537.311.33(049.3)

## КВАЗИОДНОМЕРНЫЕ ПРОВОДНИКИ

### (Труды Международной конференции в Дубровнике, Югославия, 1978)

Quasi One-dimensional Conductors. V. I, II.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1979.—830 p.

В трудах конференции опубликовано около 130 докладов, посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию квазиодномерных проводящих кристаллов. Конференция в Дубровнике была очень широкой по своему составу (250 участников), и доклады представляют все основные направления в области квазиодномерных проводников: химический синтез новых кристаллов и полимеров, нейтронографиче-

ский и рентгеноструктурный анализ кристаллов, исследования электронных свойств кристаллов и изучение фазовых переходов, вызванных неустойчивостью одномерной электронной системы. Труды открываются обзорной статьей Бардина, в которой выделены наиболее интересные результаты конференции. Этой статье я и буду в основном следовать при изложении основных достижений конференции.

Одним из центральных вопросов в физике квазиодномерных кристаллов остается вопрос о проводимости этих соединений, связанных с движением волн зарядовой плотности (ВЗП). В 1954 г. Фрёлих заметил, что движение ВЗП может привести к сверхпроводящим свойствам систем с пайерлсовским основным состоянием. После экспериментального и теоретического исследования квазиодномерных кристаллов стало ясно, что движение ВЗП запиннинговано примесями, эффектами соизмеримости или взаимодействием ВЗП на разных цепочках. Однако ветвь колебания ВЗП около положения равновесия (фрёлиховская коллективная мода, ФКМ) является оптически активной, и с ней могут быть связаны высокие значения диэлектрической проницаемости квазиодномерных соединений при низких температурах. Экспериментально ФКМ наблюдалась в КСР по поглощению в ИК диапазоне, но присутствие ФКМ в других кристаллах оставалось недоказанным. Оставался неясным также вопрос, может ли наблюдаться перенос заряда при движении ВЗП во флуктуационном режиме (выше точки пайерлсовского перехода) или в электрическом поле, достаточно сильном для того, чтобы сорвать ВЗП с центров пиннинга. На конференции представлены доклады, которые указывают на существование последнего эффекта в $NbSe_3$. В этом соединении при температурах 142 К и 58 К наблюдаются аномалии в сопротивлении, и по рентгеноструктурным данным эти два перехода соответствуют пайерлсовскому переходу в состояние несоизмеримой ВЗП. Аномалии в сопротивлении исчезают в микроволновой области в умеренных электрических полях. В то же время рентгеновский анализ показывает, что в электрических полях, достаточных для подавления половины аномалии сопротивления, структура ВЗП изменяется незначительно. Поскольку именно ВЗП ответственна за появление щели на поверхности Ферми и за соответствующее уменьшение число носителей, то отсюда можно сделать вывод, что электрическое поле влияет только на пиннинг ВЗП. Таким образом, нелинейные свойства $NbSe_3$ говорят в пользу фрёлиховского механизма проводимости. Под давлением $NbSe_3$ становится сверхпроводником, и это обстоятельство позволяет исследовать влияние ВЗП на сверхпроводящее спаривание. Прямое исследование ФКМ в TTF-TCNQ при низких температурах в спектре ИК поглощения и отражения показано, что частота пиннинга этой моды лежит в области около 2 $см^{-1}$. Нелинейные эффекты в проводимости наблюдались и в TTF-TCNQ при низких температурах. Исследования были выполнены на постоянном токе и в микроволновой области путем смешивания гармоник. Результаты этих экспериментов исключают гипотезу теплового нагрева как механизма нелинейности. Однако природа нелинейности остается пока неясной, и нет четких экспериментальных указаний на связь этого эффекта с ВЗП.

На конференции были доложены результаты рентгеноструктурных исследований несоизмеримых решеток (соединения $Hg_{3-\delta}ASF_6$, $TTF_7I_{5-\delta}$ и $TTF_2I_{3+\delta}$). Выше 120 К цепочки ртути в $Hg_{3-\delta}AsF_6$ представляют собой идеальную одномерную систему с одномерной системой фононов, сильным близким порядком, но без дальнего порядка. При понижении температуры взаимодействие цепочек приводит к переходу в соизмеримое упорядоченное состояние. Аналогичные эффекты наблюдались и в других несоизмеримых системах, и количественная сторона этого явления осмыслена сейчас теоретически. Детально исследованы структурные переходы в TTF-TCNQ, HMTSeF-TCNQ и NMP-TCNQ. Открытие сверхструктуры с ушестеренным и утроенным периодом в NMP-TCNQ оказалось совершенно неожиданным, и сейчас нет понимания причин появления этих двух видов сверхструктуры.

Новые данные о роли кулоновского отталкивания получены при исследовании солей TCNQ типа $M^+(TCNQ)_2^-$. В модели невзаимодействующих электронов зона проводимости в этих кристаллах заполнена на одну четверть. Однако в случае сильного кулоновского отталкивания электронов на молекуле каждая орбиталь заполнена лишь одним электроном, и должна наблюдаться пайерлсовская неустойчивость с удвоением периода. Экспериментально соответствующая димеризация действительно наблюдалась в MEM $(TCNQ)_2$ при 335 К. При более низких температурах (19 К) в этом соединении наблюдался второй переход, который может быть интерпретирован как спин-пайерлсовский. Этот переход дает дополнительную димеризацию решетки и приводит к появлению щели в спектре магнитных возбуждений. Спин-пайерлсовский переход детально исследован в соединениях типа $TTF \cdot MS_4C_4(CF_3)$ ($M$ = Pt, Cu, Au), и достигнуто хорошее теоретическое понимание этого явления. Модель с сильным кулоновским отталкиванием в солях типа $M^+(TCNQ)_2^-$ дает также хорошее понимание кинетических свойств соединений $Qn(TCNQ)_2$, $Ad(TCNQ)_2$ и $NMP(TCNQ)_2$.

Химический синтез новых соединений привел к расширению класса солей на основе TCNQ и появлению сплавов типа $(TSeF) \times (TTF)_{1-x}$-TCNQ, которые дают возможность изучать непрерывное изменение электронных свойств кристаллов в зависимости от типа донора. Синтезировано значительное число кристаллов новой группы на основе

молекулы-донора и халькогена. Однако из наиболее значительных достижений в области синтеза связано с созданием допированного полимера — полиацетилена, обладающего высокой электропроводностью. Начато исследование электронной структуры этих соединений, и одним из центральных вопросов в этой области остается вопрос о происхождении щели порядка 1 эв в зонной структуре этих кристаллов. Эта щель может быть связана с альтернированием длин связей или с кулоновским отталкиванием электронов. В настоящее время неясно, какой из этих двух механизмов является определяющим. Проводящие полимеры на основе полиацетилена могут быть использованы на практике, например, в качестве элементов солнечных батарей, если будут разработаны способы их стабилизации. Аналогичное применение могут получить кристаллы $(SN)_x$ на подложках из арсенида галлия или германия. Пленки $(SN)_x$ образуют более высокие барьеры, чем металлы, и из-за анизотропии проводимости глубина проникновения света в них также оказывается большей. Конференция показала, что область квазиодномерных соединений остается одной из наиболее интересных областей физики твердого тела и развитие ее продолжается. Вопрос о механизме электронной проводимости органических кристаллов как и вопрос о роли фрёлиховской проводимости по-прежнему привлекает к себе внимание экспериментаторов и теоретиков. Правильность представлений о вкладе ФКМ в проводимость подтверждается в экспериментах с $NbSe_3$, хотя кристаллы $NbSe_3$ следует, строго говоря, отнести к обычным анизотропным трехмерным соединениям. Проводящие полимеры на основе полиацетилена дают основание надеяться на широкое применение квазиодномерных кристаллов на практике.

*Л. И. Булаевский*