

ТЕМПЕРАТУРА ДЕБАЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СВЕРХПРОВОДНИКА  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ J $_3$ 

А.М. Трояновский, В.Б. Гиодман

*Методом тепловой релаксации в температурном интервале 2-5 К на монокристаллическом образце массой 330 мкг измерена теплоемкость органического сверхпроводника  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ J $_3$  и получено значение температуры Дебая 52 К.*

В последнее время ведется интенсивное изучение свойств нового органического сверхпроводника трииодида бис-(этилендитиоло)тетрафтофульвалена (BEDT-TTF) $_2$ J $_3$ , первое сообщение о синтезе и наблюдении сверхпроводящего перехода в котором сделано в работе [1]. Исследована кристаллическая структура [2], анизотропия критических магнитных полей [4-6], влияние давления [7,8], изучается сверхпроводящая фаза с  $T_c = 7,5$  К [7,9]. Большой интерес представили бы данные по низкотемпературной теплоемкости этого соединения, позволяющие оценить значения плотности состояний на уровне Ферми и температуру Дебая — параметров, существенно влияющих на значение критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_c$ .

Ниже представлены результаты измерения теплоемкости, выполненные на монокристаллическом образце. Они дают возможность исследовать влияние анизотропии кристаллов и избежать разброса данных, связанных с некоторым различием в свойствах образцов.

Измерения производились на отдельном монокристалле  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ J $_3^*$  массой  $m = 3,3 \cdot 10^{-4}$  г методом тепловой релаксации [10, 11], сущность которого состоит в следующем. Калориметр — медный блок, охлаждаемый парами He $^4$  или жидким He $^4$ , имеет температуру ванны. Между калориметром и образцом существует постоянная тепловая связь. Образец нагревают выше температуры калориметра, после чего он охлаждается. Если пренебречь изменением теплоемкости и теплопроводности в узком диапазоне  $\Delta T$ , то изменение температуры образца  $T_s$  во времени описывается уравнением

$$T_s = \Delta T \exp(-t/\tau_1) + T_0,$$

где  $T_0$  — температура ванны;  $\Delta T$  — начальная разность температур образца и ванны;  $\tau_1$  — постоянная времени. Если измерены  $\tau_1$  и теплопроводность элемента тепловой связи  $K$ , то теплоемкость образца определяется уравнением  $C_p = \tau_1 K$ . Важной особенностью этого метода является отсутствие необходимости в точном измерении количества тепла, подводимого к образцу.

На рис. 1 представлена схема низкотемпературной части прибора для измерения теплоемкости. Образец, расположенный на сапфировой подложке, нагревался излучением светодиода АЛ 307 красного свечения, расположенного на внутренней стенке калориметра, изменение температуры образца при нагреве измерялось дифференциальной термопарой Cu — Au + 0,07% Fe, температура калориметра определялась германиевым термометром. Внутренний объем калориметра откачивался адсорбционным угольным насосом, расположенным в гелиевой ванне. Для управления ходом эксперимента использовалась микро-ЭВМ на основе микропроцессоров К 580 и К 80.

На рис. 2 представлены зависимости температуры образца от времени для двух значений температуры калориметра 4,2 К и 2,5 К.

На рис. 3 представлены температурные зависимости теплоемкости сапфировой подложки с образцом (а), без образца (б) и образца (в). (Кривая (в) получена вычитанием кривой (б) из кривой (а).) При  $T < 2$  К теплоемкость образца падает до уровня шумов, поэтому определить вклад электронов в теплоемкость не удалось. Теплоемкость выше 2 К можно аппроксимировать кривой  $C = AT^3$ , где  $A = 3,9 \cdot 10^{-9}$  Дж/К $^4$ . Зная молекулярный вес (BEDT-TTF) $_2$ J $_3$  ( $M = 1149$ ), находим величину коэффициента при фононной части удельной теплоемкости:

\*  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ J $_3$  — обозначение триклинной модификации кристаллов (BEDT-TTF) $_2$ J $_3$ , имеющих температуру сверхпроводящего перехода  $T_c = 1,2 \div 1,5$  К.

$$\beta = AM/m = 13,6 \text{ мДж/моль} \cdot \text{К}^4.$$

Решеточная часть теплоемкости

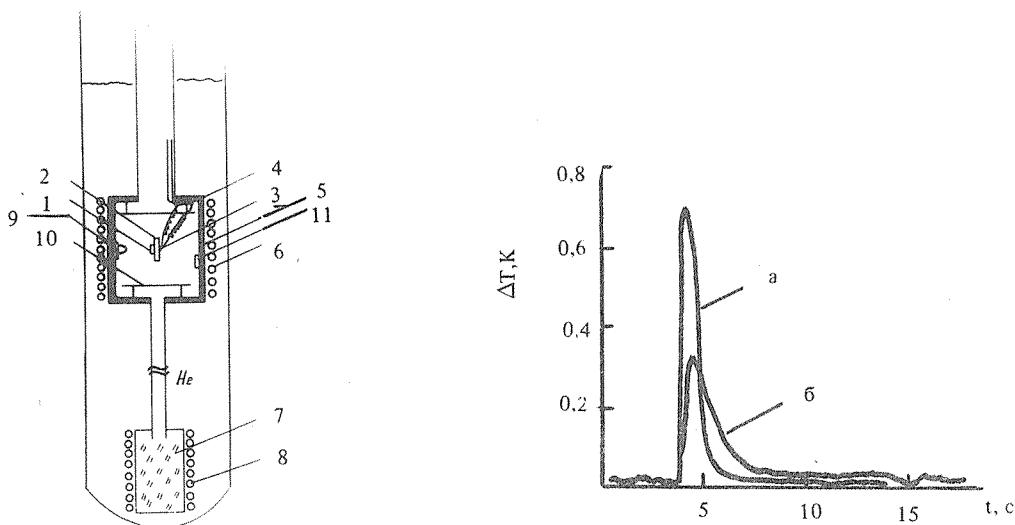
$$C_{\text{lat}} = (12\pi^4 Nk_B/5) (T/\Theta_D)^3,$$

где  $N$  — число атомов в грамм-моле;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $\Theta_D$  — температура Дебая.

Отсюда

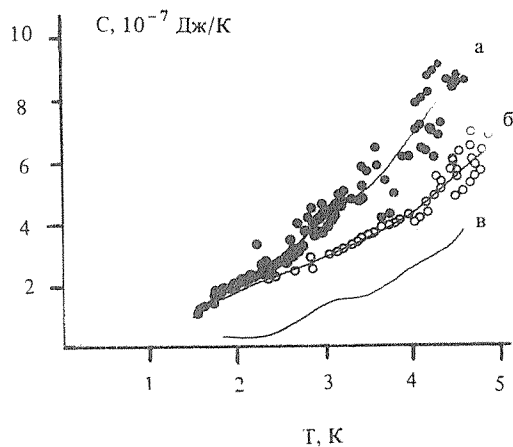
$$\Theta_D = (12\pi^4 Nk_B/5\beta)^{1/3} = 52 \text{ К}.$$

Точность определения температуры Дебая составляет  $\pm 5\%$  и зависит от точности определения массы образца.



Р и с. 1. Схематическое изображение низкотемпературной части прибора для измерения теплоемкости: 1 — образец; 2 — сапфировая подложка; 3,4 — спаи дифференциальной термопары; 5 — медный корпус калориметра; 6 — нагреватель калориметра; 7 — адсорбционный угольный насос; 8 — нагреватель насоса; 9 — светодиод; 10 — экраны от излучения; 11 — германиевый термометр сопротивления.

Р и с. 2. Изменение температуры образца под влиянием светового импульса во времени. Начальная температура образца 4,2 К (а); 2,5 К (б).



Р и с. 3. Зависимость теплоемкости от температуры: для сапфировой подложки с образцом (а), без образца (б); разность кривых а и б. (в).

Значения коэффициентов  $\beta$  в решеточной части теплоемкости, полученные выше для  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ J $_3$  и взятые из работы /12/ для (TMTSF) $_2$ ClO $_4$  (11,4 мДж/моль·К $^4$ ), довольно близки. Однако полученное значение  $\Theta_D$  существенно отличается от величины дебаевской температуры для (TMTSF) $_2$ ClO $_4$ , равной 213 К /12/. Это связано с тем, что авторы /12/ исходили из предположения о независимости колебаний атомов в молекуле (TMTSF) $_2$ ClO $_4$ , в связи с чем  $\Theta_D = (12\pi^4 Nk_B n / 5\beta)^{1/3}$ , где  $n$  — число атомов в молекуле, для (TMTSF) $_2$ ClO $_4$   $n = 57$ , для  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ J $_3$   $n = 55$ . Если считать, что молекула колеблется как целое, то значение  $\Theta_D$  для (TMTSF) $_2$ ClO $_4$  будет в 3,85 раз меньше, т. е. будет равным 55 К, что довольно близко к полученному нами значению  $\Theta_D$  для  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ J $_3$ .

Поскольку вклад в низкотемпературную теплоемкость дают только низкочастотные колебания (акустические моды), связанные с колебаниями молекулы как целого, а вклад колебательных и вращательных движений атомов в молекуле становится существенным при гораздо более высоких температурах, то вычисление  $\Theta_D$  на основе предположения о колебании молекулы как целого представляется более обоснованным.

Авторы благодарны Э.Б. Ягубскому за предоставленные образцы  $\beta$ -(BEDT-TTF) $_2$ J $_3$ , И.Ф. Щеголеву, Л.Н. Булаевскому за обсуждение результатов работы и А.Б. Фрадкову за интерес к работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ягубский Э. Б. и др. Письма в ЖЭТФ, 39, 12 (1984).
2. Каминский В. Ф. и др. Письма в ЖЭТФ, 39, 15 (1984).
3. Ягубский Э. Б. и др. ЖЭТФ, 88, 244 (1985).
4. Ягубский Э. Б. и др. Письма в ЖЭТФ, 39, 275 (1984).
5. Гинопдман В. Б., Гуденко А. В., Жерихина Л. Н. Письма в ЖЭТФ, 41, 41 (1985).
6. Takamoto M et al. Journ. Phys. Soc. Jap. 54, 869 (1985).
7. Лаухин В. Н. и др. Письма в ЖЭТФ, 41, 68 (1985).
8. Murata K. et al. Journ. Phys. Soc. Jap., 54, 1236 (1985).
9. Гинопдман В. Б. и др. Письма в ЖЭТФ, 42, 384 (1985).
10. Steart G. R. Rev. Sci. Instr. 54, 1 (1983).
11. Comberg A., Ewert S., Sander W. Cryogenics, 18, 79 (1978).
12. Garoche P., Brusetti R., Jerome D. Journ. de Physique-Lettres, 43, 147 (1982).

Поступила в редакцию 13 декабря 1985 г.