молекулярных группировок. Всего в элементарной ячейке содержится две неэквивалентные пары катионных стопок и две анионные цепочки. В катионных стопках на период c приходится четыре молекулы TSeT, причем в одной из двух неэквивалентных стопок среднее межплоскостное расстояние TSeT – TSeT равно 3,31 Å, а в другой – 3,39 Å. Молекулы TSeT в этих стопках образуют с направлением c углы, соответственно, 40 и 41°. Следует отметить, что пики электронной плотности, соответствующие атомам ртути и иода, имеют заниженные высоты, что, возможно, связано с наличием какого-то беспорядка в анионной цепочке. Этот вопрос требует специального выяснения.

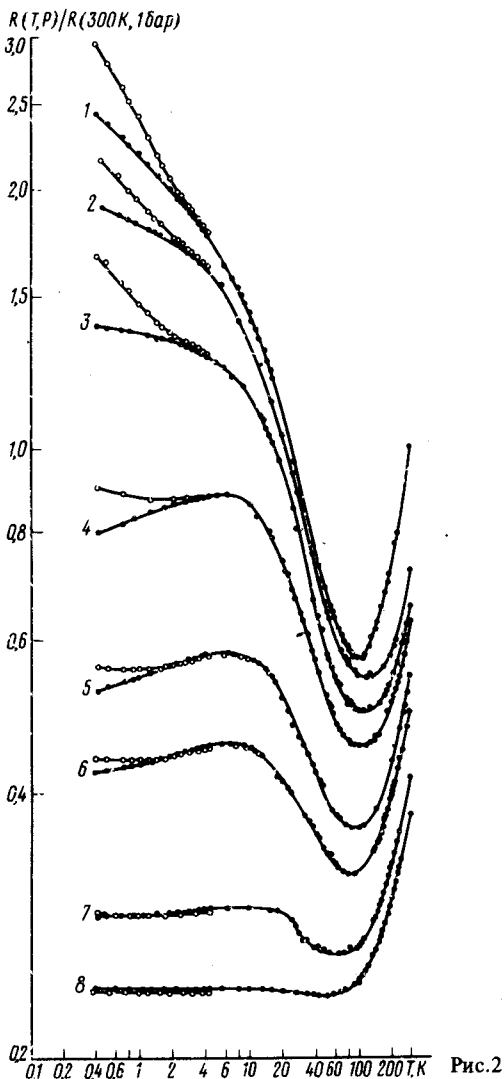


Рис. 2

Мы провели измерения проводимости комплекса вдоль оси c в интервале температур $0,4 \div 300$ К при гидростатических давлениях до 22 кбар и в магнитных полях до 20 кЭ. Проводимость измерялась четырехконтактным способом на постоянном токе при величине измерительного тока от 10 до 100 мкА. Платиновые проволочки Φ 20 мкм подклеивались серебряной пастой к предварительно напыленным в вакууме на поверхность кристаллов золотым полоскам шириной $\sim 0,1$ мм. При таком способе монтажа сопротивление контактов во всем интервале температур и давлений не превышало нескольких Ом. Давление создавалось в аппарате типа поршень – цилиндр по методике, аналогичной описанной в ¹. Температуры ниже 1,2 К получались в ванне He³ и измерялись по упругости паров He³. Специальные опыты, в которых температура внутри бомбы высокого давления контролировалась по сверхпро-

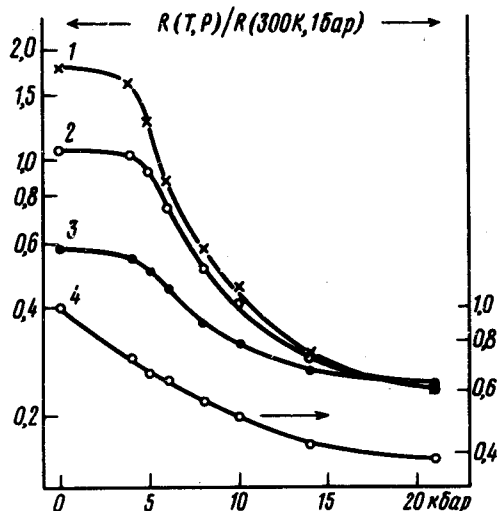


Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления. ● – $H_{\perp} = 0$, ○ – $H_{\perp} = 18$ кЭ. 1 – 1 бар, 2 – 4 кбар, 3 – 5 кбар, 4 – 6 кбар, 5 – 8 кбар, 6 – 10 кбар, 7 – 14 кбар, 8 – 22 кбар

Рис. 3. Зависимость сопротивления при различных температурах: 1 – 4 К, 2 – 20 К, 3 – 100 К, 4 – 300 К

водящему переходу кадмиевой пленки, смонтированной на месте образцов, показали, что при указанных значениях сопротивления контактов и измерительного тока перегрев образцов отсутствует, и их температура совпадает с температурой ванны.

На рис. 2 показаны типичные температурные зависимости сопротивления $(TSeT)_4Hg_4I_9$ вдоль оси c при различных давлениях и двух значениях поперечного магнитного поля: $H_{\perp} = 0$ и $H_{\perp} = 18$ кЭ. На этом рисунке представлены данные, относящиеся к трем различным монокристаллам. Укажем, что при одинаковом давлении разброс в температурном ходе сопротивления различных кристаллов одного синтеза не превосходит $\sim 10 \div 15\%$. Можно выделить три температурные области, характеризующиеся различным поведением сопротивления. В интервале между 300 и ~ 100 К сопротивление комплекса падает при понижении температуры, свидетельствуя о металлическом характере его состояния. Между ~ 100 и ~ 10 К сопротивление медленно возрастает по закону, близкому к логарифмическому. Ниже 10 К рост сопротивления замедляется, и при давлениях выше 5 кбар сменяется его падением. Все низкотемпературные вариации сопротивления уменьшаются по мере увеличения давления. При максимальном давлении 22 кбар сопротивление, достигая минимального значения в области 50 К, лишь слегка возрастает при уменьшении температуры от ~ 50 до ~ 10 К и остается постоянным при дальнейшем охлаждении.

Поперечное магнитное поле при давлениях ниже 5 кбар увеличивает сопротивление. Влияние поля 18 кЭ начинает становиться заметным при температурах ниже ~ 5 К, и к минимальной температуре 0,4 К величина магнетосопротивления достигает $10 \div 15\%$. При давлениях выше 5 кбар относительное изменение сопротивления в магнитном поле, в зависимости от области температур и давления, может быть как положительным, так и отрицательным. При максимальном давлении 22 кбар его величина отрицательна во всей исследованной области температур и составляет около 1%. В области же $5 < P < 22$ кбар знак магнетосопротивления меняется при температуре тем более низкой, чем больше приложенное давление.

Описанный немонотонный ход сопротивления при низких температурах и давлениях выше 5 кбар, а также изменение знака магнетосопротивления представляет новое явление, не наблюдавшееся ранее в органических квазиодномерных металлах. В настоящее время трудно предложить сколько-нибудь однозначную его трактовку. Возможно, что при $P > 5$ кбар и $T < 100$ К происходит переход комплекса в новое состояние. В пользу такого предположения свидетельствуют зависимости $R(P)$, показанные для различных температур на рис. 3. Видно, что при температурах ниже 100 К на этих зависимостях в интервале давлений между 5 и 10 кбар наблюдается нечто вроде скачка сопротивления тем большего, чем ниже температура. Не исключено, что этот переход — типа андерсоновского, и тогда немонотонный ход сопротивления при низких температурах и высоких давлениях может быть связан с влиянием квантовых поправок различного знака², возникающих из-за рассеяния на примесях и спин-орбитального взаимодействия. В этом случае была бы качественно понятной роль магнитного поля, которое разрушает интерференцию² и уменьшает величину обеих поправок.

Выражаем благодарность А.И.Ларкину, Д.Е.Хмельницкому, Л.Н.Булаевскому и Д.И.Хомскому за полезные обсуждения.

Литература

1. Лаухин В.Н., Шеголев И.Ф. ЖЭТФ, 1980, 78, 2332.
2. Ларкин А.И., Хмельницкий Д.Е. УФН, 1982, 136, 536.