

Синтетические металлы — новый тип проводников

Кандидат физико-математических наук
С. Н. АРТЕМЕНКО,
доктор физико-математических наук
А. Ф. ВОЛКОВ

Что лучше всего проводит ток?

По способности проводить электрический ток все твердые тела делят на три большие группы: металлы, полупроводники и диэлектрики (или изоляторы). Сюда можно добавить и сверхпроводники — ряд металлов и их соединений, которые при очень низких температурах проводят ток без потерь энергии; их электросопротивление равно нулю.

Наилучшими проводниками электричества являются металлы. Удельное сопротивление металлов — порядка 10^{-8} — 10^{-6} Ом·м. У диэлектриков удельное сопротивление больше 10^3 Ом·м. Полупроводники занимают промежуточное положение.

На рисунке 1 приведены значения удельного сопротивления некоторых металлов, полупроводников и диэлектриков. Видите, удельное сопротивление у серебра меньше, чем у тефлона, в 10^{24} (!) раз. Ни одна физическая характеристика не изменяется так сильно при переходе от вещества к веществу, как удельное сопротивление.

И диэлектрики, и полупроводники, и металлы широко используются в технике. Диэлектрики применяются, например, в качестве изоляторов. Полу-

проводники составляют основу современной электроники. Полупроводниковые приборы можно встретить во многих устройствах, начиная с бытовой радиоаппаратуры и кончая современными вычислительными машинами, создание которых было бы немыслимо без полупроводниковых элементов. Из металлов делают соединительные провода, а также различные электросиловые установки (генераторы тока, электромоторы, трансформаторы и т. д.).

В последнее время в технику начинают вторгаться и сверхпроводники. Основное преимущество сверхпроводников состоит в их способности проводить ток без потерь энергии. Это свойство сверхпроводников оказывается очень ценным не только при проектировании будущих линий электропередач от мощных ГЭС к потребителям, но и в тех областях, где расходы энергии сравнительно невелики. В частности — при конструировании сверхмощных (по числу выполняемых операций, а не по потребляемой мощности) ЭВМ со скоростью вычислений в сто или тысячу миллионов операций в секунду.*)

Недостаток же существующих сверхпроводников состоит в необходимости охлаждать их до очень низких температур (даже самый «высокотемпературный» сплав Nb_3Ge переходит в сверхпроводящее состояние лишь при 21,3 К). Поэтому ясно, что очень заманчивой является задача создания проводника тока, который становился бы сверхпроводником при обычных температурах или хотя бы при температуре жидкого азота, равной 77 К (жидкий азот намного дешевле жидкого гелия, его сейчас используют даже при транспортировке скоропортящихся продуктов). В этом направлении уже было сделано немало оригинальных предложений. Интересные и перспективные идеи были высказаны в 1964 го-

*) См. статью Л. Г. Асламазова «ЭВМ на сверхпроводниках» в «Кванте» № 11 за 1983 год.

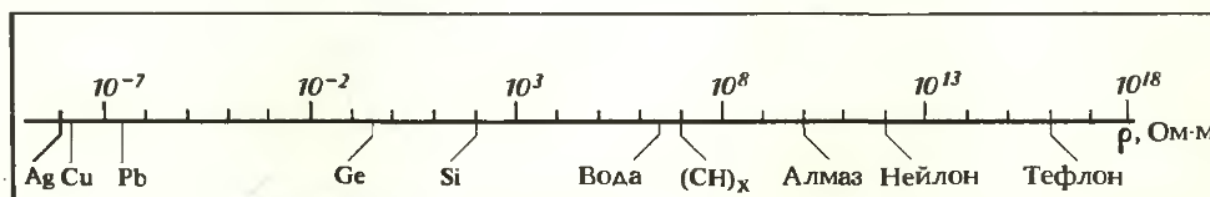


Рис. 1.

ду советским физиком-теоретиком В. Л. Гинзбургом и американским физиком У. Литтлом. Они предложили искать сверхпроводимость в специально созданных веществах, которые часто называют квазиодномерными (похожими на одномерные).

Квазиодномерные вещества

Такие вещества должны состоять из длинных проводящих цепочек атомов, окруженных молекулами непроводящего материала. Тогда свободные электроны будут легко двигаться вдоль цепочки и ориентировать соответствующим образом электроны в окружающих «непроводящих» молекулах. По предсказаниям теории, такое поведение электронов (как в проводящих цепочках, так и в «непроводящих» молекулах) приводит к новому механизму сверхпроводимости, и температура T_k перехода квазиодномерных веществ в сверхпроводящее состояние должна быть достаточно высокой — вплоть до комнатной.

Термин «квазиодномерный проводник» возник от того, что эти вещества хорошо проводят ток только в одном направлении — вдоль цепочек (электрон легко перемещается вдоль цепочки и плохо — в поперечных направлениях). В этом случае говорят, что проводимость вещества резко анизотропна. Такие вещества могут быть как органическими, так и неорганическими. На рисунке 2 схематически представлена структура квазиодномерного неорганического вещества трисульфида тантала — TaS_3 . В органических квазиодномерных веществах атомы металла могут вообще отсутствовать, но тем не менее и там есть свободные электроны, которые легко движутся только в одном измерении — вдоль цепочек.

Вдохновляемые заманчивыми идеями получения высокотемпературной сверхпроводимости, ученые с энтузиазмом принялись за исследования квазиодномерных материалов. Были синтезированы квазиодномерные металлы. Прежде всего были измерены зависимости $R(T)$ сопротивления этих проводников от температуры. С понижением температуры сопротивление, как и должно быть в металлах, уменьшалось. Ожидалось, что при некоторой температуре T_k оно упадет до нуля, то есть произойдет переход

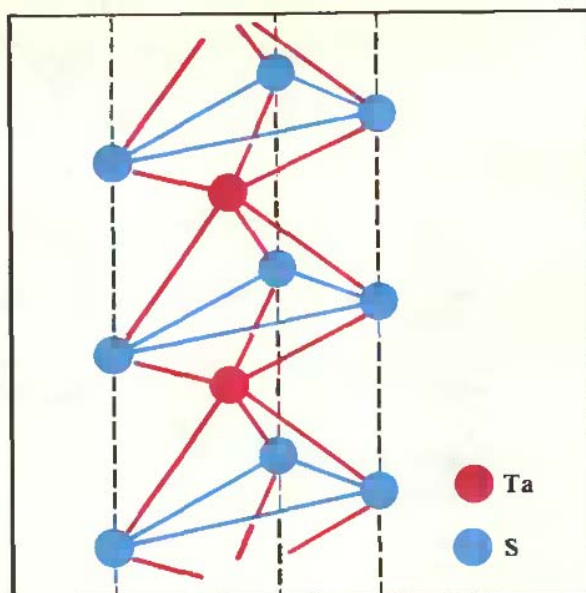


Рис. 2.

в сверхпроводящее состояние. Однако, вместо этого сопротивление при некоторой температуре начало расти. Дальнейшие исследования показали, что в веществе действительно происходит переход, но не в сверхпроводящее состояние, а в полупроводниковое или даже диэлектрическое!

Надо сказать, что обнаруженное явление скорее несколько разочаровало физиков, чем удивило. А удивляться действительно было особенно нечему, так как еще в 1954 году английский физик-теоретик Р. Пайерлс рассмотрел устойчивость регулярного расположения атомов металла в цепочках. Оказывается, что, если при высоких температурах атомы в цепочках располагаются на одинаковом расстоянии a друг от друга (рисунок 3, а), то по мере охлаждения при некоторой температуре T_n они начинают смещаться из положения равновесия. Смещение происходит вдоль направления цепочки, и атомы могут образовывать, например, пары (рисунок 3, б). При этом период l решетки удваивается — $l=2a$, а проводимость материала сильно падает. Если раньше каждый свободный электрон не принадлежал ни к какому конкретному атому и мог свободно перемещаться по кристаллу, то при удвоении периода (то есть при образовании пар атомов) два электрона пары близко расположенных атомов принадлежат именно этой паре. Такой кристалл с удвоенным периодом решетки напоминает молекулярный кристалл, который почти всегда является полупроводником или диэлектриком.

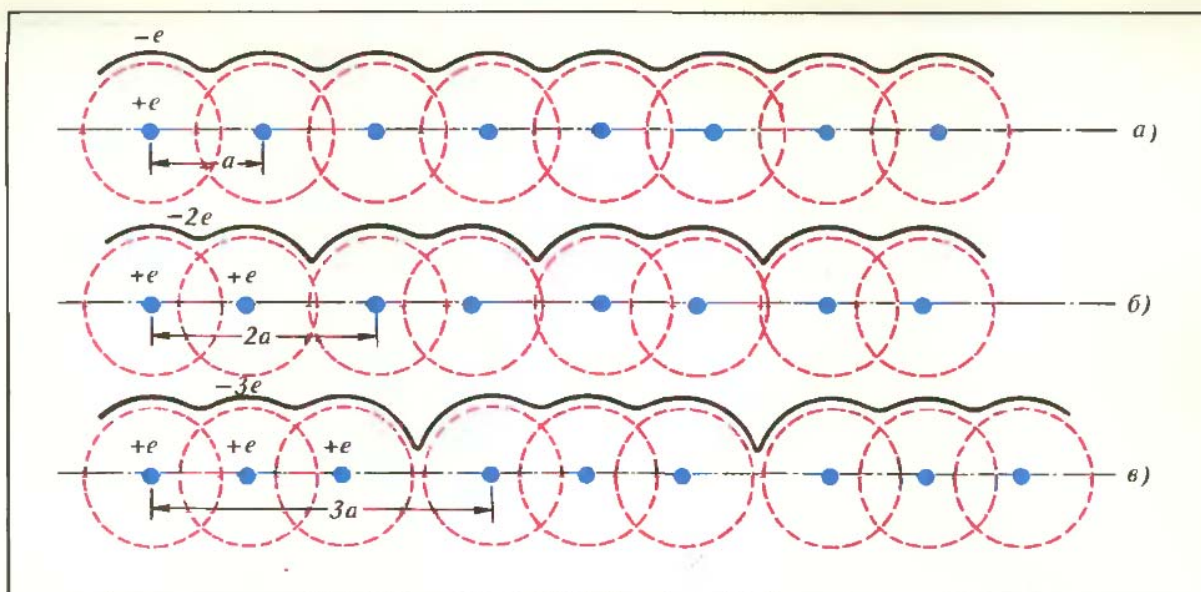


Рис. 3.

Следовательно, наблюдаемый рост сопротивления при охлаждении свидетельствует о том, что кристалл перешел из металлического состояния в полупроводниковое или диэлектрическое. Такой переход называют пайерлсовским, а температуру T_p , при которой он происходит, — температурой пайерлсовского перехода.

Удвоение — это наиболее простой случай изменения периода решетки. Чаще возникает более сложная ситуация: могут образовываться тройки атомов (утроение периода — $l=3a$; этот случай показан на рисунке 3, в), четверки атомов (четверение периода — $l=4a$) и т. д. Более того, период новой искаженной решетки может быть и несоизмерим с периодом исходной, неискаженной решетки, то есть его нельзя представить в виде $l=na/m$, где n и m — целые числа.

Когда появилась работа Пайерлса, она не вызвала большого интереса у экспериментаторов. В то время предсказание Пайерлса представлялось чисто теоретическим построением, касающимся, в лучшем случае, каких-то экзотических веществ. К тому же казалось, что если бы даже и удалось наблюдать переход из металлического состояния в полупроводниковое, ничего особенно нового это не дало бы.

В последние годы положение изменилось. Во-первых, ученые хотели бы детально изучить пайерлсовский переход, чтобы понять нельзя ли его подавить и получить переход из металлического состояния в сверхпроводящее. Во-вторых, хотелось выяснить, ка-

кими новыми свойствами, отличающими его от обычного полупроводника или диэлектрика, обладает вещество с искаженным периодом (такое вещество часто называют пайерлсовским проводником). В поисках ответов на поставленные вопросы были развернуты широкие исследования во многих лабораториях мира. Были синтезированы десятки новых квазиодномерных соединений, как органических, так и неорганических. Эти соединения, полученные с помощью мощных методов химической технологии, называют также синтетическими металлами, поскольку их проводимость довольно высока. На шкале удельных сопротивлений (см. рисунок 1) синтетические металлы занимают промежуточное положение между полупроводниками и хорошими проводниками (типа меди). Исследования, проведенные с этими материалами, дали неожиданные и интересные результаты.

Каков же ответ на первый вопрос? Оказалось, что подавить пайерлсовский переход совсем не просто. А если и удастся это сделать (например, с помощью введения большого числа примесных атомов, которые стабилизируют атомы металла в цепочках, не дают им смещаться), ожидаемого сверхпроводящего перехода не наблюдается. С другой стороны, довольно неожиданное поведение обнаружено у некоторых квазиодномерных органических проводников. При уменьшении температуры сопротивление этих веществ, которое близко по величине к сопротивлению металлов, умень-

шается. При дальнейшем понижении температуры в веществе происходит переход типа пайерлсовского и сопротивление увеличивается. Но при последующем охлаждении при температуре около 1 К кристалл переходит в сверхпроводящее состояние! Ясно, конечно, что это не высокотемпературная сверхпроводимость, хотя и не совсем понятно, почему вещество из полупроводникового состояния переходит сразу в сверхпроводящее. Имеются экспериментальные данные, показывающие, что сверхпроводимость в этом веществе отличается по своим свойствам от сверхпроводимости в обычных металлах. Однако полной ясности относительно природы обнаруженной сверхпроводимости пока нет, и вопрос о ее механизме остается открытым. Исследования его продолжаются.

Новый механизм проводимости

Как же обстоит дело с ответом на второй вопрос — об отличии квазиодномерного пайерлсовского проводника от обычного полупроводника? Здесь усилия физиков были вполне вознаграждены природой. Как оказалось, такие отличия есть, и они настолько существенны, что подчас трудно решить, к какому типу веществ отнести пайерлсовские проводники: к металлам, полупроводникам или к диэлектрикам. В некоторых квазиодномерных веществах можно обнаружить черты поведения, свойственные всем трем типам. Более того, в пайерлсовских проводниках наблюдаются явления, обусловленные коллективным поведением электронов и сходные с теми, которые происходят в сверхпроводниках. Остановимся на одном из наиболее ярких отличий пайерлсовского проводника от обычных проводников и расскажем о новом механизме проводимости.

Несмотря на то, что, как мы уже говорили, проводимости металла, полупроводника и диэлектрика очень сильно различаются по величине, механизм проводимости во всех этих веществах в принципе один и тот же. Все отличие связано, главным образом, с различной концентрацией n свободных электронов (или дырок). В металлах концентрация практически не зависит от температуры и является самой большой: в кубическом сантиметре содержится примерно 10^{22} свободных

электронов. В полупроводниках и диэлектриках при достаточно низких температурах свободных электронов практически нет — все электроны участвуют в образовании химических связей. С повышением температуры часть связей разрывается, и некоторые электроны становятся свободными. В полупроводниках разрыв связей происходит легче (при более низких температурах), чем в диэлектриках. Именно свободные электроны и создают ток в твердом теле при приложении к нему напряжения. Тепловые колебания атомов кристаллической решетки мешают двигаться электронам, ограничивая их среднюю скорость. Поэтому и уменьшается сопротивление металла при охлаждении — при низких температурах атомы решетки колеблются слабее, с меньшей амплитудой. В полупроводниках и диэлектриках тепловое движение, как правило, также уменьшает среднюю направленную скорость имеющих в наличии свободных электронов. Зато само число электронов сильно зависит от температуры: оно резко возрастает с повышением температуры. При охлаждении число свободных электронов уменьшается, и сопротивление полупроводника и диэлектрика увеличивается.

Как же ведет себя пайерлсовский проводник, когда к нему приложено напряжение? В слабых электрических полях выполняется закон Ома: ток пропорционален приложенному напряжению $I=U/R$. Сопротивление R велико и увеличивается при понижении температуры, как в полупроводнике или в диэлектрике. Однако, когда напряжение U превышает некоторое поро-

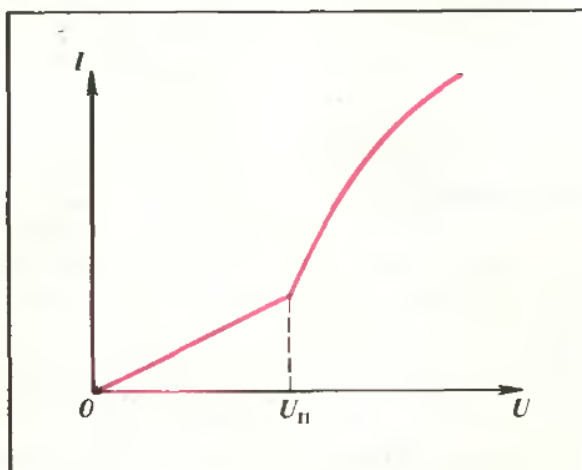


Рис. 4.

говое значение U_n , ток начинает расти с увеличением U более резко, чем по линейному закону (см. рисунок 4). Вид зависимости $I(U)$ наводит на мысль, что при $U > U_n$ включается дополнительный механизм проводимости. Как показали всесторонние исследования, именно это и происходит. Резкий рост тока с ростом напряжения обусловлен не свободными электронами, а коллективным движением связанных электронов.

Поясним природу нового механизма проводимости, обратившись снова к рисунку 3. Рассмотрим, например, случай утроения периода (рисунок 3, в) и образование «молекул» из трех атомов металла. Электроны, которые до утроения периода были свободными, теперь участвуют в связывании атомов металла друг с другом и группируются вблизи соответствующих троек атомов. Распределение плотности таких электронов вдоль цепочки атомов показано на рисунке 3 черной линией. Прибегая к научной терминологии, можно сказать, что возникла электронная сверхрешетка с утроенным периодом. Отличительное свойство квазиодномерных проводников и заключается в слабом взаимодействии атомов каждой цепочки с их окружением из других цепочек. Не следует забывать, что сверхрешетка образована электронами, которые до пайерлсовского перехода (то есть при температуре выше T_n) были свободными. Поэтому довольно слабое воздействие может изменить положение каждой тройки атомов в цепочке. Такое воздействие оказывает электрическое поле $E = U/L$, возникающее при приложении к проводнику напряжения U (L — длина образца). Поле действует на электронную сверхрешетку, пытаясь сдвинуть ее. При сравнительно небольших значениях E сверхрешетка деформируется.

Если поле превышает некоторое пороговое значение $E_n = U_n/L$, то электронная сверхрешетка срывается с места и начинает двигаться как целое (коллективное движение). (Ионная решетка при этом как целое не движется, но ионы совершают колебательные движения.) Движение электронной сверхрешетки, образованной связанными электронами, и приводит к резкому увеличению тока. Интересно, что скорость электронной сверхрешетки может быть не постоянной, она может содержать изменяю-

щуюся со временем часть. Поэтому помимо постоянного тока, на его «фоне», в образце течет переменный ток.

Таким образом, пайерлсовский переход и образование сверхрешетки приводят к тому, что в слабых полях вещество может быть полупроводником или диэлектриком, а в полях выше порогового, когда включается коллективный механизм проводимости, проводимость вещества становится близкой к металлической.

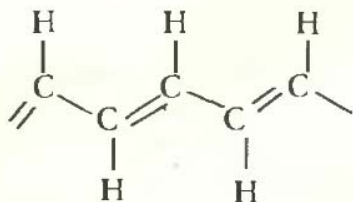
Подобного коллективного механизма нет в обычных типах проводников. Исключение составляют сверхпроводники, в которых наблюдается ряд явлений, до некоторой степени аналогичных явлениям в пайерлсовском проводнике. Изучение этих явлений в синтетических металлах ведется широким фронтом, и оно уже не связано с проблемой высокотемпературной сверхпроводимости, так как имеет самостоятельную научную ценность.

При каких же температурах происходит изменение периода в квазиодномерных веществах? Температура T_n пайерлсовского перехода, как и температура T_k сверхпроводящего перехода, зависит от вещества, но она значительно выше критической температуры сверхпроводника. Например, для трисульфида тантала TaS_3 температура T_n составляет 215 К, для органического проводника с пугающе длинным названием тетрагидрофульвален-тетрацианохинодиметан (его химический символ $TTF-TCNQ$) $T_n = 53$ К, а для полиацетилена $(CH)_x$ температура T_n превышает температуру его химического разложения. Это значит, что полиацетилен находится в пайерлсовском состоянии при всех температурах, при которых он существует, в том числе и при температурах, близких к комнатной, то есть около 300 К.

Квазиодномерный проводник — полиацетилен

Надо сказать, что полиацетилен занимает несколько особое место и ему уделяется повышенное внимание в исследовании пайерлсовских проводников. В полиацетиле происходит удвоение периода, то есть период цепочки $(CH)_x$ включает в себя не одну, а две CH -группы. Это, кстати, отражает и структурная химическая формула

полиацетилена



Чтобы сдвинуть электронную сверхрешетку с удвоенным периодом, требуется слишком большое электрическое поле, и поэтому движение сверхрешетки как целого не наблюдается. Однако, как выяснилось, в полиацетилене могут возникать особые нарушения в регулярности расположения пар СН-групп и окружающего их электронного облака. Такие нарушения могут сопровождаться перераспределением зарядов — в области нарушения появляется дополнительный положительный или отрицательный заряд. Раз возникнув, такое нарушение перемещается вдоль цепочки СН-групп, и при его движении переносится электрический заряд. По цепочке бежит уединенная волна — область с повышенным (относительно окружающего пространства) значением электрического поля. Подобные волны называют солитонами*). Таким образом, в полиацетилене осуществляется новый механизм протекания токов с участием солитонов.

Интересно, что количество солитонов, содержащихся в полиацетилене, может значительно изменяться при добавлении к материалу примесей (этот процесс называется легированием). А так как солитоны служат носителями тока, то

при этом сильно меняется и проводимость материала. Чистый полиацетилен — диэлектрик; его удельная электропроводность порядка 10^{-6} (Ом \cdot м) $^{-1}$. А за счет введения определенных примесей его проводимость можно увеличить в 10^{12} раз! Причем, в зависимости от примесей проводимость полиацетилена может быть как электронного, так и дырочного типа (преобладают отрицательные или положительные солитоны). Следовательно, на основе полиацетилена можно создать p — n -переход, что и было уже реализовано экспериментально. Эти качества делают полиацетилен очень привлекательным с точки зрения его применений в электронной технике. Учитывая то, что полиацетилен напоминает обычную полиэтиленовую пленку, можно представить себе перспективность использования его на практике. Из пленки полиацетилена уже изготовлены образцы солнечных батарей, имеющие меньший удельный вес и более дешевые, чем батареи на основе обычных полупроводников.

Возможно, в недалеком будущем будут построены дома, автомобили или, например, легкие самолеты, оклеенные тонкой пленкой и работающие на энергии, которая производится ею. Пока еще нет промышленных приборов, использующих новые вещества — синтетические металлы. Однако есть все основания думать, что разнообразие свойств этих материалов и возможности изменения их свойств с помощью современных методов химической технологии приведут к широкому внедрению синтетических металлов в практику и к открытию новой страницы в развитии электроники.

*) Солитонам была посвящена статья в ноябрьском номере «Кванта» за 1983 год.

Задачи для исследования

Вокруг задачи Сильвестра

Предлагаем читателям обдумать некоторые варианты и обобщения «задачи Сильвестра», которые указали нам А. Белостоцкий, Н. Долбилин, И. Шарыгин, С. Шлосман.

Напомним исходную формулировку этой классической задачи.

Если на плоскости задано $n > 2$ точек, не лежащих на одной прямой, то найдется пря-

мая, содержащая ровно две из данных n точек (короткое доказательство этого утверждения см. в «Кванте» № 5, 1981 г., или в книге Г. С. М. Кокстера *Введение в геометрию*, «Наука», М., 1966).

1°. Докажите, что при тех же условиях найдутся по крайней мере а) две, б) три прямые, содержащие ровно две из данных точек. в) Можно ли утверждать, что найдется k таких прямых, если число точек n достаточно велико, $n \geq n_k$? (Оценка n_k нам не известна.)

2°. На плоскости задано $n > 3$ точек, не лежащих на од-

ной окружности или на одной прямой. а) Докажите, что найдется окружность, которая содержит ровно три из данных точек. б) Оцените (как в пункте 1°) число таких окружностей.

3°. На плоскости нарисовано n прямых, среди которых нет двух параллельных и не все пересекаются в одной точке. а) Докажите, что найдется точка, в которой пересекаются ровно две прямые. б) Оцените число таких точек.

4°. Попробуйте сформулировать и доказать какие-либо аналоги «задачи Сильвестра» в пространстве.