

**ОСОБЕННОСТЬ ФАЗОВОЙ  $p$ - $T$ -ДИАГРАММЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОВОДНИКА  $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$** 

*А. В. Корнилов<sup>ab</sup>, А. П. Кочкин<sup>a</sup>, Р. Н. Любовская<sup>c</sup>,  
Р. Б. Любовский<sup>c\*</sup>, В. М. Пудалов<sup>ab</sup>*

<sup>a</sup> *Институт физики высоких давлений Российской академии наук  
142092, Троицк, Московская обл., Россия*

<sup>b</sup> *Физический институт им. П. Н. Лебедева  
117924, Москва, Россия*

<sup>c</sup> *Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 21 сентября 1998 г.

В диапазоне давлений до 75 кбар и интервале температур 4.2–360 К исследована проводимость монокристаллов органического проводника  $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$  (ET — бис(этилендитио)тетратиафульвален). Обнаружено два фазовых перехода первого рода при комнатной температуре при давлениях 2.75 и 6.7 кбар. Экспериментально построена фазовая  $p$ - $T$ -диаграмма переходов первого рода. Необычный вид фазовой границы (медленный монотонный рост температуры перехода с  $dT/dp = 4$  град/кбар, сменяющийся в окрестности точки  $p_0 = 6.5$  кбар,  $T_0 = 324$  К резким падением) анализировался с помощью теории Ландау фазовых переходов второго рода. Анализ не только подтвердил гипотезу о существовании фазового перехода второго рода вблизи этой точки, но и привел к удовлетворительному согласию с наблюдаемой линией переходов первого рода.

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Большинство низкоразмерных органических проводников (солей) интересно тем, что малые воздействия (температура, давление, магнитное поле) могут оказывать значительное влияние на их поведение и свойства. Результатом таких воздействий являются фазовые превращения с возникновением новых состояний. Как правило, это переходы второго рода, при которых скачок испытывают первые производные энтропии или объема. Этим переходам соответствует возникновение волн зарядовой или спиновой плотности в системе носителей заряда, переходов порядок–беспорядок или металл–диэлектрик, которые зачастую конкурируют с появлением сверхпроводимости [1, 2]. Значительно реже низкоразмерные органические проводники претерпевают переходы первого рода, при которых скачок испытывают первые производные основных функций состояния (термодинамического потенциала, свободной энергии и т. д.). Переходы первого рода в изучаемых соединениях характеризуются наличием гистерезиса в зависимости от давления или температуры и являются структурными переходами

\*E-mail: rustem@icp.ac.ru

металл-диэлектрик [3] (как, например, в соли  $\text{MEM}(\text{TCNQ})_2$ , где MEM — метилэтилморфолиний, TCNQ — тетрацианхинодиметан), полупроводник-полупроводник [4] (в соли  $\text{MTPP}(\text{TCNQ})_2$ , где MTPP — метилтрифенилфосфоний) или металл-металл [5] (в  $(\text{BEDO-TTF})_2\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где BEDO-TTF — бис-(этилендиокси)тетратиафульвален). Целенаправленный синтез органических проводников на основе ET и  $\text{TMTSeF}$  (тетраметитераселенфульвален) позволяет получать соли, в которых можно наблюдать все эти состояния.

Одним из наиболее интересных для исследования семейств являются соли состава  $\text{ET}_4\text{Hg}_{3-\delta}\text{X}_8$ , где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  и, соответственно,  $\delta = 0.22, 0.11, 0$  [6]. Соль состава  $(\text{ET})_4\text{Hg}_{2.78}\text{Cl}_8$  является органическим металлом при атмосферном давлении во всем диапазоне температур. С ростом давления она становится при низких температурах полупроводником, а при  $p = 12$  кбар переходит в сверхпроводящее состояние с  $T_c = 1.8$  К [7]. Соль состава  $\text{ET}_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$  является сверхпроводником с  $T_c = 4.3$  К при атмосферном давлении. Для нее характерно необычное поведение  $T_c$  при изменении давления ( $dT_c/dp > 0$ ), и она становится диэлектриком при  $p > 25$  кбар [8]. Перечисленные соли изоструктурны и имеют несоизмеримые по аниону и катиону подрешетки. Третья соль этого семейства,  $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ , значительно отличается от двух предыдущих как по строению, так и по свойствам. При атмосферном давлении и комнатной температуре она является полупроводником, который при  $T = 260$  К испытывает переход первого рода в диэлектрическое состояние [9].

В данной работе мы изучали фазовую диаграмму соли  $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$  при давлениях до 26 кбар и температурах 4.2–360 К путем измерения электросопротивления. При комнатной температуре измерения сопротивления проведены до давления 75 кбар.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Кристаллы соли  $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$  были получены электрохимическим окислением ET в тетрагидрофуране в присутствии электролита  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Hg}_3\text{I}_8$ . Кристаллическая структура  $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$  состоит из катион-радикальных слоев, образованных стопками из двух независимых молекул ET, и слоев аниона  $\text{Hg}_3\text{I}_8^{2-}$ . Атомы ртути находятся внутри тетраэдров  $\text{I}_4$ , при этом заселенность каждой позиции ртути составляет 0.5.

Проводимость, измеренная при комнатной температуре в плоскости проводящего слоя  $ab$ , для разных партий образцов соответствует  $0.3\text{--}2$   $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ . Проводимость, измеренная в поперечном направлении, соответствует анизотропии  $\sim 10^3$ , обычно характерной для низкоразмерных органических проводников. В экспериментах использовались кристаллы одной партии, причем отдельные измерения на образцах из других партий не выявили заметных отклонений в наблюдавшейся фазовой диаграмме. Для исследования проводимости в зависимости от давления использовались несколько аппаратов разных типов. Измерение проводимости при давлении до 75 кбар и при комнатной температуре осуществлялось в ячейке типа тороид из литографского камня [10]. Для температурных измерений этот тороид помещался в аппарат типа беличье колесо [10], который позволял фиксировать давление на кристалле до 26 кбар ( $\pm 2$  кбар) и охлаждать до гелиевых температур. Температурные измерения в диапазоне 4.2–360 К при давлениях до 15 кбар были выполнены в камере высокого давления типа поршень-цилиндр [11]. Давление в этой камере измерялось с помощью манганинового датчика с точностью до 0.03 кбар, температура измерялась с помощью термпары  $\text{Cu-CuFe}$  с точностью до 0.5 К.

Построение фазовой диаграммы проводилось следующим образом: давление фиксировалось при комнатной температуре, после чего измерялось сопротивление в зависимости от температуры. По регистрируемому скачку сопротивления при охлаждении как наиболее четко выраженному (см. рис. 1) определялась точка фазового перехода с одновременным измерением давления по манганиновому датчику.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость сопротивления монокристалла  $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ , измеренная вдоль оси *b* при атмосферном давлении, показана на рис. 1. Видно, что при  $T = 260$  К соль испытывает фазовый переход полупроводник–диэлектрик. При этой температуре сопротивление скачком увеличивается на 1–1.5 порядка. Энергия активации выше температуры перехода соответствует  $E_1 = 500$  К и  $E_2 = 5000$  К ниже его. Этот переход является переходом первого рода с гистерезисом  $\sim 9$  К. На рис. 2 показана зависимость сопротивления монокристалла  $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$  от давления, измеренная в камере типа поршень–цилиндр. Видно, что при увеличении давления в камере сопротивление кристалла дважды изменяется скачком, при 2.75 и 6.7 кбар, что говорит о возможном существовании трех разных фаз в этом образце. При снижении давления заметны два гистерезиса ширинами  $< 0.1$  и 0.25 кбар. На вставке к рис. 2 приведена зависимость проводимости монокристалла, измеренная до давления 75 кбар при комнатной температуре с помощью аппарата типа тороид из литографского камня. С ростом давления проводимость постепенно насыщается, как это характерно для большинства органических проводников, и при 75 кбар увеличивается приблизительно в 18 раз. Столь небольшое

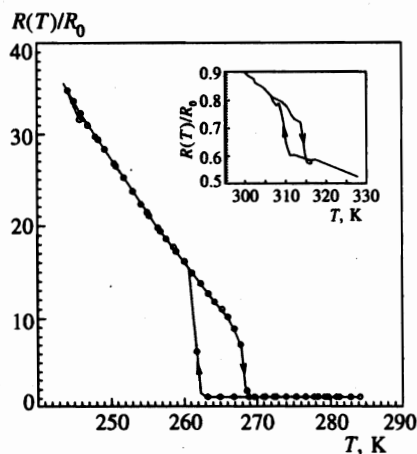


Рис. 1

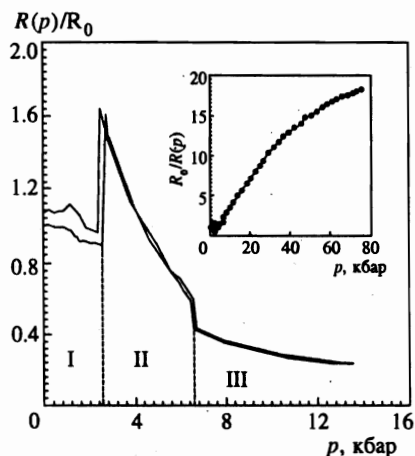


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления монокристалла  $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$  при атмосферном давлении. Вставка: вид гистерезиса для фазового перехода  $I \leftrightarrow II$  при  $p \approx 3.9$  кбар и  $T = 310$  К

Рис. 2. Зависимость сопротивления и проводимости (вставка) монокристалла  $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$  от давления при комнатной температуре

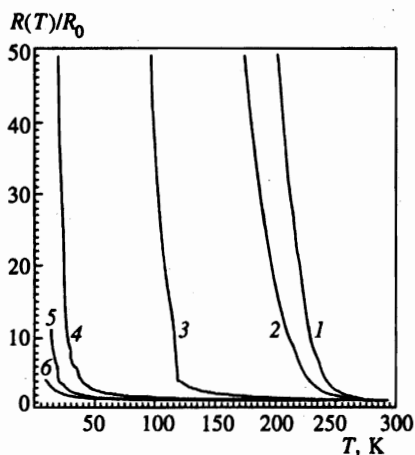


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления, измеренные при давлениях 4 (кривая 1), 6 (2), 12 (3), 16 (4), 22 (5) и 26 (6) кбар

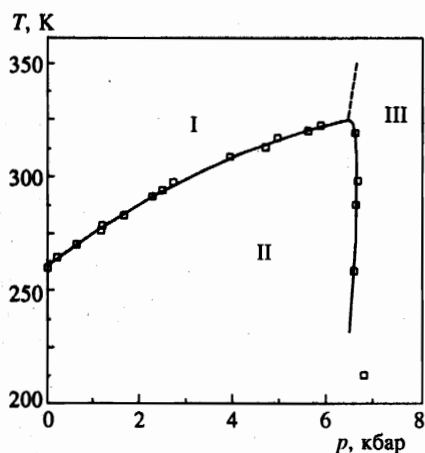


Рис. 4

Рис. 4. Фазовая  $p$ - $T$ -диаграмма для соли  $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$ . Точками указаны экспериментальные данные, сплошные кривые — результат приближения, описанный в тексте. Штриховая линия — граница между фазами I и III, полученная из расчетов

возрастание проводимости в органическом проводнике при таком высоком давлении говорит о довольно плотной упаковке молекул этой соли. Следует отметить, что существует другая модификация этой же соли, в которой отсутствует фазовый переход под давлением, а проводимость с ростом давления увеличивается при 75 кбар в 300 раз.

Температурные измерения сопротивления (рис. 3) показывают, что в фазе, которая возникает при  $p > 6.7$  кбар и которая является полупроводниковой по характеру проводимости, с ростом давления величина запрещенной зоны уменьшается, так что не исключен переход этой фазы в металлическое состояние при давлениях в области 30 кбар.

Экспериментально найденные точки переходов изображены на рис. 4. Видно, что фазовая граница монотонно зависит от давления вплоть до точки с координатами  $p_0 = 6.5$  кбар и  $T_0 = 324$  К, после чего появляется резкий изгиб, и далее фазовая граница идет вниз по температуре практически вертикально.

При нормальном давлении и температуре  $T = 260$  К в соли  $(\text{ET})_4\text{Hg}_3\text{I}_8$  происходит фазовый переход первого рода с обычной формой гистерезиса шириной  $T \approx 9$  К и сильным изменением сопротивления на границе перехода (рис. 1). С ростом давления переход, наблюдаемый по кривым  $R(T)$ , быстро смещается вверх по температуре, а скачок сопротивления монотонно уменьшается по высоте (вставка к рис. 1) и размывается при давлении  $p_0 = 6.5$  кбар и температуре  $T_0 = 324$  К, т. е. в точке, где  $dT/dp$  обращается в нуль. Гистерезис при этом уменьшается, что, возможно, говорит об уменьшении скачка объема.

Из рис. 2 видно, что в этой соли при комнатной температуре помимо перехода между фазами I и II, который происходит при  $p = 2.75$  кбар, имеет место еще один переход при  $p = 6.7$  кбар между фазой II и предполагаемой фазой III. Исследование

границы перехода между фазами II и III по кривым  $R(T)$  в области давлений 6.5–9 кбар показало, что эта граница с ростом давления резко идет вниз по температуре до значения  $p = 6.7$  кбар, где  $dT/dp \rightarrow -\infty$ , а затем возвращается в область меньших давлений и температур. Скачок на кривой  $R(T)$  в этой области также имеет гистерезис, что говорит о переходе первого рода.

Такой необычный вид фазовой  $p$ - $T$ -диаграммы позволяет считать, что фазы I и III не тождественны друг другу, в связи с чем мы предполагаем, что между ними существует фазовый переход второго рода, граница которого начинается в тройной точке с координатами  $p_0 = 6.5$  кбар и  $T_0 = 324$  К и уходит вверх по температуре. При измерении  $R(T)$  при высоких температурах нам не удалось найти различия между этими фазами, так как никаких скачков сопротивления на этих кривых не наблюдалось.

#### 4. АНАЛИЗ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

Как правило, влиянием перехода второго рода на равновесие фаз вблизи границы перехода первого рода можно пренебречь. Это, однако, не так в случае, когда скачки энтропии и объема при переходе первого рода малы, что не противоречит значениям величин наклона кривой  $dT/dp$  при  $p < 6.5$  кбар.

Поэтому для интерпретации наблюдавшейся кривой фазовых переходов первого рода  $I \leftrightarrow II$  и (предположительно)  $II \leftrightarrow III$  можно попытаться воспользоваться теорией Ландау фазовых переходов второго рода, что, как оказывается, приводит не только к правильному качественному, но также и удовлетворительному количественному согласию с результатами эксперимента и позволяет с большой долей уверенности утверждать, что линия фазовых переходов второго рода между фазами I и III действительно существует.

Для определенности предположим (что подтверждается видом полученной кривой), что фаза I является симметричной (в смысле теории Ландау) (рис. 4), а фаза III — ее несимметричной модификацией (с ненулевым параметром порядка  $\eta$ ).

Химический потенциал несимметричной фазы есть [12]

$$\mu_3 = \mu_1 + A\eta^2 + B\eta^4 + \dots, \quad (1)$$

причем  $B > 0$ , а для  $A$  вблизи линии переходов второго рода справедливо разложение

$$A(p, T) = a(T - T_0) + \alpha(p - p_0), \quad (1')$$

так что из уравнения  $A(p, T) = 0$  получается зависимость температуры перехода  $I \leftrightarrow III$  вблизи тройной точки от давления:

$$T_c(p) = T_0 - (\alpha/a)(p - p_0). \quad (1'')$$

После минимизации  $\mu_3$  в (1) по  $\eta$  [13] получим

$$\eta^2 = -A/2B, \quad \mu_3 = \mu_1 - A^2/4B.$$

Равновесие фаз I и II определяется равенством химических потенциалов:  $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$ ; дифференцирование дает уравнение Клапейрона–Клаузиуса и наклон фазовой границы:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v_{12}}{s_{12}}$$

Здесь  $s_{12} = s_1 - s_2$ ,  $v_{12} = v_1 - v_2$  — разности соответственно удельных энтропии и объема. Для перехода  $\text{II} \leftrightarrow \text{III}$  получаем

$$\mu_2(p, T) = \mu_3 = \mu_1(p, T) - A^2/4B,$$

а уравнение Клапейрона-Клаузиуса в этом случае приобретает вид

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v_{12} - \alpha A/2B}{s_{12} + \alpha A/2B}.$$

Это уравнение решается при заданных (в окрестности  $T_0$ ) наклонах кривых для переходов  $\text{I} \leftrightarrow \text{II}$  и  $\text{I} \leftrightarrow \text{III}$ :

$$t'_0 = \frac{v_{12}}{s_{12}}, \quad t'_c = \frac{dT_c(p)}{dp} = -\frac{\alpha}{a}.$$

Введя переменные  $T - T_0 = t$ ,  $p - p_0 = x$ , приводим это уравнение к виду

$$t' \equiv \frac{dt}{dx} = \frac{t'_0 + t'_c(t - t'_c x)/T_m}{1 + (t - t'_c x)/T_m}, \quad (2)$$

где  $T_m = 2Bs_{12}/a^2$ .

Поскольку скачок теплоемкости при переходе второго рода, как известно [12], есть

$$\Delta c_{31} = c_3 - c_1 = T_0 \alpha^2 / 2B$$

(ясно, что в окрестности тройной точки  $T_c \rightarrow T_0$ ), нетрудно видеть, что

$$T_m = \frac{T_c s_{12}}{\Delta c_{31}} = \frac{\Delta q_{12}}{\Delta c_{31}},$$

где  $\Delta q_{12}$  — теплота перехода  $\text{I} \leftrightarrow \text{II}$ . Таким образом,  $T_m$  имеет смысл отношения теплоты перехода первого рода к скачку теплоемкости при расположенном рядом переходе второго рода. Сделав в уравнении (2) (справедливом лишь при  $x > 0$ ) подстановку  $y = t - t'_c x$ , получаем его решение

$$y + y^2/2T_m = (t'_0 - t'_c)x + \text{const}. \quad (3)$$

Учитывая, что при  $x = 0$  имеем  $t = 0$ , а значит, и  $y = 0$ , из уравнения (3) находим, что  $\text{const} = 0$  и

$$t = \begin{cases} t'_0 x, & x < 0, \\ t'_c x - T_m + \sqrt{T_m^2 - 2T_m(t'_c - t'_0)x}, & 0 < x < x_m, \end{cases} \quad (4)$$

где  $x_m = T_m/2(t'_c - t'_0)$ .

Это решение описывает ветвь перехода  $\text{II} \leftrightarrow \text{III}$  выше (по температуре) точки, в которой  $dT/dp \rightarrow -\infty$ . Второе решение уравнения (3) описывает растущую (с ростом давления) ветвь перехода  $\text{II} \leftrightarrow \text{III}$  (ниже точки  $dT/dp \rightarrow -\infty$ ):

$$t = t'_c x - T_m - \sqrt{T_m^2 - 2T_m(t'_c - t'_0)x}, \quad x < x_m. \quad (4')$$

Это решение имеет смысл, если теория Ландау применима также и в окрестности точки вертикального наклона линии перехода  $\text{II} \leftrightarrow \text{III}$ :  $(p_0 + x_m, T_0 + t'_c x_m - T_m)$ . Для

этого необходима малость члена  $C\eta^6$  в разложении (1) для  $\mu_3$ , т. е. выполнение неравенства  $A \ll B^2/C \sim B$  (поскольку обычно  $C \sim B$ ), а так как  $A = \alpha\gamma = -\alpha T_m$ , это эквивалентно условию  $T_m \ll B/a$ .

На рис. 4 показана фазовая диаграмма исследованного соединения, где сплошная линия представляет собой для перехода I  $\leftrightarrow$  II результат приближения параболы с помощью метода наименьших квадратов экспериментальных данных, показанных точками, а для перехода II  $\leftrightarrow$  III получена с помощью формул (4) и (4') при  $p_0 = 6.5$  кбар,  $T_0 = 324$  К,  $t'_0 = 4$  К/кбар,  $t'_c = 125$  К/кбар,  $T_m = 47$  К.

Таким образом, если принять предложенное объяснение вида фазовой диаграммы, то из него следует, что в высокотемпературной области с необходимостью должна присутствовать линия I  $\leftrightarrow$  III фазовых переходов второго рода, уравнение которой есть (1'') с приведенным значением  $t'_c = -\alpha/a$ .

Что же касается микроскопической природы перехода, т. е. возникающего изменения симметрии, то представляется естественным считать, что оно связано с появляющимся в несимметричной фазе отличием от 0.5 заселенностей возможных мест для атомов Hg в анионной цепочке (согласно рентгеноструктурным данным [9], выполненным при комнатной температуре и относящимся к фазе I, анионная подрешетка состоит из примыкающих друг к другу тетраэдров, в вершинах которых находятся атомы иода, а центр каждого заселен с вероятностью 0.5 атомами ртути). На справедливость этого предположения указывает и то обстоятельство, что если исключить наличие фазы II, зависимости сопротивления от давления в фазах I и III (рис. 2) ложатся практически на одну общую кривую. Дело в том, что проводимость осуществляется переносом зарядов по органическим молекулам ET, никак не затрагиваемым при таком изменении симметрии.

Полный анализ нарушения симметрии в изучаемом соединении возможен лишь при наличии рентгеноструктурных данных при этом переходе. Однако можно с уверенностью утверждать, что параметр порядка не может быть более чем одномерным [13], а это единственное, что требуется для справедливости предлагаемого объяснения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 96-02-18957, 97-02-17387 и 97-03-33686а), Министерства науки и технологий, NWO и INTAS.

## Литература

1. T. Ishiguro and K. Yamaji, *Organic Superconductors*, Springer, Berlin-Heidelberg (1990).
2. J. P. Pouget and S. Ravy, *J. de Phys.* I 6, 1501 (1996).
3. R. C. Lacroix, G. Gruner, and P. M. Chaikin, *Sol. St. Comm.* 36, 599 (1980).
4. A. Graja, G. Sekretarczyk, and M. Krupski, *J. de Phys.* 46, 1743 (1985).
5. S. Kalich, D. Schweitzer, J. Heinen et al., *Sol. St. Comm.* 80, 191 (1991).
6. R. V. Lyubovskii, R. N. Lyubovskaya, and O. A. Dyachenko, *J. de Phys.* I 6, 1609 (1996).
7. Р. Б. Любовский, Р. Н. Любовская, Р. П. Шибеева и др., *Письма в ЖЭТФ* 42, 380 (1985).
8. С. И. Будько, А. Г. Гапотченко, А. Е. Луппов и др., *ЖЭТФ* 101, 1841 (1992).
9. T. Takhirov, O. N. Krasochka, O. A. Dyachenko et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 185, 215 (1990).
10. Р. Б. Любовский, Р. Н. Любовская, Н. В. Капустин, *ЖЭТФ* 93, 1863 (1987).
11. A. V. Kornilov, V. A. Sukhoparov, and V. M. Pudalov, in *Proc. High Pressure Science and Technology*, ed. by W. Trzeciakowski, World Sci. Publ. (1996), p. 63.
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика* (том IX, часть 1), Наука, Москва (1978).
13. Ю. А. Изюмов, В. Н. Сыромятников, *Фазовые переходы и симметрия кристаллов*, Наука, Москва (1984).