

537.341.31

**ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ  
ПРОВОДНИКАХ****Л. П. Горьков****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение . . . . .	381
2. Сводка некоторых теоретических результатов . . . . .	382
3. Класс соединений $(TMTSF)_2X$ . . . . .	385
4. Низкотемпературная фазовая диаграмма . . . . .	386
5. Характеристика соединений $(TMTSF)_2X$ . . . . .	387
6. Магнитная фаза . . . . .	391
7. Металлическое состояние (низкие температуры) . . . . .	394
а) Магнетотранспортные свойства . . . . .	394
б) Калориметрические измерения . . . . .	396
в) ЯМР в области перехода . . . . .	396
г) Эффект Холла . . . . .	397
8. Теоретическая интерпретация фазовой диаграммы . . . . .	400
9. Проблема флуктуаций . . . . .	405
10. Структура в плотности состояний . . . . .	407
11. Интерпретация наблюдаемой структуры . . . . .	408
12. Заключение . . . . .	411
Цитированная литература . . . . .	411

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Изучение особенностей физических явлений в веществах с «пониженной размерностью» всегда имело особую привлекательность в глазах теоретиков. Упрощая в ряде случаев теоретический анализ, переход к двумерной (2D) и одномерной (1D) ситуациям приводил и к ряду новых экспериментально наблюдаемых следствий. За последние 10—15 лет низкоразмерные системы стали экспериментальной реальностью: пленки гелия, явления на границе (скажем, в гетерогенных полупроводниковых структурах), слоистые соединения халькогенидов переходных металлов — это примеры двумерных систем. Трихалькогениды тех же переходных металлов, органические проводники и сверхпроводники дают пример веществ, где преобладают одномерные свойства. Этот обзор посвящен свойствам именно квазиодномерных систем и, говоря более конкретно, физическим явлениям в так называемых органических сверхпроводниках  $(TMTSF)_2X$  \*)<sup>1,2</sup>.

Поиск сверхпроводимости в совершенно новом классе — органических материалах, — собственно, и явился стимулом экспериментальных исследований в этой области, главным образом после статьи Литтла<sup>3</sup>, предположившего, что критическая температура сверхпроводимости в подобных соединениях могла бы оказаться особенно велика за счет так называемых экситонных механизмов. Одномерность свойств органических проводников, в двух словах, обязана следующим особенностям их строения: большие плоские

\*) Расшифровка аббревиатуры TMTSF — тетраметил-тетраселен-фульвален; X — анионы разного типа.

молекулы упаковываются в стопки (цепочки), так что перекрытие электронных волновых функций вдоль стопок велико, а между молекулами разных стопок на порядки величин меньше. Экспериментальные трудности, связанные с получением совершенных кристаллов, чрезвычайно велики и, конечно, не были бы так скоро преодолены, если бы не упомянутый стимул получения новых сверхпроводящих материалов. Особенности самого сверхпроводящего состояния в последних будут мало обсуждаться в настоящем обзоре (см. параллельный обзор Буздина и Булаевского). Наша цель — показать, что исследуемые соединения представляют собой класс материалов с чрезвычайно богатым набором новых физических явлений, зачастую не имеющих известных аналогов, и в этом смысле представляют интереснейший объект для физики твердого тела.

Открытию соединений  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  в 1979 г. предшествовало многолетнее исследование свойств ряда других органических соединений, среди которых наиболее известны соединения на основе TCNQ (тетрацианхинодимера). В настоящее время существует обширная журнальная литература, обзоры, труды многих конференций, посвященных изучению специально одномерных (или квазиодномерных, Q1D) материалов. Мы будем часто отсылать читателя к обзору Джерома и Шульца<sup>4</sup>, одному из самых свежих и полных обзоров по органическим проводникам и сверхпроводникам, содержащему как историю вопроса, так и многочисленные фактические данные. Другой важный источник новой информации — Труды Международной конференции по синтетическим металлам (декабрь 1982 г.)<sup>5</sup>, где собран богатый фактический материал, хотя неспециалисту вероятно трудно восстановить общую картину на основе помещенных там кратких публикаций.

В настоящем обзоре перечислены результаты исследований последних двух лет, которые, так сказать, являются привилегией квантовой физики твердого тела и физики низких температур, и отражена эволюция в их понимании.

## 2. СВОДКА НЕКОТОРЫХ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для удобства сначала кратко суммируем основные теоретические представления. В одномерном приближении, считая, что электроны движутся только вдоль одной стопки молекул, их спектр,  $\varepsilon(k)$ , вблизи уровня Ферми есть  $+v(k - k_F)$  и  $-v(k + k_F)$  около правого ( $+k_F$ ) и левого ( $-k_F$ ) участков поверхности Ферми (см. рис. 1, а; сплошная и штриховая линии отражают наличие спина — электроны с данным импульсом могут иметь направление спина «вверх» и «вниз»). Вырождение по энергиям  $\varepsilon(k) = \varepsilon(-k)$  влечет за собой два возможных механизма неустойчивости, если электроны взаимодействуют между собой. На рис. 1, б изображен механизм структурной неустойчивости: электрон справа (импульс  $k$ ) взаимодействует с дыркой слева (импульс  $k - 2k_F$ , спин тот же). При кулоновском знаке взаимодействия это спаривание в 1D-случае всегда было бы выгодно и вело бы к возникновению модуляции плотности заряда — волне зарядовой плотности (ВЗП):

$$\rho_{2k_F}(x) \propto \cos(2k_F x + \varphi) \quad (1)$$

(фаза  $\varphi$  произвольна, волна может скользить вдоль цепочки, если ее период  $\pi/k_F$  несоизмерим с периодом кристаллической решетки, — так называемая «фрëлиховская мода»). Искажение плотности заряда (1) неизбежно приводит к последующей деформации решетки (смещению ионов). Наоборот, спонтанная деформация решетки того же вида (1)

$$u_{2k_F}(x) = u_0 \cos(2k_F x + \varphi) \quad (1')$$

выгодна, если учесть взаимодействие электронов с фононами, так как взаимодействие  $d_1 u(x)$  ( $d_1$  — деформационный потенциал) снимает упомянутое

вырождение состояний вблизи  $\pm k_F$ . Деформация решетки, в свою очередь, вызывает волну заряда электронов (1). В обоих случаях в спектре электронов возникает щель (рис. 1, в). Оба механизма, т. е. тенденцию к образованию ВЗП, или неустойчивость решетки по отношению к деформации (1'), часто рассматривают с единой точки зрения как структурную неустойчивость и называют неустойчивостью Пайерлса<sup>6</sup>. Ее проявления: образование диффузных линий около сателлитов в рентгенограмме при  $k_{||} = 2k_F$ , а также «вымерзание» проводимости и магнитной восприимчивости с понижением температуры (переход в диэлектрическую фазу).

Оверхаузеровский механизм неустойчивости<sup>7</sup> показан на рис. 1, г и отличается от рис. 1, б тем, что спаривание электрон — дырка имеет

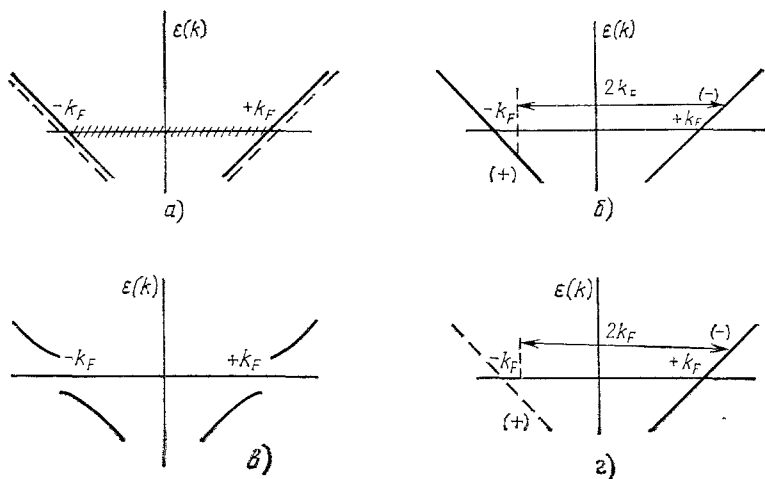


Рис. 1. Основные механизмы неустойчивости.

а) Одномерный спектр электронов вблизи уровня Ферми; сплошная и пунктирная линии отвечают ветвям спектра с противоположным спином; б) спаривание электрона и дырки с вектором  $2k_F$  для ветвей с одинаковым спином — ВЗП; в) возникающая щель в спектре электронов; г) образование ВСП — электрон и дырка принадлежат к ветвям с разным спином.

место для ветвей с разными проекциями спина. Результатом подобной неустойчивости явилась бы «волна спиновой плотности» (ВСП), т. е. *антиферромагнитная* структура типа (1) и (1'). Дополнительное отличие по сравнению с (1) могло бы состоять во вращении спинового вектора структуры вдоль цепочки с периодом  $\pi/k_F$  (геликоидальная структура). Впрочем, ниже для соединений  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$   $k_F = \pi/2a$  и такого вопроса не возникает. Образование ВСП также имело бы следствием образование щели (рис. 1, в) в электронном спектре, и, следовательно, ВСП опять проявляется в диэлектрическом переходе. Однако структурные деформации при этом отсутствуют (или малы), а спиновая восприимчивость (в слабом поле) анизотропна, и падает только ее компонента для направления поля вдоль легкой оси ориентации спинов.

Наконец, при наличии какого-либо механизма притяжения электронов существенна куперовская неустойчивость — спаривание электронов с импульсами  $k$  и  $-k$ , — ответственная за образование сверхпроводящей щели в теории БКШ.

Поскольку все перечисленные механизмы ведут к перестройке спектра в окрестности уровня Ферми (рис. 1, в), они неизбежно должны как-то конкурировать между собой, на что впервые было обращено внимание в<sup>8</sup>.

Исследование последнего обстоятельства выполнено в<sup>8</sup> в простейшей одномерной модели металла, где основную роль играют две константы электрон-электронного взаимодействия,  $g_1$  и  $g_2$ , отвечающие рассеянию

электронов, соответственно, с большой и малой передачей импульса. На рис. 2 показаны эти процессы рассеяния, наряду с еще одной константой,  $g_3$ , которая отвечает процессам переброса и возникает только в соизмеримом случае<sup>9</sup>, когда  $4k_F = 2\pi/a$ . Оказалось<sup>8</sup>, что после учета взаимодействий между электронами эффективные константы рассеяния есть

$$\tilde{g}_1 = g_1 \left(1 + g_1 \ln \frac{E_F}{T}\right)^{-1}, \quad \tilde{g}_2 = g_2 - \frac{1}{2} g_1 + \frac{1}{2} \tilde{g}_1. \quad (2)$$

При  $g_1 > 0$  эффективное взаимодействие  $\tilde{g}_1$  ослабевает (возможно металлическое состояние). При  $g_1 < 0$  одновременно развиваются сверхпроводящие флуктуации и структурные деформации. Тенденция к антиферромагнитному упорядочению возникает только при  $g_3 \neq 0$ . Важную роль играет знак комбинации  $g_1 - 2g_2$  ( $g_3 = 0$ ): если она положительна, электрон-электронные взаимодействия ослабляют пайерлсовскую неустойчивость по отношению к структурной деформации (1'). (Сводку всех известных результатов одномерной теории см. в<sup>10</sup>.)

Тот факт, что линейные стопки (цепочки) молекул упакованы в трехмерный (3D) кристалл, требует понимания роли трехмерных эффектов. Можно указать на два основных типа таких эффектов<sup>11</sup>. Первый — это взаимодействия между электронами на разных нитях (в том числе, в частности, трехмерный характер упругих сил — поперечная дисперсия, т. е. за-

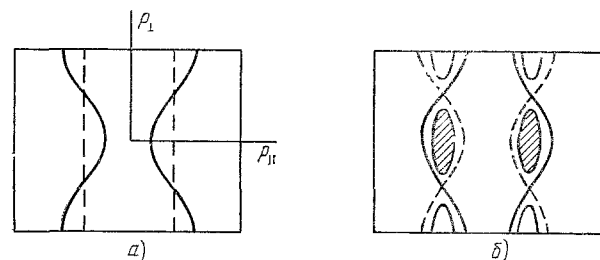


Рис. 3. Схематический вид поверхности Ферми в зоне Бриллюэна.

а) Одна цепочка на элементарную ячейку, штриховая прямая — плоская поверхность Ферми в отсутствие перекрытия между цепочками; б) «гибридизация» состояний в системе, содержащей одну донорную и одну акцепторную проводящие цепочки; образование электронно-дырочных «карманов».

висимость от поперечного импульса, частот всех ветвей фононного спектра). Электроны при этом могут считаться одномерными в том смысле, что туннельным перекрытием волновых функций на разных цепочках пренебрегается. В таком приближении и в обычном зонном представлении электронный спектр не содержит зависимости от поперечного квазиимпульса, поверхности Ферми остаются плоскими (пунктирные линии в схематической зоне Бриллюэна на рис. 3, а). Зато зависимость взаимодействий от расстояний между нитями приводит к поперечной дисперсии соответствующих констант  $g_1(p_\perp)$ ,  $g_2(p_\perp)$ . В этих условиях канал, отвечающий структурной неустойчивости, отщепляется от сверхпроводящей неустойчивости. В системе становится возможен трехмерный структурный переход с диэлектризацией электронного спектра (или с частичной диэлектризацией, если туннельные интегралы не равны нулю). Волновой вектор сверхструктуры  $Q$ , точнее, его поперечная компонента  $Q_\perp$  ( $Q = (2k_F, Q_\perp)$ ), фиксируется поперечной дисперсией сил межэлектронных взаимодействий. Сказанное справедливо и по отношению к переходу в антиферромагнитную фазу ВСП (даже при  $g_3 = 0$ <sup>12</sup>), если в системе между электронами на разных нитях действуют обменные (или более слабые — релятивистские) силы, зависящие от их спинов. Трехмерный сверхпроводящий переход невозможен без дисперсии электронного спектра.

Возможность для электронов перемещаться с нити на нить, т. е. поперечная дисперсия электронного спектра, как раз и составляет второй основной трехмерный эффект. Ферми-поверхности — уже не плоские (сплошные линии на рис. 3, а). Легко понять, что в общем случае роль поперечной дисперсии электронов губительно сказывается именно на пайерлсовской неустойчивости или на волне спиновой плотности. Согласно рис. 1, б, г, обе неустойчивости связаны с тем, что тенденция к спариванию электрона и дырки с разных сторон поверхности Ферми, благодаря плоскому характеру обеих ее участков, имела место сразу для всех точек на этой поверхности, коль скоро продольная компонента вектора сверхструктуры есть  $2k_F$ . Если же форма участков поверхности Ферми отлична от плоской, заданный (скажем, силами взаимодействия) вектор сверхструктуры  $Q$ , вообще говоря, не может полностью совмещать противоположные участки друг с другом.

На рис. 3, а изображена поверхность Ферми электронов, когда на элементарную ячейку приходится только одна проводящая цепочка. Очень часто ячейка содержит несколько цепочек, причем разных типов — электронных и дырочных (так бывает в донорно-акцепторных соединениях типа TTF — TCNQ). Учет туннельных перекрытий между цепочками разного типа приводит к гибридизации волновых функций на разных нитях, в результате чего у поверхности Ферми справа и слева, при  $\pm k_F$ , могут возникать замкнутые электрон-дырочные «карманы», что схематически показано на рис. 3, б. Чем больше нитей приходится на элементарную ячейку, тем сложнее трехмерный характер спектра и тем меньше «числа носителей» в этих карманах. Оценки туннельных интегралов дают от 50 до 200 К в разных соединениях. До открытия класса соединений  $(TMTSF)_2X$  в изучавшихся системах, как правило, рано или поздно происходил именно структурный переход \*). За счет давления удавалось стабилизировать металлическую фазу. Вероятно, роль давления состоит в увеличении туннельных интегралов перекрытия между цепочками.

### 3. КЛАСС СОЕДИНЕНИЙ $(TMTSF)_2X$

Усилия, затраченные на изучение свойств упомянутых соединений на основе TCNQ, имели результатом не только понимание природы основного состояния в этих проводниках и происходящих в них структурных переходов, кинетических процессов — явлений, так или иначе связанных с пайерлсовской неустойчивостью. На этих соединениях отработывались экспериментальные методы изучения физических свойств этих необычных материалов и способы преодоления трудностей, которые возникают из-за резкой анизотропии, например, проводящих свойств для кристаллов малых размеров, их хрупкости (особенно в условиях экспериментов под давлением) и пр. Были развиты рентгеновские и нейтронные методы обнаружения слабых структурных изменений, имеющих место при низких температурах. Поэтому, когда в 1979 г. датским химиком Бечгардом были синтезированы новые материалы, обозначаемые в физической литературе аббревиатурой  $(TMTSF)_2X$ <sup>1</sup>, исчерпывающее изучение их физических свойств заняло немногим более двух лет.

Конечно, немалую роль в этом сыграл тот факт, что вскоре после первых экспериментов<sup>1</sup> в этих соединениях была обнаружена сверхпроводимость — сначала в  $(TMTSF)_2PF_6$  под давлением<sup>2</sup>, а затем в соединении  $(TMTSF)_2ClO_4$ <sup>13</sup> в естественных условиях,  $P = 0$ . Темп, в каком происходили экспериментальные исследования этого нового класса «синтетических металлов» в ряде зарубежных лабораторий, можно сравнить с пресловутой калифорнийской «золотой лихорадкой». Надо сразу же сказать, что именно работы с бечгар-

\*) За исключением TMTSF-DMTCNQ. Обсуждение этих и других вопросов, связанных со свойствами упомянутых систем, см. в обзоре<sup>4</sup>.

довскими солями, как принято называть соединения  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ , окончательно сформировали исследования в области квазиодномерных проводников в качестве раздела физики твердого тела. Это семейство (или этот класс) соединений включает в себя практически все известные состояния вещества: металлы и сверхпроводники, полуметаллы и полупроводники, антиферромагнетики и антисегнетоэлектрики или пьезоэлектрики. Одним словом, они обнаруживают все свойства, которые составляют область физики твердого тела. За всем тем, в новых веществах обнаружено так много новых оригинальных явлений, что до изучения их, так сказать «рутинных» (например, полупроводниковых) свойств у экспериментаторов пока просто не дошли руки.<sup>1</sup>

#### 4. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА

Эти новые специфические явления и свойства, о которых только что шла речь, удобнее всего систематизировать в виде схематической фазовой диаграммы рис. 4, как это, видимо, впервые было предложено в <sup>4,14</sup>. (Мы несколько видоизменили рис. 4 из <sup>14</sup> с учетом совокупности известных сейчас фактов.)

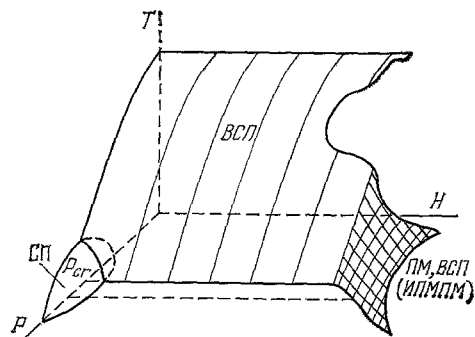


Рис. 4. Общий вид фазовой диаграммы в переменных  $T$ ,  $P$ ,  $H$  для соединений  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ .

Дважды заштрихована граница между металлической и магнитной фазой индуцируемой магнитным полем при давлении  $P > P_{\text{сг}}$

Итак, на рис. 4 изображена фазовая диаграмма в переменных  $(T, P, H)$ , как она может быть реконструирована по данным для соединений  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  (для  $\text{X} = \text{PF}_6$ <sup>15,16,17</sup>,  $\text{X} = \text{ClO}_4$ <sup>16,18,19,20</sup> и  $\text{X} = \text{AsF}_6$ <sup>21</sup>). Более подробное обсуждение того, как на самом деле была получена эта диаграмма, мы проведем несколько позже. На рис. 4 область за поверхностью, обозначенная как ВСП, отвечает диэлектрической антиферромагнитной фазе; сверхпроводящая фаза (обозначена как СП) имеет место в области магнитных полей  $H < 1$  кЭ. Наконец, дважды заштрихованная поверхность

отвечает переходу в так называемое индуцированное полем магнитное полуметаллическое (ИМПМ) состояние. Что же касается остальной области (больших температур или больших давлений), то (не входя пока в детали) ее следует классифицировать как фазу анизотропного металлического состояния. В этой области поведение проводимости как функции от температуры имеет металлический характер<sup>4</sup>.

Сейчас же заметим, что характерные масштабы всех переменных вполне малы. Это, само собой, относится к сверхпроводимости, где  $T_c \sim 1$  К,  $H_{c2} \lesssim 1$  кЭ. Температура перехода в магнитную фазу  $T_{\text{ВСП}} \approx 12$  К (для  $\text{X} = \text{PF}_6$ ), характерная шкала давлений  $P = 6\text{--}12$  кбар, величины магнитного поля  $H \sim 50$  кЭ. Что же касается области нового ИМПМ-состояния, то существование последнего надежно установлено в области температур до 3 К.

Магнитная фаза<sup>4</sup> представляет собой волну спиновой плотности (ВСП)—состояние является антиферромагнитным, а вектор волны в главном направлении  $2k_F$  связан с одномерным характером поверхностей Ферми. Чтобы отличить этот случай от пайерлсовской неустойчивости, говорят об оверхаузеровском механизме<sup>7</sup> образования диэлектрического состояния в этих соединениях. То, что диэлектрический переход, впервые обнаруженный в <sup>1</sup> для  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ , имеет иную природу, нежели ставший уже привычным структурный переход в большинстве анизотропных (одномерных) проводников, явилось первым сюрпризом, связанным с этими материалами.

Сверхпроводящая фаза в них сейчас фиксируется полным набором своих специфических свойств: отсутствием сопротивления, эффектом Мейснера, наблюдением критических полей, разрушающих сверхпроводимость, и, главное, калориметрическими измерениями теплоемкости, доказывающими, что сверхпроводимость в этих соединениях есть объемный эффект. (Особенности сверхпроводящего состояния в солях  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  подробно освещаются в обзоре Буздина и Булаевского.)

Магнитная природа возникающей в сильных полях новой фазы устанавливается по так называемому «неоднородному уширению» линии сигнала ЯМР, ее полуметаллический характер связывается с наблюдением эффекта Шубникова — де Гааза, т. е. осцилляций сопротивления как функции приложенного магнитного поля, а также по данным об эффекте Холла. Сам факт существования именно *новой фазы* (ИПММ), показанный на рис. 4, в настоящее время опять же доказан калориметрически наблюдением аномалии (скачка) в электронной теплоемкости.

## 5. ХАРАКТЕРИСТИКА СОЕДИНЕНИЙ $(\text{TMTSF})_2\text{X}$

Для дальнейшего необходимо кратко суммировать основные структурные особенности этих соединений <sup>4, 22</sup>. Прежде всего заметим, что наряду с  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  существуют и также изучены изоморфные им соединения  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ , отличающиеся лишь заменой четырех атомов Se в молекуле TMTSF на те же четыре атома серы. Их включают, конечно, в тот же класс соединений, но возможно сть слегка варьировать свойства проводящей цепочки окажется, как мы увидим, очень важной. Эти вещества обладают триклинной решеткой, сравнительно близкой (в пределах  $\sim 10\%$ ) к орторомбической. Единственный элемент симметрии (при комнатных температурах) — пространственная инверсия. Соответственно, пространственная группа есть  $P\bar{1}$ . На рис. 5 изображен вид этой структуры сбоку, из которого явствуют ее основные черты: строение в виде линейных цепочек почти плоских молекул TMTSF (две молекулы на период  $a$  вдоль цепочек); характерное расположение («зигзаг») — смещения молекул в поперечном направлении, образующие «послосты», в которых располагаются анионы X; слабая димеризация расстояний между органическими молекулами. Очень существенна относительная простота структуры: на элементарную ячейку (в поперечном направлении) приходится одна цепочка. Поэтому следует ожидать, что поверхность Ферми электронов действительно состоит только из двух открытых участков. Перенос заряда с анионов, согласно электрохимическим представлениям <sup>1</sup>, является полным ( $\text{X}^-$ ), и электронная зона, в рамках одномерной зонной картины, заполнена наполовину <sup>23</sup>:  $2k_F = \pi/a$ . Триклинную структуру  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  часто, особенно в теоретических работах, аппроксимируют орторомбической с осями  $(a, b^*, c^*)$ , определяемыми главными осями тензора электрического сопротивления. Типичное отношение проводимостей в соответствующих направлениях есть  $\sigma_a : \sigma_{b^*} : \sigma_{c^*} = 300 : 1 : 10^{-3}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6$ ,  $T = 100\text{K}$  <sup>22</sup>). Малость  $\sigma_{c^*}$  и ряд других свойств (например, анизотропия магнетосопротивления <sup>15</sup>; существование плазменного края поглощения для излучения, поляризованного вдоль оси  $b$  <sup>24</sup>; см. также <sup>25</sup>) позволяют говорить о слоистой

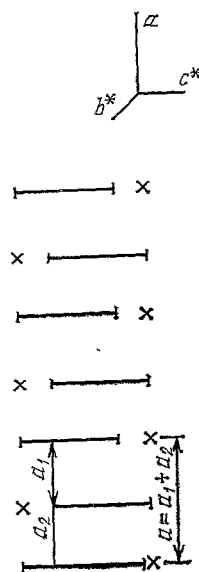


Рис. 5. Структура  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ : вид на цепочки сбоку.

Характерен «зигзаг», образующий «послосты», где помещаются анионы X. Период  $a$  вдоль цепочки содержит две молекулы TMTSF. Общий характер структуры: слои из стопок TMTSF, разделяемые плоскостями, проходящими через анионы.

структуре этих соединений. Двумерные слои (конечно, все еще с сильно анизотропными свойствами) на рис. 5 отвечают вертикальным плоскостям из молекул TMTSF, разделяемых плоскостями анионов.

В первом приближении (что это значит, будет сказано ниже) положение аниона X соответствует центру инверсии решетки. Что же касается самих анионов, то здесь существует много возможностей. Так, наряду с симметричными (октаэдрическими) анионами  $\text{PF}_6$ ,  $\text{AsF}_6$ ,  $\text{SbF}_6$ ,  $\text{TaF}_6$  или Br, возможны соединения с анионами, молекулы которых имеют более низкую точечную группу симметрии: тетрагональные ( $\text{ClO}_4$ ,  $\text{ReO}_4$ ,  $\text{BF}_4$ ), плоские ( $\text{NO}_3$ ), линейные ( $\text{SCN}$ ), — или вообще не обладают точечной симметрией ( $\text{FSO}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ). Для соединений  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  существен, как говорят, «стерический» фактор:

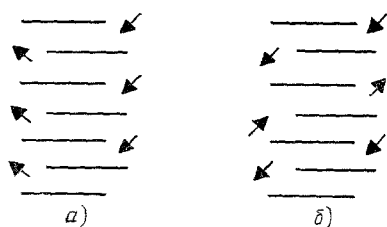


Рис. 6. а) Ориентация несимметричных анионов, не нарушающая периодичности вдоль цепочки, вектор  $(0, 1/2, 0)$ ; б) упорядочение анионов, затрагивающее проводящие свойства цепочки, вектор  $(1/2, 0, 0)$ .

упоминавшиеся выше «каверны», или полости, образуемые зигзагом проводящей цепочки вдоль оси  $a$ , довольно велики, если сравнивать с «размерами» аниона, определяемыми через соответствующие ван-дер-ваальсовские радиусы (за исключением, возможно,  $\text{ReO}_4$ ). Вероятно, вследствие этого нецентросимметричные анионы при комнатных температурах разупорядочены. Те же тетраэдрические анионы, например, способны иметь, вообще говоря, две ориентации (инверсия), которые и реализуются на равных правах при высоких температурах. С понижением температуры, как это установлено сейчас практически во всех случаях, происходит упорядочение анионов (АУ), играющее зачастую определяющую роль в характере и природе основного

состояния. В значительном числе случаев температура упорядочения анионов  $T_{\text{АУ}}$  заметно выше тех температур, о которых идет речь на фазовой диаграмме рис. 4, почему и удается отделить эти переходы от физических явлений на рис. 4. Причины, по которым переход АУ оказывается столь существен для низкотемпературных свойств, можно увидеть из рис. 6, где стрелками схематически указаны две возможные «ориентационные» структуры анионов. На рис. 6, а период кристаллического поля вдоль проводящей цепочки ( $T < T_{\text{АУ}}$ ) остался неизменным, на однумерную элементарную ячейку приходится один электрон. В этих условиях возможно металлическое состояние, а следовательно, и сверхпроводимость, что и реализуется для  $\text{X} = \text{ClO}_4$  в условиях медленного охлаждения (равновесное R-состояние; см. 4). На рис. 6, б тот же период удвоился, что дало диэлектрическое состояние (с пайерлсовской продольной компонентой волнового вектора сверхструктуры  $2k_F = \pi/a$ ). Поскольку речь идет об упорядочении ориентации заряженного аниона, создаваемый последним потенциал на проводящей нити, вообще говоря, не мал, что приводит к значительной диэлектрической щели. Эти соображения, казалось бы, подтверждаются примером  $\text{X} = \text{ReO}_4$ , для которого  $T_{\text{АУ}} = 180$  К, а энергетическая щель, определяемая по активационной зависимости проводимости, составляет около 2000 К<sup>1,26</sup>. Из этих цифр, кстати, видно, что не электроны проводимости определяют механизм анионного упорядочения.

В таблице, заимствованной из 27 (в нее включены данные 28 для  $(\text{TMTSF})_2\text{H}_2\text{F}_3$ ), содержатся последние результаты структурных исследований переходов упорядочения несимметричных анионов в  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  и в  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ . Из нее явствует, что преобладают переходы, затрагивающие структуру одномерной проводящей зоны, о чем уже упоминалось на примере  $\text{X} = \text{ReO}_4$  (тонкое наблюдение, сделанное в 27, состоит в том, что объем элементарной ячейки всегда только удваивается). Тем не менее далеко не всегда последствия упорядочения анионов столь сильны, как в случае  $\text{ReO}_4$ .



Т а б л и ц а

Соединение	Симметрия аниона	Температура перехода, К	Волновой вектор сверхструктуры
(TMTTF) <sub>2</sub> SCN	Линейная (дипольная)	160	0,1/2,1/2
(TMTSF) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	Треугольник	41	1/2,0,0
(TMTTF) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	»	50	1/2,0,0
(TMTSF) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub>	Тетраэдр	177	1/2,1/2,1/2
(TMTTF) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub>	»	160	То же
(TMTSF) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>	»	40—50	» »
(TMTTF) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>	»	40	» »
(TMTSF) <sub>2</sub> FSO <sub>3</sub>	Тетраэдр (дипольная)	87,5	» »
(TMTTF) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	Тетраэдр	70	» »
(TMTSF) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub>	»	24	0,1/2,0
(TMTSF) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	Нецентросимм.	63	1/2,1/2,1/2

Переход в (TMTSF)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> при  $T_{\text{AU}} = 41\text{K}$  приводит, скорее, к увеличению проводимости ниже этой температуры<sup>1, 29</sup>, а при  $T \approx 12\text{K}$  происходит новый переход металл — диэлектрик, видимо, уже магнитной природы. В (TMTSF)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub> переход при 63 К представляет собой комбинацию анионного упорядочения и деформации типа волны зарядовой плотности.

Во многом эта коллекция<sup>27</sup> переходов типа «порядок — беспорядок», собранная в таблице, все еще представляет собой набор загадок. Конечно, то, что, например, (TMTSF)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> ниже 41 К остается металлом, нетрудно приписать трехмерности электронного спектра<sup>29</sup>, благодаря чему при наложении фермиевских поверхностей с волновым вектором (1/2, 0, 0) остаются электронно-дырочные карманы. В равной мере, феноменологически можно низкую температуру упорядочения  $T_{\text{AU}}$  связать непротиворечивым образом со стерическим фактором (размером) аниона (малая высота энергетических барьеров). Однако механизм перехода упорядочения остается непонятным. Так, эти переходы, на первый взгляд, ничего общего не имеют с неустойчивостями, обусловленными квазиодномерным характером электронного спектра: в рентгеноструктурных исследованиях диффузионные пятна («предпештвенники» выше температуры  $T_{\text{AU}}$ ) имеют четкий трехмерный (изотропный) характер; появляющиеся ниже  $T_{\text{AU}}$  спутники лишь на порядок слабее по интенсивности, нежели основные брэгговские рефлексы, т. е. на порядок превышают интенсивности спутников в типичных пайерлсовских переходах<sup>29</sup>. Переходы в полупроводниковое состояние могут быть и I рода<sup>26</sup>. Сказанное в общем свидетельствует скорее в пользу того, что эти переходы есть результат игры кулоновских взаимодействий, по крайней мере, для переходов с более высокой  $T_{\text{AU}}$ . Феноменологическая теория<sup>30</sup> хорошо объясняет параметры перехода металл — полупроводник (например, для  $X = \text{ReO}_4$  в структуре рис. 6, б) в предположении, что анионы образуют вдоль проводящей цепочки периодический потенциал для электронов типа ям Кронига — Пенни (период  $2a$ ) с большой ( $\sim 2000\text{K}$ ) шириной возникающей запрещенной зоны.

Простой способ проверки предположения, что переход «порядок — беспорядок» (AU) управляется в основном силами взаимодействия между анионами, состоял бы в сравнении одинаковых переходов для изоструктурных соединений (TMTSF)<sub>2</sub>X и (TMTTF)<sub>2</sub>X, т. е. в проверке степени их чувствительности к параметрам проводящей цепочки. Известно, что замена селена на серу (переход от молекулы TMTSF к молекуле TMTTF), не меняя качественной картины явлений, сказывается количественно на такой, например, характеристике, как проводимость (соединения (TMTTF)<sub>2</sub>X имеют заметно худшую проводимость<sup>31, 32</sup>). Оказывается, действительно, что для  $X = \text{NO}_3, \text{BF}_4$  температуры  $T_{\text{AU}}$  лежат в интервале 40—50K как для

селеновых, так и для серных соединений <sup>32.</sup> То же справедливо для  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  ( $T_{\text{AU}} = 180 \text{ K}$ ) и  $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$  ( $T_{\text{AU}} = 160 \text{ K}$ ) <sup>33</sup>. Все же для низкотемпературных анионных переходов есть некоторая разница для селеновых и серных соединений. Она проявляется и в несколько ином температурном поведении соответствующих структурных сателлитов <sup>27</sup>. Таким образом, остается ряд вопросов, на которые пока трудно ответить. Главный из них — вопрос о природе низких энергетических барьеров и механизме переходов «порядок — беспорядок». Из таблицы видно, что характерные температуры  $T_{\text{AU}}$  составляют 100 K, несмотря на сильные отличия в симметрии и прочих свойствах разных анионов.

Другой факт, о котором еще не упоминалось, состоит в том, что все различия в природе основного состояния ( $P = 0$ ) для соединений с несим-

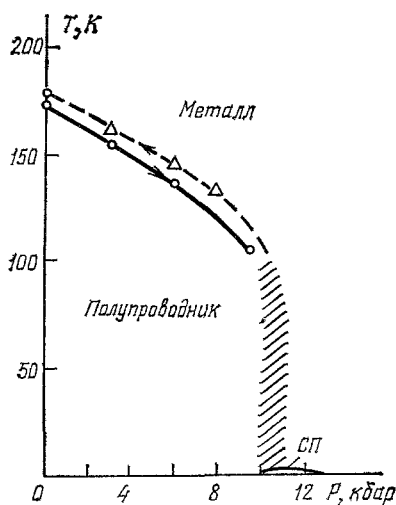


Рис. 7. Фазовая диаграмма  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ .

Заштрихованная область — «фаза стекла». Упорядоченное состояние, аналогичное  $\text{ClO}_4$ , может быть получено в этой области при медленном режиме охлаждения (см. в 4).

стояние (R-(равновесное) состояние — «relaxed state») отвечает металлической фазе. Быстрое охлаждение замораживает беспорядок в ориентации анионов (Q-состояние — «quenched state»). В этом случае низкотемпературные свойства  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  отвечают волне спиновой плотности <sup>36</sup>. Любопытно, что теми же свойствами, видимо, обладает и соединение с  $X = \text{ReO}_4$  <sup>37</sup>, где в заштрихованной области на рис. 7 состояние ранее интерпретировалось <sup>26</sup> как фаза «металлического стекла» (см. также результаты <sup>38</sup> для  $\text{FSO}_3$ ). Возвращаясь к вопросу о переходе «металл — диэлектрик» в нем, видим, что уже небольшие давления перестраивают равновесный электронный спектр на проводящих цепочках.

Перечисленные выше структурные свойства этих соединений, в особенности роль несимметричных анионов, подробно обсуждались на очередной конференции по синтетическим металлам 1982 г. во Франции <sup>5</sup>. Все результаты, как кажется, указывают на фактически незначительные отличия в свойствах собственно проводящих электронов при всех тех, на первый взгляд, существенных различиях в низкотемпературном поведении этих соединений. Небольшими внешними воздействиями (давлением, термообработкой) каждое из них может быть переведено в состояние, свойства которого определяются главным образом характеристиками проводящей системы молекул  $\text{TMTSF}$  и, видимо, мало меняются от соединения к соединению.

метричными анионами устраняются, если приложено внешнее давление. Величины необходимого давления не только поразительно малы — они еще и мало варьируются от вещества к веществу. Так, в  $(\text{TMTSF})_2X$ -серии металлическое состояние и сверхпроводимость (при  $T \sim 1 \text{ K}$ ) имеют место как для симметричных ( $X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{TaF}_6$  и др.), так и для несимметричных анионов (например,  $X = \text{FSO}_3, \text{ReO}_4$ ) в интервале давления 6—15 кбар. Особняком стоит  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , у которого сверхпроводимость была обнаружена при  $P = 0$  (1 бар) и который будет рассматриваться в дальнейшем как типичный обладатель всех основных свойств, показанных на фазовой диаграмме рис. 4. Оказалось, что свойства последнего при самых низких температурах определяются его тепловой предысторией в интервале температур ниже 30 K <sup>34</sup>. На самом деле в  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  при медленном режиме охлаждения происходит фазовый переход <sup>35</sup> с волновым вектором структуры и  $T_{\text{AU}}$ , указанными в таблице. Упорядоченное со-

Высказанная точка зрения заставляет снова вернуться к соединениям с центросимметричными анионами ( $\text{PF}_6$ ,  $\text{AsF}_6$  и др.). В исходном виде, как известно <sup>4</sup>, для них характерен переход в состояние в ВСП. Примерно в том же интервале давлений ( $P \approx 6\text{--}10$  кбар) они, однако, переводятся в металлическую фазу. Неожиданным результатом проведенного в <sup>39</sup> очень тонкого анализа недавних точных структурных данных явилось обнаружение беспорядка (смещений) и в соединениях  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  с октаэдрическими центросимметричными анионами ( $\text{X} = \text{PF}_6$  и др.; см. также <sup>40</sup>, где беспорядок обнаружен в расположении анионов  $\text{X} = \text{TaF}_6$ ). Наличие магнитной фазы в соединениях с симметричными анионами при  $P = 0$  теперь становится как-то скоррелировано с существованием магнитной фазы в  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  лишь в *переохлажденном* состоянии (Q-состояние), где беспорядок ориентаций (и, видимо, смещений <sup>33</sup>) тетраэдров «замораживается» при быстром охлаждении.

Итак, состояния всех известных соединений этого семейства как бы слегка варьируются около некоторого основного состояния, «базового» для всех материалов. При такой гипотезе свойства самого «базового» состояния связаны исключительно со свойствами электронного состояния в квазиодномерной проводящей системе, образуемого Se — Se (S — S)-контактами (напомним, что переход от молекул TMTSF к TMTTF в целом ряде свойств проявляется значительно более ощутимо <sup>4</sup>). Соединение  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , с указанной точки зрения, приобретает тот особый интерес, что уже при нулевом давлении в нем можно создать как металлическое, так и магнитное основное состояние, варьируя степень упорядочения анионов выбором режима охлаждения. Если существование магнитной фазы действительно связано с наличием беспорядка, то этот момент мало понятен с точки зрения существующих теоретических представлений. Скорее всего, смещение симметричных анионов из положений, отвечающих центру инверсии (возможно, с последующим понижением их симметрии), есть следствие эффекта Яна — Теллера для симметричных анионов (в кристаллах с низкой симметрией).

## 6. МАГНИТНАЯ ФАЗА

Как отмечалось выше, факт, что основное состояние, скажем, для  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  отвечает волне спиновой плотности, явился весьма неожиданным. Во всех доселе известных случаях померой на пути к стабилизации металлического состояния, а следовательно, и сверхпроводимости, была структурная пайерлсовская неустойчивость, сопровождаемая коновской аномалией, непосредственно демонстрировавшей квазиодномерный характер разыгрывающихся явлений (см., например, в <sup>40</sup>). Именно отсутствие  $2k_F$ -диффузных аномалий в первых рентгеновских структурных исследованиях <sup>40</sup> позволило связать свойства так называемого диэлектрического состояния в  $\text{X} = \text{PF}_6$  ниже  $T_N = 12$  К с возникновением волны спиновой плотности <sup>41–43</sup>. Самым очевидным методом непосредственного детектирования ВСП явились бы эксперименты с рассеянием поляризованных нейтронов. К сожалению, эти эксперименты очень трудны (хотя бы из-за слишком малого объема кристаллов) и пока не выполнены. Соответственно, мы не знаем сейчас точного волнового вектора спиновой структуры. За этим исключением антиферромагнитный<sup>4</sup> характер фазы, наступающей ниже  $T_N$  в  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  с  $\text{X} = \text{PF}_6$ ,  $\text{AsF}_6$  и с некоторыми другими анионами, надо считать надежно установленным. Доказательством является следующая совокупность экспериментальных фактов.

При диэлектрическом пайерлсовском переходе электроны, как говорят, «уходят под щель», т. е. число носителей спина падает. Соответственно, ниже точки перехода быстро падает парамагнитный вклад в магнитную восприимчивость, измеряемый как по интенсивности сигнала ЭПР, так и в статических измерениях. В первых измерениях с поликристаллическими образцами

класса  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  этого падения (для статической восприимчивости) не наблюдалось вплоть до низких температур, хотя в то же время вблизи точки перехода резко падал сигнал ЭПР. Разъяснение ситуации пришло в более

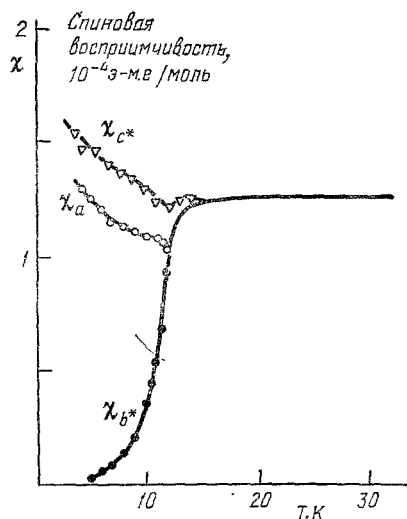


Рис. 8. Анизотропия тензора магнитной восприимчивости ниже температуры перехода в антиферромагнитную фазу  $(\text{TMSF})_2\text{AsF}_6$  <sup>44</sup>.

тщательных измерениях анизотропии восприимчивости <sup>44</sup>, выполненных на монокристаллах  $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ . На рис. 8 показано низкотемпературное поведение главных значений тензора магнитной восприимчивости в слабых полях (оси тензора восприимчивости совпадают с главными осями тензора проводимости;  $a$  — направ-

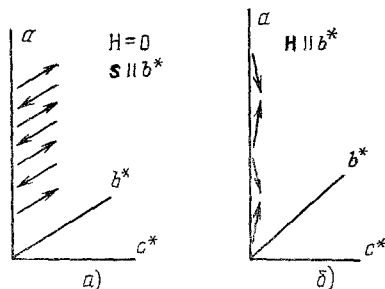


Рис. 9. Иллюстрация явления переворота спина в магнитном поле.

а) Поля нет, спины направлены вдоль легкой оси  $b$ ; б) достаточно большое поле ( $H > H_{\text{CF}}$ ) преодолевает силы магнитной анизотропии и разворачивает спины, сохраняя их антиферромагнитное чередование.

ление вдоль цепочек, оси  $b^*$  и  $c^*$  близки к главным осям плоской молекулы). Налицо типичное поведение восприимчивости для антиферромагнетика,

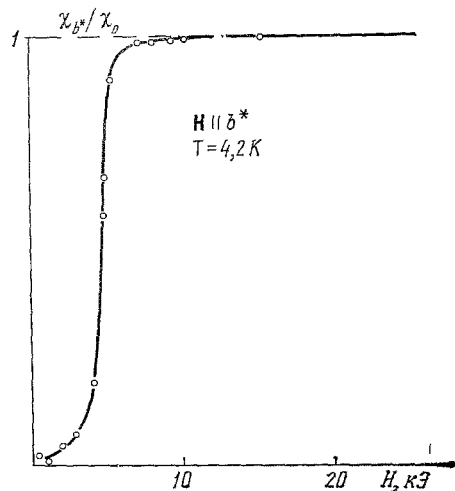


Рис. 10. Поведение восприимчивости в зависимости от величины магнитного поля, отвечающее явлению разворота спинов.

у которого ось  $b^*$  отвечает легкой оси, тогда как  $a$  и  $c^*$  есть, соответственно, промежуточная и трудная оси намагничивания. На рис. 9 показано расположение спинов в слабых (рис. 9, а) и сильных (рис. 9, б) магнитных полях, параллельных оси  $b^*$ , демонстрирующее явление разворота спинов полем при антиферромагнитном упорядочении (так называемый «спин-флоп»-переход в поле  $H_{\text{CF}}$ ). На рис. 10 приведены экспериментальные кривые <sup>44</sup> для восприимчивости в сильных полях, наглядно демонстрирующие явление опрокидывания спина в  $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ . Далее, как хорошо известно из курсов физики (см., например, в <sup>45, 46</sup>), анизотропия восприимчивости в антиферромагнитной фазе (необменные члены) обусловлена малыми релятивистскими взаимодействиями. Они же приводят к тому, что спектр длинноволновых возбуждений (магнонов) начинается с конечной частоты, пропорци-

ональной квадратному корню из величины релятивистских взаимодействий. Частоты антиферромагнитного резонанса были непосредственно измерены для  $\text{X} = \text{AsF}_6$  <sup>47</sup>,  $\text{ClO}_4$  <sup>48</sup> и в  $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$  <sup>49</sup> и находятся в хорошем соответ-

ствии с величиной поля  $H_{\text{СФ}}$  (при интерпретации <sup>47</sup> использовалась обычная модель локализованных спинов).

Наконец, существование статических магнитных моментов и оценка их величины непосредственно следуют из результатов экспериментов с ЯМР, прежде всего из факта наблюдения неоднородного уширения (сдвига линий) за счет возникающих в ВСП локальных полей (линия спина 1/2 у ядра <sup>77</sup>Se или протона <sup>50</sup>, <sup>51</sup>).

Возвращаясь к вопросу о волновом векторе магнитной сверхструктуры, можно, учитывая Q1D-характер поверхностей Ферми, с уверенностью утверждать, что продольная компонента есть  $2k_F = \pi/a$ . Действительно, в  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  всегда имеется сильное возрастание сопротивления ниже  $T_{\text{ВСП}} (= T_N)$ . Так, если  $\text{X} = \text{PF}_6$ , то при низких температурах система, видимо, еще остается полуметаллом <sup>52</sup>. В  $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$  низкотемпературное состояние отвечает полупроводнику с узкой запрещенной зоной около 25 К <sup>21</sup> (несимметричные анионы здесь не обсуждаются из-за осложнений, связанных с упорядочением). Поэтому переходу в магнитную фазу, несомненно, отвечает некая волна спиновой плотности с удвоенным периодом в продольном направлении. Вопрос о значении поперечных компонент вектора сверхструктуры, однако, особенно интересен в связи с обсуждением роли эффектов одномерности в этих соединениях. Дело в том, что возникновение ВСП в этих соединениях могло бы быть приписано <sup>53</sup> очень простому механизму Оверхаузера, а именно: в приближении сильной связи электронный спектр соответствует у правой и левой части открытой поверхности Ферми имеет вид <sup>54</sup>

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \pm v(p \mp p_F) + 2t_b \cos \hat{p}b^* + 2t_c \cos \hat{p}c^*. \quad (3)$$

Этот спектр обладает свойством идеального наложения (как в модели Келдыша — Копаева <sup>55</sup>):

$$\varepsilon(\mathbf{p} + \mathbf{Q}) = -\varepsilon(\mathbf{p}), \quad (4)$$

где  $\mathbf{Q} = (\pi/a, \pi/b^*, \pi/c^*)$ .

Вырождение, описываемое (4), снимается при низких температурах за счет образования диэлектрической щели, связывающей оба участка поверхности Ферми, а вопрос, какова природа этой щели, т. е. обязана она структурной деформации или антиферромагнитной волне спинов с вектором  $\mathbf{Q}$ , решается игрой констант взаимодействий в реальном веществе <sup>53</sup>, <sup>54</sup>. Если  $t_b$  достаточно велико, а  $T_N$  мала (по различным оценкам  $t_b \sim 100$ —200 К, об этом см. ниже), то фазовый переход трехмерен, т. е. вся схема непротиворечива.

Другая постановка вопроса состоит в том, не есть ли фаза ВСП результат неустойчивостей, заложенных в структуру электронных зон, и взаимодействия уже в одномерном приближении (т. е. на отдельной цепочке). То, что при более высоких температурах 1D-эффекты играют роль, следует из наблюдения слабых одномерных диффузных сателлитов (см. <sup>40</sup>, <sup>29</sup>). Более того, диэлектрический переход в родственном соединении  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ , видимо, принадлежит типу ВЗП <sup>29</sup>, <sup>56</sup>.

В поисках причины, которая могла бы объяснить появление магнитной фазы уже в 1D-приближении, в <sup>23</sup> было обращено внимание на то обстоятельство, что указанные вещества содержат точно один электрон на элементарную ячейку, и потому в них возможны процессы переброса. Тенденция к образованию ВСП, согласно нашей дискуссии в гл. 2, «выживает» в присутствии взаимодействий, но зато, вообще говоря, она подавляется трехмерностью электронного спектра. Особенность закона дисперсии в приближении сильной связи (3) состоит в том, что при низких температурах конгруэнтность ферми-поверхностей усиливает эффект, если вектор «пестинга» есть  $\mathbf{Q} = (\pi/a, \pi/b, \pi/c)$ . Как уже говорилось, обменные взаимодействия между различными нитями фиксируют вектор ВСП. Указанный вектор

структуры этому не противоречит. В то же время условия для образования ВСП с вектором  $(\pi/a, 0, 0)$  ухудшаются трехмерностью электронного спектра (3). Выбор такого вектора сверхструктуры противоречит (4) и мог бы быть обязан только дисперсии взаимодействий. Мы увидим ниже, что вектор «нестинга»  $\mathbf{Q} = (\pi/a, 0, 0)$  все же нельзя исключить как альтернативную возможность для антиферромагнитной структуры. В последнем случае аргументация<sup>23</sup>, использующая наличие процессов переброса в этих соизмеримых (1 : 2) проводниках с перебросом, представляется уже необходимой. Вопрос о векторе антиферромагнитной структуры еще будет обсуждаться ниже. Напомним также, что, хотя и редко  $((\text{TMTTF})_2\text{PF}_6)$ , но в этих соединениях все же возможен переход в состояние со структурной волной зарядовой плотности. Наконец, как отмечалось в конце предыдущего раздела, возможно, что образованию ВСП как-то способствует наличие некоторого структурного беспорядка.

## 7. МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ (НИЗКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ)

Обратимся теперь к той части фазовой диаграммы рис. 4, где давление стабилизирует металлическое состояние с высокой проводимостью. Ниже речь будет идти преимущественно о результатах, полученных для  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  и  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ . Для последнего соединения металлическая фаза соответствует равновесному R-состоянию уже при нулевом давлении. При всем том, однако, истинная симметрия R-фазы отвечает вектору  $(0, \pi/b, 0)$  (см. таблицу). Пока неясно, насколько принципиально это отличие по сравнению со случаем  $\text{PF}_6$ .

Малая область температур и магнитных полей на фазовой диаграмме, где осуществляется трехмерная сверхпроводящая фаза, здесь не рассматривается. Наше внимание будет сконцентрировано на необычных свойствах именно металлической фазы ( $H > H_{c2}$ ). Высокая проводимость ( $\sim 10^5 - 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ), отсутствие механизма остаточного сопротивления в области гелиевых температур, огромное магнетосопротивление явились теми фактами, что побудили французскую группу из Орсэй высказать гипотезу о возможной роли сверхпроводящих флуктуаций в механизмах проводимости металлической фазы<sup>57, 58</sup> (впервые вопрос о сверхпроводящих флуктуациях в низкотемпературной металлической фазе, стабилизированной давлением, возник в связи со свойствами соединения  $\text{TMTSF} - \text{DMTCNQ}$ <sup>59</sup>; см. обсуждение в<sup>4</sup>). Эта гипотеза стимулировала множество исследований, принесших целый ряд интереснейших результатов. К их изложению мы сейчас переходим, оставляя пока в стороне обсуждение самого вопроса о сверхпроводящих флуктуациях.

### а) Магнетотранспортные свойства

Большое положительное магнетосопротивление у обсуждаемых веществ, как сказано, было обнаружено уже в<sup>58, 60</sup>. Слабое место интерпретации явления в терминах сверхпроводящих флуктуаций, как кажется, состоит в том, что даже в сравнительно сильных полях ( $> 50 \text{ кЭ}$ ) и при высоких температурах магнетосопротивление  $\Delta\rho(H)/\rho_0$  не обнаруживает тенденции к насыщению (с полем), чего следовало бы ожидать для открытых траекторий, если магнитное поле в конце концов полностью разрушает сверхпроводящее спаривание.

Изучение анизотропии магнетосопротивления открывает дополнительную возможность судить о степени трехмерности или одномерности электронного спектра. Надежные эксперименты для анизотропии  $\Delta\rho(H)/\rho_0$  существуют в геометрии, когда ток направлен вдоль оси  $a$ , магнитное поле лежит в плоскости  $(b^*, c^*)$ , перпендикулярной к направлению тока. (Плоскость  $(b^*, c^*)$  отлична от кристаллографической плоскости  $(b, c)$  в пределах

5—10°.) Анизотропия магнетосопротивления оказалась чрезвычайно велика как при  $P = 0$  в диэлектрической фазе  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ <sup>61</sup>, так и в металлическом состоянии при  $P = 6 - 9$  кбар<sup>15-17</sup>: величина магнетосопротивления достигает в больших полях ( $\sim 100$  кЭ) двух порядков при  $H \parallel c^*$ , и практически ничтожна при  $H \parallel b^*$ . Аналогичный результат получен для  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ <sup>62</sup>. Отсюда следует прежний вывод, что, хотя трехмерные черты и наличествуют в этих соединениях (возможность протекания орбитальных токов), последние при низких температурах по свойствам электронного спектра ближе к двумерным, т. е. слоистым, структурам. Важное замечание<sup>15, 16</sup> состоит в том, что магнетосопротивление зависит от температуры

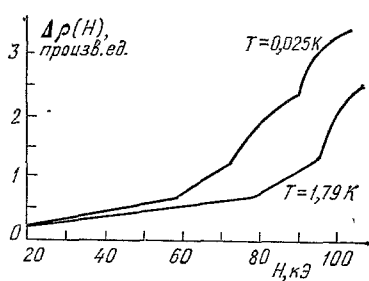


Рис. 11. Типичные кривые зависимости сопротивления от магнитного поля для  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  при двух температурах<sup>64</sup>.

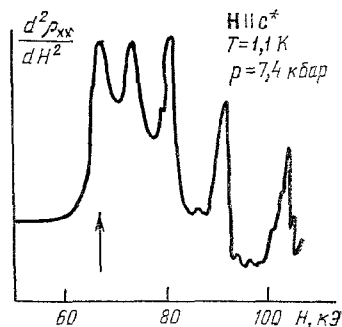


Рис. 12. Вторая производная продольного сопротивления по магнитному полю  $H$  в  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  под давлением<sup>17</sup>.

Стрелкой показано пороговое поле  $H_0$ , выше которого наблюдаются аномальные осцилляции Шубникова — де Гааза.

вплоть до самых низких температур. Феноменологическая оценка  $\Delta\rho(H)/\rho_0 \propto (\omega_H \tau)^2$ , где  $\omega_H$  — «циклотронная частота», а  $\tau$  ответственен за эффективный механизм рассеяния, снова указывает на отсутствие (или малую роль) механизма остаточного сопротивления.

Наиболее интересные результаты, о чем говорилось в разделе 4, состоят в наблюдении специфических осцилляций типа эффекта Шубникова — де Гааза в  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  под давлением<sup>15-17</sup> и в R-состоянии для  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ <sup>20, 63, 64</sup>. На рис. 11 (из<sup>64</sup>) показан рост сопротивления с полем для последнего соединения, на котором ясно видны особенности его поведения. На рис. 12 приведен характерный график второй производной по магнитному полю от продольного сопротивления в  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  под давлением<sup>17</sup>. В этом соединении значения полей, отвечающих всплескам производной, хорошо ложатся на периодическую зависимость от  $1/H$ . Записав период  $\Delta(1/H)$  в виде

$$\Delta \frac{1}{H} = \frac{2\pi |e| \hbar}{cS}, \quad (5)$$

в качестве оценки для площади орбиты  $S$  получим величину около 1% от сечения зоны Бриллюэна<sup>65</sup>. В  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  периодичность по обратному полю выражена хуже. Наиболее интересные особенности этих осцилляций состоят, однако, в следующем.

Осцилляции отсутствуют в слабых полях  $H < H_0$ , где  $H_0$  — некоторое пороговое поле. По достижении порогового поля ( $H > H_0$ ) осцилляции сразу же хорошо выявлены. Если смысл этих осцилляций был бы таков же, как и в эффекте Шубникова — де Гааза, это явление указывало бы на резкий переход в полуметаллическую фазу, индуцированный магнитным полем: замкнутые траектории (орбиты) отсутствуют при  $H < H_0$  и появляются в полях  $H > H_0$ .

Пороговое поле зависит от температуры:  $H_0(T)$  возрастает с температурой как в  $\text{PF}_6$ , так и в  $\text{ClO}_4$ <sup>17, 64</sup>. Эффект порогового поля очень резкий (при  $T \sim 1\text{ К}$   $\Delta H/H \sim 10^{-1} - 10^{-2}$ ). Сказанное относится и к характерным чертам наблюдаемых осцилляций сопротивления. Так, частоты осцилляций, в свою очередь, зависят от температуры (соответствующие поля растут с ростом температуры). Как видно из рис. 12, осцилляции в  $\text{PF}_6$  очень узкие, отнюдь не синусоидальной формы (что удивительно с точки зрения привычной интерпретации: высшие гармоники в амплитуде сигнала обычно экспоненциально убывают со своим номером при фиксированной температуре). Угловая зависимость частот осцилляций от ориентации поля в  $\text{PF}_6$  снова указывает на двумерный (цилиндрический) характер орбит (закон  $\sec \theta$ , где  $\theta$  — угол между полем и осью  $c^*$ <sup>17</sup>). В случае  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ <sup>63</sup> это утверждение установлено с меньшей определенностью.

Обстоятельство, которое представляется важным, — приблизительная периодичность осцилляций по  $(1/H)$  (а это так по крайней мере для  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ). С одной стороны, это указание на орбитальный характер явления. С другой, при интерпретации в терминах осцилляций Шубникова — де Гааза, это означало бы, что полуметаллическая фаза четко сформирована и орбиты конечны сразу же при  $H > H_0$  (так, само поле  $H_0$  в  $\text{PF}_6$  неплохо укладывается в серию осцилляционных пиков; см. рис. 12). Между тем, калориметрические измерения (см. ниже) свидетельствуют в пользу непрерывного фазового перехода (второго рода) из металлической фазы в полуметаллическое состояние.

#### б) К а л о р и м е т р и ч е с к и е   и з м е р е н и я

На рис. 13 приведены уникальные (пока только для  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ <sup>14, 66, 67</sup>) измерения температурной зависимости электронной теплоемкости, явно указывающие на непрерывный фазовый переход (при  $P = 0$ ,  $H = 63\text{ кЭ}$ ,  $T_c \simeq 1,4\text{ К}$ ). Величину скачка электронной теплоемкости не удается определить из-за экспериментальных трудностей, связанных с выделением фонового вклада при  $T \gtrsim 2\text{ К}$ . Эксперимент не исключает, что поведение  $C_e(T)$  несколько сложнее, чем линейное в этой области температур.

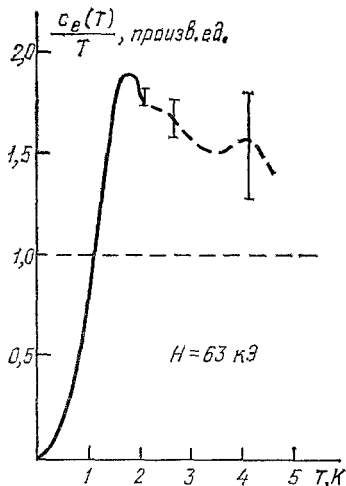


Рис. 13. Калориметрические измерения<sup>14</sup>, обнаруживающие скачок зависимости электронного вклада в теплоемкость от температуры при фиксированном магнитном поле (для  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ).

#### в) Я М Р   в   о б л а с т и   п е р е х о д а

Интенсивность линии ЯМР для ядер со спином  $1/2$  ( $^{77}\text{Se}$  или  $^1\text{H}$ ) с падением температуры, очевидно, ведет себя по закону Кюри ( $\chi_n \propto T^{-1}$ ). Появление электронных магнитных моментов приводит к появлению полей (сверхтонкой природы) на ядре, смещающих частоту резонанса и, следовательно, резко уменьшающих интенсивность сигнала. Этот метод («неоднородное уширение линии») позволяет, тем самым, детектировать магнитную структуру (если она существует) в новой фазе.

Одновременно в окрестности перехода увеличивается роль магнитных флуктуаций, что, в свою очередь, сказывается на ширине линии и извлекаемой из нее характеристики —  $T_1^{-1}$  (скорости «однородной» релаксации). Оба явления показали свою эффективность (в совокупности с прочими методами) в расшифровке антиферромагнитной природы «диэлектрической» фазы  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  и др. при  $P = 0$



(см. выше и в <sup>4</sup>). В работах <sup>68</sup> (для  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  под давлением,  $H \sim 60$  кЭ) и <sup>19, 20</sup> (для  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ) этот метод уже используется как инструмент для доказательства магнитного характера «полуметаллической» фазы, индуцированной магнитным полем. Так, на рис. 14 демонстрируется падение интенсивности сигнала ЯМР от ядра  $^{77}\text{Se}$  в поле  $H = 73,9$  кЭ, свидетельствующее о переходе с температурой  $T_N = 2,15$  К <sup>20</sup>.

### г) Эффект Холла

Эффект Холла был недавно изучен <sup>69, 70</sup> как в области низких, так и высоких полей в  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , для которого измерение недиагональных составляющих тензора проводимости облегчается возможностью проводить эксперимент в условиях атмосферного давления. Измерение постоянной Холла в низких полях в металлической фазе (R-состояние) призвано прежде всего подтвердить правильность наших представлений относительно характера электронного спектра. Поскольку на элементарную ячейку (отвлекаясь от удвоения периода с вектором  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ) в солях  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  приходится лишь одна проводящая цепочка из стопок TMTSF, поверхность Ферми квазиодномерного металла отвечала бы двум квазиплоским открытым участкам, соответственно, при  $p_{\parallel} = k_F$  и  $p_{\parallel} = -k_F$ . Это очень важный момент: в прочих соединениях (например, в  $\text{TMTSF} - \text{DMTCNQ}$  <sup>59</sup>) гибридизация состояний на донорных и акцепторных нитях способна дать замкнутые

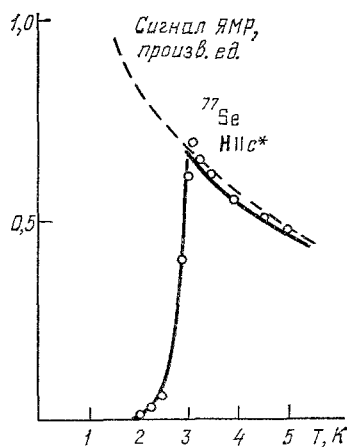


Рис. 14. Обнаружение перехода в новую фазу по падению интенсивности сигнала ЯМР. Штриховые линии отвечают закону Кюри для ядерных спинов (см. в 4).

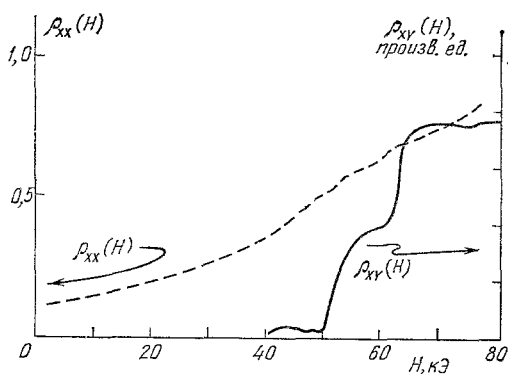


Рис. 15. Зависимость продольной и холловской составляющей сопротивления от магнитного поля, указывающая на целую серию фазовых переходов в зависимости от поля <sup>69</sup>.

постоянной Холла, в пределах экспериментальной погрешности совпадает с тем, что следовало бы ожидать из стехиометрии соединения (один электрон, точнее, дырка, на элементарную ячейку). В сильных полях измерения эффекта Холла <sup>69, 70</sup> не только воспроизводят ряд особенностей поведения металлической фазы в поле, наблюдавшихся ранее по осцилляциям магнетосопротивления, но и демонстрируют новые интересные черты явления. На рис. 15 сопоставлены <sup>69</sup> поведение продольного сопротивления (левая шкала)

«карманы» безо всяких переходов типа металл — диэлектрик (см. рис. 3, б). Отсутствие «карманов» в металлической фазе  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  под давлением следует уже из отсутствия осцилляций Шубникова — де Гааза в малых магнитных полях  $H < H_0$  (с той оговоркой, что малые группы могли бы быть просто не видны в технически сложных экспериментах на малых кристаллах <sup>16</sup>). Измерения <sup>69</sup> постоянной Холла в  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  в слабых полях (до  $H < 40$  кЭ) полностью подтвердили представления о наличии двух открытых участков поверхности Ферми: холловская составляющая напряжения линейно зависит от магнитного поля, а число носителей, определяемых

и холловской составляющей сопротивления (правая шкала; при  $H < 40$  кЭ эффект определяется стехиометрическим числом носителей  $n \sim 10^{21}$  см<sup>-3</sup> и потому он слишком мал в избранном масштабе). Результаты<sup>70</sup> позволяют сейчас судить об особенностях эффекта Холла в (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> вплоть до полей  $H \approx 22$  Тл. Измерения<sup>69, 70</sup> проводились в области температур до  $T \sim 0,4$  К.

Итак, согласно рис. 15, при  $H > 40$  кЭ эффект Холла существенно возрастает, затем несколько падает и выходит на плато до  $H \sim 50$  кЭ, затем происходит резкий рост с выходом на плато в районе  $H \sim 60$  кЭ, после чего резкий рост приводит к очень хорошо выраженному плато вплоть до самых

высоких в экспериментах<sup>69</sup> полей ( $\sim 80$  кЭ).

В<sup>70</sup> ( $T = 0,08$ К) ступенеобразным особенностям в холловской компоненте сопротивления  $\rho_{xy}$ , начиная с  $H \approx 60$  кЭ, предшествуют несколько более слабых особенностей при меньших полях, значения которых близки к значениям полей в<sup>69</sup>. В интервале от 32,5 до 80 кЭ  $\rho_{xy}$  обнаруживает пять особенностей, расположенных приблизительно периодически в зависимости от  $1/H$  с частотой  $\sim 23$  Тесла. «Ступени» и плато  $\rho_{xy}$  наблюдаются в<sup>70</sup> и при более высоких температурах, причем, если при температурах от 0,52 до 1,5К имеет место насыщение  $\rho_{xy}$  в интервале самых высоких (от 12 до 22 Тл) полей, то при более

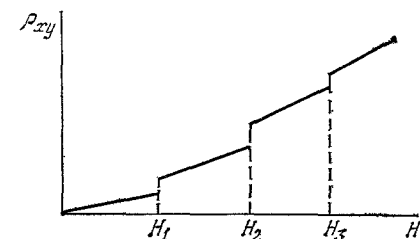


Рис. 16. Ожидаемое поведение холловской составляющей тензора сопротивления в зависимости от поля, если в полях  $H_1$ ,  $H_2$  и т.д. скачком меняется число носителей в полуметаллической фазе.

высоких температурах зависимость от поля восстанавливается. В целом холловская составляющая сопротивления падает (при заданном поле) с ростом температуры.

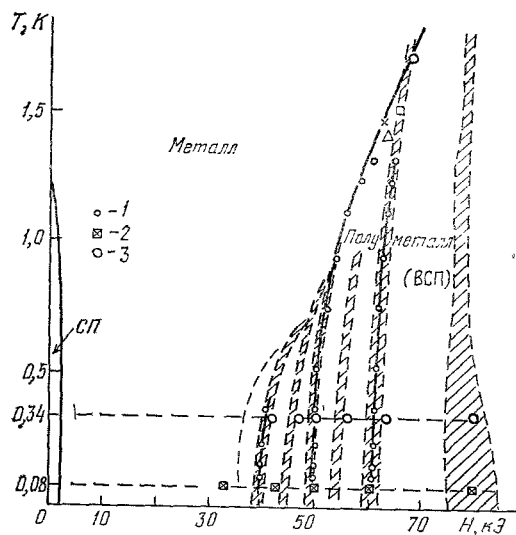
Двумерный (слоистый) характер изучаемых соединений представляет большой соблазн, как это отмечается в<sup>69, 70</sup>, связать наблюдаемые плато в холловской компоненте сопротивления с квантовым эффектом Холла в двумерных структурах (напомним читателю, что в сильном магнитном поле электроны в плоских гетероструктурах, полностью заполняющие уровень Ландау, дают вклад в холловскую проводимость, выражающийся через комбинацию мировых постоянных  $e^2/h$ <sup>71</sup>). Проведенные оценки<sup>69, 70</sup> количественно этой интерпретации не противоречат.

Хотя роль эффектов, связанных с квантованием постоянной Холла, полностью исключить нельзя, тем не менее объяснение особенностей холловской составляющей сопротивления в поле требует каких-то иных механизмов. Так, например, величины напряжений, характеризующих, скажем, плато по обе стороны от скачка  $V_H$  при  $H \sim 60$  кЭ (см. рис. 15), зависят от температуры. Добавим, что, как явствует из того же рисунка, продольное сопротивление в области плато не обнаруживает заметной тенденции к убыванию, чего следовало бы ожидать согласно тем современным представлениям, по которым плато в напряжении Холла отвечает положению химического потенциала электронов в области энергий локализованных состояний.

Интерпретация наблюдаемых особенностей эффекта Холла в (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>, предложенная в<sup>69, 70</sup>, состоит в том, что с ростом поля происходит не просто переход в новую, магнитную, фазу, а *целая серия* таких переходов. В этих переходах сначала (со стороны меньших магнитных полей) образуется полуметаллическая фаза (ВСП) с некоторым «размером карманов». При последующих переходах с ростом поля размеры карманов падают. Эти представления могли бы объяснить происхождение скачков в постоянной Холла (или областей резкого изменения  $\rho_{xy}$  с полем). В подобной картине зависимость  $\rho_{xy}$  схематически имела бы вид, изображенный на рис. 16,— набор прямолинейных участков, где касательные исходя из

начала координат. Существующие экспериментальные данные далеки от такой идеальной картины. Однако, если все же принять обычную интерпретацию, что величина  $\rho_{xy}(H)/H$  характеризует обратное число носителей, данные по эффекту Холла показывают тенденцию к убыванию числа носителей с ростом поля. Так, получим, что эффективное число носителей есть  $7 \cdot 10^{18}$  дырок/см<sup>3</sup> при  $T = 0,5$  К и  $H = 200$  кЭ<sup>70</sup>. В области вблизи порогового поля данные по числу носителей, извлекаемые подобным образом, дают от 1 до 10% от их стехиометрического значения. Эти данные не слишком точны, и указанная интерпретация  $\rho_{xy}/H$ , вероятно, неоднозначна, поскольку поле само по себе как-то определяет механизм образования и параметры новой «полуметаллической» фазы. Тем не менее отметим этот факт — большое «число носителей», даваемое холловскими измерениями вблизи порогового поля. Этот факт, видимо, связан еще с одним интересным результатом

Рис. 17. Фазовая диаграмма для  $\text{ClO}_4$ . Данные<sup>69</sup> для  $\text{ClO}_4$  по температурной зависимости особенностей в постоянной Холла (1) представлены в виде фазовой диаграммы ( $T, H$ ), показывающей несколько линий перехода между различными подфазами. 2 — особенности в холл-эффекте, наблюдавшиеся в<sup>70</sup>. Запунктированные области, — температурные зависимости полей «осцилляций Шубникова—де Гааза»; ширина этих областей обязана как гистерезисным явлениям, так и неточностям воспроизведения результатов<sup>64</sup> на рисунке. 3 — положения полей осцилляций из<sup>63</sup>. Значки в верхнем углу — предыдущие наблюдения перехода в новую фазу калориметрическим методом, методом ЯМР и по пороговому полю (см. в<sup>69</sup>).



работы<sup>70</sup>: при очень сильных полях (10—20 Тл) и при достаточно высоких температурах ( $T > 4$  К) магнетосопротивление  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  обнаруживает классические осцилляции Шубникова — де Гааза, периодические по  $1/H$ , с частотой  $\sim 275$  Тл. Такие частоты отвечали бы площади замкнутых орбит, составляющие 3,4% площади зоны Бриллюэна в плоскости ( $a, b^*$ ).

На рис. 17 поля, отвечающие особенностям холловского сопротивления при различных температурах (показаны точками, данные<sup>69</sup>), сведены воедино в виде фазовой диаграммы, обозначающей линии переходов между различными «подфазами». (Прочие значки в области  $T \sim 1,5-1,7$  К,  $H \sim 60$  кЭ отвечают наблюдению границы перехода из металлической фазы в магнитную калориметрическими измерениями<sup>66, 67</sup>, методом ЯМР<sup>19</sup> и по пороговому полю.) Точки, отвечающие особенностям эффекта Холла при  $T = 0,08$ , взяты из<sup>70</sup>.

Выше сказано, что истолкование особенностей в холловских данных как серии фазовых переходов, постепенно уменьшающих число носителей, есть догадка. Она, однако, ставит вопрос об интерпретации наблюдаемых осцилляций в магнетосопротивлении (см. рис. 12): действительно ли это «осцилляции Шубникова — де Гааза», или соответствующие поля являются сигнатурой серии тех же гипотетических переходов? В последнем случае многие необычные черты температурной зависимости и формы сигнала, температурная зависимость самих частот осцилляций стали бы более понятными. На рис. 17 при  $T = 0,34$  К нанесены поля «осцилляций Шубникова — де Гааза», измеренные в<sup>63</sup> для  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , частично подтверждаю-

ние эту догадку. В <sup>64</sup> были измерены температурные зависимости полей «осцилляции» в том же соединении, причем наблюдался гистерезис (особенно заметный в больших полях) в зависимости от того, делаются измерения в возрастающем или убывающем поле. Наличие гистерезиса, как нам кажется, однозначно решает вопрос в пользу существования серии переходов в магнитном поле. Что касается согласия с данными <sup>63</sup>, <sup>69</sup>, <sup>70</sup>, то по неясной автору причине в <sup>64</sup> измерения проводились в геометрии, когда поле  $H$  составляло с осью  $c^*$  угол  $\theta \approx 33,5^\circ$ . После соответствующего пересчета (умножения значений полей из <sup>64</sup> на  $\cos \theta = 0,84$ ) эти результаты наложены на рис. 17 в виде заштрихованных полосок, что учитывает либо наличие гистерезиса, либо, при малости последнего, некоторую неточность нашего воспроизведения данных <sup>64</sup>. Совпадение, в основном, превосходное. (Пунктирная линия получена в <sup>64</sup> только при измерении в возрастающем поле.) В заключение заметим, что сейчас неясно, есть ли существенное различие между свойствами  $(\text{TMTSF})_2X$  с  $X = \text{ClO}_4$  и  $\text{PF}_6$ . Экспериментальный факт для  $\text{PF}_6$  состоит в том, что периодичность «осцилляций магнетосопротивления» по  $1/H$  выполняется значительно лучше, нежели в  $\text{ClO}_4$ . Отсюда делается вывод <sup>70</sup>, что показанные на рис. 12 осцилляции действительно характеризуют орбиты новой фазы, возникающей выше порогового поля. Мы отмечали трудность, связанную с тем, что это переход второго рода, и, следовательно, неясно, почему параметры новой фазы успевают установиться в интервале полей, отделяющих пороговое поле от поля ближайшей «осцилляции». Кроме того, в <sup>65</sup> отмечено, что в таком случае площади орбит не малы, а это довод в пользу «прямого» вектора наложения (вектора сверхструктуры)  $(2k_F, 0, 0)$ . Отличия в анионной структуре двух соединений, обсуждавшиеся выше, будучи малы сами по себе, также могли бы сказываться на рассматриваемых тонких явлениях.

## 8. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

Не будем пока обсуждать причины, почему в классе  $(\text{TMTSF})_2X$  при низких температурах реализуется именно антиферромагнитная фаза, а не более привычная структурная неустойчивость. Примем это как экспериментальный факт. С точки зрения фазовой диаграммы рис. 4 надо понять, во-первых, механизм, за счет которого спиновое упорядочение подавляется давлением (при  $H = 0$ ), и, во-вторых, почему после этого однородное магнитное поле вновь *восстанавливает* волну спиновой плотности. Эти явления происходят уже при столь низких температурах ( $T_{\text{ВСП}} \sim 10$  К и ниже), что следует искать какой-то достаточно общий микроскопический механизм <sup>72</sup>. Высокотемпературная предыстория, т. е. изначальная близость структуры этих соединений к одномерной, возможно, определяет выбор между структурной и магнитной неустойчивостями, но в последующих явлениях она, видимо, уже не столь важна. Оценки туннельных интегралов <sup>4</sup>, <sup>62</sup>, <sup>73</sup>, отличающиеся иногда в два-три раза, тем не менее дают  $t_b \sim 100\text{--}200$  К. Следовательно, коль скоро низкотемпературное состояние системы обнаруживает хорошее металлическое поведение, при самых низких температурах естественно принять обычную теорию ферми-жидкости и считать, что электронный спектр (3) есть спектр квазичастиц анизотропного металла, сформированный с учетом взаимодействий. Тенденцию к образованию ВСП (см. гл. 6) следует приписать либо выигрышу в электронной энергии за счет хорошей конгруэнтности при наложении двух открытых участков ферми-поверхности с  $Q = (\pi/a, \pi/b^*, \pi/c^*)$  <sup>54</sup>, либо рассматривать ВСП как следствие одномерного механизма ( $g_3 \neq 0$ ; см. гл. 2), который «выживает» до низких температур, несмотря на заметную величину туннельных интегралов в (3) <sup>23</sup>. В последнем случае могло бы реализоваться значение  $Q = (\pi/a, 0, 0)$ . Для определенности примем именно последний выбор, основываясь на тех предварительных указаниях в его пользу, о которых речь шла выше <sup>65</sup>, <sup>70</sup>.

Тенденция к образованию ВСП выражается сингулярностью обобщенной восприимчивости  $\chi(\mathbf{Q})$  — отклика электронной спиновой подсистемы на слабое «антиферромагнитное поле подрешеток»:

$$\langle \hat{\sigma}(\mathbf{Q}) \rangle = \chi(\mathbf{Q}) \hat{\mathbf{h}}(\mathbf{Q}), \quad (6)$$

где

$$\hat{\mathbf{h}}(\mathbf{Q}) = h_0 \hat{\sigma}^{(y)} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}). \quad (7)$$

(Ось  $z \parallel c^*$ , т. е. вдоль магнитного поля. Более сложные геликоидальные структуры возможны лишь в несоизмеримом случае.) Это обычный оверхаузеровский механизм: модуляция спина вызывается спариванием электрона с одним направлением спина, скажем, около правого  $(+k_F)$  участка ферми-поверхности, с дыркой вблизи  $-k_F$  для ветви спектра с противоположным спином. (При спаривании ветвей с одинаковыми проекциями спина в ВСП вектор «нестинга» меняется из-за дополнительной раздвижки поверхностей Ферми, отвечающих разным проекциям спина, за счет члена  $\mu_B(\hat{\sigma}H)$ .) Механизм «нестинга» дает существенный выигрыш в энергии электронов, если тенденция к спариванию велика для электронов (дырок) на всей поверхности Ферми, т. е. когда пара с импульсами  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{p} + \mathbf{Q}$  образует когерентное состояние, не зависящее от точки  $\mathbf{p}_\perp$ . Уравнения для волновых функций электронов справа  $(+k_F)$  и слева  $(-k_F)$  в квазиклассическом пределе имеют вид

$$\mp iv \left( \frac{d}{dx} \right) \tilde{\psi}_{p_\perp}^\pm + t_\perp(\mathbf{p}_\perp) \tilde{\psi}_{p_\perp}^\pm = (E - E_F) \tilde{\psi}_{p_\perp}^\pm, \quad (8)$$

где  $\tilde{\psi}_{p_\perp}(x)$  — медленная часть волновой функции (фактор  $\exp(\pm ik_F x)$  вынесен),  $t_\perp(\mathbf{p}_\perp)$  — поперечная дисперсия электронного спектра. Член с  $t_\perp(\mathbf{p}_\perp)$  в решении (8) для волновых функций пары электрон-дырка ( $\psi_{\text{дырки}} = \psi_{\text{электрона}}^*$ ) вносит растущий с  $x$  фазовый фактор

$$\exp \left[ \frac{i}{v} (t_\perp(\mathbf{p}_\perp) + t_\perp(\mathbf{p}_\perp + \mathbf{Q}_\perp)) x \right]. \quad (9)$$

В пределе полного «нестинга»,  $t_\perp(\mathbf{p}_\perp) + t_\perp(\mathbf{p}_\perp + \mathbf{Q}_\perp) = 0$ , обозначим соответствующую температуру неустойчивости  $T_{\text{ВСП}}^0$ . Когда это не так, фазовый фактор (9) нарушает когерентность состояния пары для разных  $\mathbf{p}_\perp$ . При  $\delta t_\perp = t_\perp(\mathbf{p}_\perp) + t_\perp(\mathbf{p}_\perp + \mathbf{Q}_\perp) \neq 0$  спаривание, однако, не разрушается сразу, пока  $\delta t_\perp$  еще достаточно мало:  $\delta t_\perp \ll T_{\text{ВСП}}^0$ . Увеличение  $\delta t_\perp$  приводит к падению температуры  $T_{\text{ВСП}}$  ( $T_{\text{ВСП}}$ ) и, в конечном счете, к восстановлению металлического состояния. Мы примем, что роль давления состоит в изменении  $\delta t_\perp$  <sup>74</sup>. Применительно к спектру (3) и вектору  $\mathbf{Q} = (2k_F, 0, 0)$  это означает, что  $t_b$  растет с давлением, достигая критического значения  $t_b^*$  при  $P = P_{\text{сг}}$  (см. рис. 4).

Пусть  $P > P_{\text{сг}}$ , и состояние при  $T = 0$  отвечает металлической фазе. Введем магнитное поле в (8) обычной заменой  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}$ . Учитывая геометрию ( $\mathbf{H} \parallel c^*$ ), выберем  $\mathbf{A} = (0, Hx, 0)$ . В (8) теперь имеем

$$\mp iv \left( \frac{d}{dx} \right) \tilde{\psi}_{p_\perp}^\pm + t_\perp \left( \mathbf{p}_b - \frac{e}{c} Hx, \mathbf{p}_c \right) \tilde{\psi}_{p_\perp}^\pm = (E - E_F) \tilde{\psi}_{p_\perp}^\pm.$$

Для волновой функции решение есть

$$\tilde{\psi}_{p_\perp}^\pm(x) = \exp \left[ \pm \frac{i}{v} (E - E_F) x \mp \frac{i}{v} \int dx' t_\perp \left( \mathbf{p}_b - \frac{e}{c} Hx', \mathbf{p}_c \right) \right].$$

Для двумерной (слоистой) структуры отсюда строго следует, что, в отличие от (9), фазовый фактор волновой функции пары в поле обязательно ограничен:

$$\exp \left\{ \frac{i}{v} \left[ \tilde{t} \left( \mathbf{p}_b - \frac{e}{c} Hx \right) + \tilde{t} \left( \mathbf{p}_b + \mathbf{Q} - \frac{e}{c} Hx \right) \right] \right\}. \quad (9')$$

Действительно,

$$\tilde{t}(x) = \int_0^x dx' t_{\perp} \left( \mathbf{p}_b - \frac{e}{c} H x' \right) \sim \frac{c}{eH} t_{\perp}$$

есть периодическая функция, что явствует из условия сохранения числа электронов в ячейке. Физически этот результат означает, что электрон и дырка с продольными импульсами  $\pm k_F$ , двигаясь с одинаковыми скоростями  $v$  вдоль оси  $x$ , уже не расходятся на бесконечность в поперечном направлении: в магнитном поле эффекты кристаллической решетки (периодичность  $t_{\perp}(\mathbf{p}_b)$ ) делают финитным поперечное движение частиц. (Эффект носит квазиклассический характер — траектории электронов открытые!) Магнитное поле как бы «одномеризует» движение электронов.

Итак, двумерная система всегда неустойчива к спариванию типа ВСП в сколь угодно слабых полях (при надлежащем знаке взаимодействий; о влиянии поля на волну зарядовой плотности будет сказано ниже). В солях  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  анизотропия вдоль оси  $c$  велика ( $t_c/t_b \sim 1/10 - 1/30$ ). При «прямом» векторе «нестинга» переход из фазы ВСП в металлическую достигается увеличением  $t_b > t_b^*$ . В двумерном случае последняя, однако, оказывалась бы неустойчивой при сколь угодно слабых полях, но, за счет конечного  $t_c$ , неустойчивость реализуется только выше некоторого порогового поля.

Описанный эффект заложен в поведении обобщенной восприимчивости металлической фазы  $\chi(\mathbf{Q})$  (при  $t_b > t_b^*$ ). Для вычисления используем стандартное выражение

$$\chi(\mathbf{Q}) = \chi_0(\mathbf{Q}) [1 - \lambda \chi_0(\mathbf{Q})]^{-1}, \quad (10)$$

где  $\chi_0(\mathbf{Q})$  — отклик невзаимодействующих электронов на поле (7), а  $\lambda$  — надлежащая константа взаимодействия (см., например, в <sup>53</sup>). Условие устойчивости металлической фазы требует положительности знаменателя в (10).

Уточнение этих идей невозможно без использования конкретного вида дисперсии,  $t_{\perp}(\mathbf{p}_{\perp})$ . Для соединений  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ , где на элементарную ячейку приходится только одна «нить», выражение (3) есть весьма правдоподобная форма спектра. Мы подчеркиваем эту оговорку, поскольку выбор спектра (3) приводит к некоторым результатам, присущим только этому специальному закону дисперсии (например, не для всякого закона дисперсии имеет место точное наложение ветвей при векторе сверхструктуры ( $2k_F, \pi/b^*, \pi/c^*$ )). Часть этих результатов имеет непосредственные экспериментальные следствия.

Взяв  $t_{\perp}(\mathbf{p}_{\perp})$  согласно (3), условию устойчивости металлической фазы удастся придать следующий вид <sup>72</sup>:

$$\xi^{-1} - \int_d^{\infty} J_0 \left( \frac{8ct_b}{veHb^*} \sin \frac{eHb^*x}{2c} \right) J_0 \left( \frac{4tcx}{v} \right) \cdot \frac{2\pi T \cos kx dx}{v \operatorname{sh}(2\pi T x/v)} \geq 0; \quad (11)$$

здесь  $\xi^{-1} = \lambda b^* c^* / 2\pi v$  — безразмерная константа взаимодействия,  $d$  — параметр логарифмического обрезания при малых  $x$ :  $\xi^{-1} = \ln(v/\pi T_{\text{ВСП}}^0 d)$ . Фактор  $\cos kx$  в (11) появился из-за того, что ниже мы будем рассматривать устойчивость металлической фазы по отношению к волновым векторам

$$\mathbf{Q} = (2k_F + k, 0, 0). \quad (12)$$

Особая роль магнитного поля видна из того, что первая из функций Бесселя в интеграле (11) не дает обрезания при больших  $x$ . Поэтому при  $t_c = 0$  ( $t_c \ll t_b$ , двумерная ситуация) интеграл по  $x$  логарифмически расходится не только при малых  $x$ , но и при  $x \rightarrow \infty$ , где за обрезание ответствен только температурный фактор. Используя известное выражение (теорема сложения функций Бесселя)

$$J_0(2\lambda \sin \varphi) = J_0^2(\lambda) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_n^2(\lambda) \cos 2n\varphi$$

и критерий устойчивости металлической фазы, получаемый из (11) при  $H \equiv 0$ , а также считая температуру малой, с логарифмической точностью найдем

$$\ln \frac{t_b}{t_b^*} = J_n^2(\lambda) \ln \left( \frac{\hbar v n}{2\pi T x_H} \right), \quad (13)$$

где

$$\lambda = \frac{4ct_b}{veHb^*}, \quad x_H = \frac{2c\hbar}{eHb^*}, \quad k = n \frac{eHb^*}{c} \quad (14)$$

(обрезание снизу при  $x_H/n$  справедливо, строго говоря, при достаточно больших  $n$ ). При  $t_c \neq 0$  обрезание в (11) со стороны больших  $x$  происходит также за счет второй функции Бесселя. Заменяя в (13)  $\hbar v/2\pi T$  на  $\hbar v/4t_c$ , получим соотношение, определяющее величину порогового поля при  $T = 0$ . При конечных температурах и  $t_c \neq 0$  условие (14) может исследоваться только численно, что пока не сделано. Однако приведенные выше результаты уже позволяют сделать некоторые выводы:

1) Величина  $\lambda$ , очевидно, велика. Соответственно малы коэффициенты  $J_n^2(\lambda)$  в (14). Эта малость может существенно компенсироваться малостью  $\ln(t_b/t_b^*)$ , означающей близость к границе перехода из металлической фазы в антиферромагнитную. Иначе говоря, роль магнитного поля возрастает вблизи  $P_{cr}$ .

2) В случае волны зарядовой плотности орбитальный эффект конкурирует со спиновым. Действительно, за счет последнего поверхности Ферми для электронов с противоположной ориентацией спинов имеют разные векторы наложения  $2k_F \pm 2\mu_B H/v$ . Выбор одного из них (в одномерном пределе!) означал бы, что в спаривании участвует лишь половина того числа электронов, которое ответственно за структурный переход при  $H = 0$ , т. е. температура перехода падает. (В 1D-модели при промежуточных полях образуется солитонная фаза <sup>75</sup>.) Предел больших полей ( $\lambda \rightarrow 0$ ), согласно (14), как раз и отвечает одномерной задаче. В этом пределе спаривание ВСП усиливается, тогда как волна зарядовой плотности постепенно разрушается. При конечном  $t_\perp$  надо сравнивать энергию  $\mu_B H$  с  $t_\perp$ , что опять дает безразмерный параметр порядка  $\lambda$ . Поэтому для ВЗП вблизи порога (по давлению) роль обоих механизмов действия магнитного поля противоположна. Их вклад зависит от конкретного выбора поперечной дисперсии  $t_\perp(\mathbf{p}_\perp)$ . Если последняя близка к виду (3), роль спинового механизма в умеренных полях невелика.

3) Уравнение (13) для определения  $T_{ВСП}$  (или порогового поля) спиновой фазы, индуцируемой магнитным полем, специфично именно для простейшего вида закона дисперсии (3) (при  $t_c \ll t_b$ ). Математической особенностью 2D-модели дисперсии (3) является ее вырожденный характер в отсутствие поля <sup>76</sup>. Следы этого вырождения видны в (13): при  $n \sim 1$  и  $\lambda \gg 1$  асимптотика

$$J_n^2(\lambda) \approx \frac{2}{\pi\lambda} \sin^2 \left( \lambda - \frac{\pi}{4} \right)$$

одинакова при всех  $k$  из (14) при  $k \ll 4t_b/v$ . Наибольшее значение при  $\lambda \gg 1$ , однако, имеет  $J_n(\lambda)$  с  $n \approx \lambda$ :

$$J_n(\lambda) \approx \frac{\sqrt{2}}{\Gamma(2/3) 3^{2/3} \lambda^{1/3}}.$$

Тем самым, уравнение (13) вблизи критической температуры (порогового поля) отбирает структуры ВСП с волновым вектором  $\mathbf{Q}$ , близким к  $(2k_F + 4t_b/v, 0, 0)$ . Точное значение волнового вектора (и температура перехода) осциллирует с магнитным полем ( $n$  есть целая часть  $\lambda$ ) с периодом

$$\Delta \frac{1}{H} = \frac{eb^*v}{4ct_b}. \quad (15)$$

«Площадь орбит», т. е. карманов, получающихся при наложении двух участков поверхности Ферми с вектором  $(2k_F + 4t_b/v, 0, 0)$ , есть (см. рис. 18)

$$S = \frac{8t_b\pi}{\hbar v b^*}. \quad (16)$$

Тогда (15) примет вид

$$\Delta \frac{1}{H} = \frac{2\pi e \hbar}{c S}. \quad (17)$$

Эти выражения находятся в соответствии с двумя экспериментальными результатами: большое число носителей ( $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) вблизи порогового поля при низких температурах, определяемое по эффекту Холла<sup>69, 70</sup>; большие частоты осцилляций магнетосопротивления при больших полях и высоких температурах, отвечающие  $S \approx 3,4\% S_{ZB}$ <sup>70</sup>. Взяв, как принято в литературе,  $v = t_a a / \sqrt{2\hbar}$  ( $t_a$  — туннельный интеграл вдоль цепочки), из (17)

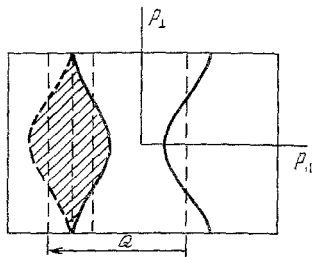


Рис. 18. Косинусоидальные кривые около штриховых линий при  $\pm k_F$  — форма поверхности Ферми согласно (3).

Вектор наложения  $Q = (2k_F + 4t_b/v, 0, 0)$ , предсказываемый теоретически<sup>72</sup>, отвечает образованию больших электронных (либо дырочных) карманов (заштриховано).

получим  $S = (2\sqrt{2}t_b/\pi t_a) S_{ZB}$ , что дает  $t_b/t_a \sim 1/27$ . Это неплохо, учитывая приближенный характер оценок анизотропии  $t_b, t_a$  по анизотропии проводимостей. Оценка из (17), однако, дала бы завышенные в два — три раза частоты «шубниковских осцилляций» (полей серии фазовых переходов) для  $\text{RFe}$ <sup>17</sup>. Можно предположить, что при низких температурах вектор наложения близок к  $(2k_F, \pi/b^*, \pi/c^*)$ . Предыдущие результаты легко обобщить и на такой случай, считая, что  $t_\perp(\mathbf{p}_\perp) = t_\perp^{(0)}(\mathbf{p}_\perp) + t'_\perp(\mathbf{p}_\perp)$ , где  $t_\perp^{(0)}(\mathbf{p}_\perp)$  по-прежнему есть (3), но выпадает из формул (9, 9') при этом выборе вектора  $Q$ , тогда как  $t'_\perp(\mathbf{p}_\perp)$  ответственно за нарушение условия идеального наложения обоих участков поверхностей Ферми. В<sup>65</sup> уже, однако, было показано, что  $t'_\perp(\mathbf{p}_\perp)$ , вероятно, слишком мало, чтобы объяснить получаемые «площади орбит». Наша точка зрения состоит в том, что вектор сверхструктуры вблизи температуры перехода не определяет основного состояния при *низких* температурах. Энергия последнего и его симметрия должны определяться в результате решения полной задачи, где энергетический спектр и структуру новых магнитных фаз надо искать в присутствии, вообще говоря, квантующего магнитного поля. Пока это не сделано, вопрос остается открытым.

Экспериментальных данных, устанавливающих температуру перехода из металлической в антиферромагнитную фазу в области  $T > 4\text{K}$ , пока нет. Метод ЯМР детектирует магнитный момент подрешеток новой фазы лишь при достаточно большой его величине. Поэтому осцилляции магнетосопротивления, наблюдавшиеся в<sup>70</sup> в больших полях и при высоких температурах (вплоть до 10 K), могут быть приписаны как осцилляциям волнового вектора фазы ВСП с полем, согласно (15), так и осцилляциям той же природы, но уже в механизме релаксации металлической фазы: электрон-электронное рассеяние, которое, вероятно, ответственно за механизм сопротивления при низких температурах, включает канал, отвечающий рассеянию на виртуальных «спиновых волнах» — парамагнонах. Выше температуры перехода этот механизм тем сильнее, чем меньше знаменатель в (10), т. е. флуктуации тем больше, чем ближе система к переходу в фазу ВСП, индуцируемой полем.



## 9. ПРОБЛЕМА ФЛУКТУАЦИЙ

Один из самых интересных вопросов, поднятых в связи с многочисленными нетривиальными свойствами новых материалов, — это вопрос о роли так называемых «сверхпроводящих флуктуаций» и, более широко, о степени важности одномерных эффектов. При высоких температурах поперечная дисперсия электронного спектра, конечно, не играет принципиальной роли, если  $2\pi T > 2t_b$ . Переходная область, тем самым, характеризуется шкалой  $T^* \sim t_b/\pi \sim 70\text{--}50$  К. Таким образом, вопрос состоит в том, успевают ли одномерные механизмы неустойчивостей, о которых шла речь в вводном разделе 3, навязать системе сравнимый с  $T^*$  энергетический масштаб. Французская группа в Орсэй отвечает на этот вопрос положительно<sup>4, 77-79</sup> и тем самым утверждает, что соединения  $(\text{FMTSF})_2\text{X}$  дают первый пример веществ, где механизм сверхпроводимости отличен от фононного механизма теории БКШ. Логика их рассуждений такова.

В обсуждаемых соединениях отсутствует пайерл-совская (структурная) неустойчивость. Теоретическим условием подавления последней за счет электрон-электронных взаимодействий (см. раздел 2) служит соотношение между константами взаимодействия  $2g_2 - g_1 < 0$  (с учетом процессов переброса  $g_1 > 2g_2 + |g_3|$ ). Если к тому же  $g_1 > 0$  (кулоновское отталкивание), то, согласно (2), происходит взаимная переэкранировка электрон-электронных взаимодействий, в результате которой

$$\tilde{g}_1 \approx 0, \quad \tilde{g}_2 = g_2 - \frac{1}{2} g_1 < 0, \quad (18)$$

т. е. эффективная амплитуда рассеяния назад мала, а рассеяние с малой передачей импульса (рассеяние вперед) имеет знак притяжения (несмотря на кулоновский характер всех взаимодействий!). Это притяжение проявляется в тенденции к куперовскому спариванию (причем последнее могло бы быть как синглетным, так и триплетным; другая возможность в 1D модели при достаточной величине  $g_3$  — образование соизмеримой волны спиновой плотности). Масштаб температур, когда применимы формулы (2, 18), есть  $T_{\text{MF}} \sim \sim E_{\text{Фехр}} (-1/g_1)$ .

При  $T < T_{\text{MF}}$  развивается «сверхпроводящая щель», но дальнего порядка нет, и «сверхпроводимость» существует в областях с размерами порядка длин корреляций. Трехмерные эффекты, в конце концов, устанавливают дальний порядок. Качественно подобные представления, конечно, непротиворечивы, если  $T_{\text{MF}} \gtrsim T^*$ . К сожалению, строгое теоретическое решение задачи невозможно. Теоретические работы (их обзор см. в<sup>4, 78</sup>) преследуют цель количественно описать эксперимент в феноменологической модели нелинейных флуктуаций, в которую желаемая цель — сверхпроводящая щель — заложена с самого начала. Достижимое при надлежащем выборе параметров согласие с экспериментом еще не есть доказательство, и мы ниже обсудим имеющуюся совокупность экспериментальных данных качественно, сопоставляя эту гипотезу как с самим экспериментом, так и с возможностью других альтернативных объяснений.

Несколько слов о трехмерной сверхпроводимости в этих соединениях. Она наблюдается при  $T_c \sim 1$  К (под давлением, как в  $\text{PF}_6$ , либо в  $\text{ClO}_4$  при  $P = 0$ ). Типичная фазовая диаграмма приведена на рис. 19. Сверхпроводящая фаза сейчас хорошо изучена и в целом может быть описана в рамках обычной микроскопической теории БКШ для анизотропного металла. Даже повышенная чувствительность  $T_c$  к дефектам может быть понята, если учесть, что дефекты в подобных соединениях, видимо, отвечают локализо-

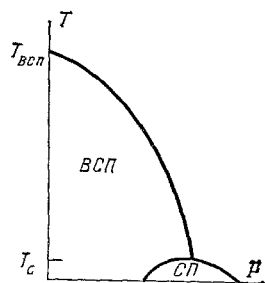


Рис. 19. Фазовая диаграмма  $(T, P)$  схематически показывает относительное поведение фазы ВСП и сверхпроводящей фазы с давлением.

ваным спинам и играют роль парамагнитных центров. (Обсуждение свойств сверхпроводящей фазы см. обзор Буздина и Булаевского.) Единственный настораживающий момент — быстрое падение  $T_c$  с давлением: учитывая соседство сверхпроводящей фазы с магнитной фазой ВСП, нельзя отбросить возможную роль спиновых флуктуаций — «парамагнонов».

Основная аргументация в пользу «флуктуационной сверхпроводимости» складывается из перечисления аномальных, точнее необычных, свойств этих соединений при более высокой температуре (выше  $T_c$ ) в металлической фазе. Эта совокупность фактов такова:

1. Огромная проводимость ( $\sigma$  до  $10^6$  Ом $^{-1}$  см $^{-1}$ ) при гелиевых температурах, причем вплоть до самых низких температур режим остаточного сопротивления не наблюдается. Если последнее можно приписать большому совершенству кристаллов, то рост проводимости осуществляется на фоне падения плотности состояний на уровне Ферми при понижении температуры (об этом ниже).

2. Большое положительное продольное магнетосопротивление  $\Delta\rho(H)/\rho_0 \sim 1$  в слабых полях ( $H \leq 20$  кЭ) при том, что поверхность Ферми — открытая. Магнетосопротивление, в свою очередь, зависит от температуры вплоть до самых низких температур.

3. В отсутствие примесей и коллективных эффектов преобладающим кинетическим механизмом при низких температурах являлись бы в этих соединениях процессы переброса, обязанные электрон-электронным столкновениям:  $\tau_{ee}^{-1} \propto T^2/t_b$ . Влияние слабого магнитного поля (поле меньше порогового поля  $H_0$ ) на скорость релаксации (магнетосопротивление и магнето-термо-э.д.с.<sup>62</sup>) трудно понять и в рамках предложенных выше явлений, объясняющих природу фаз ВСП при  $H > H_0$ .

4. Полуфеноменологическое правило Колера, согласно которому, если за магнетосопротивление и само сопротивление ответствен единый кинетический механизм,  $\Delta\rho(H)/\rho_0$  есть функция только от  $H/\rho_0$ . Оно нарушается (в  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ <sup>80, 81</sup>) при  $T \lesssim 30$  К.

5. При этих же температурах как для  $\text{ClO}_4$ , так и для  $\text{PF}_6$  (под давлением)<sup>82, 83</sup> существует аномалия в теплопроводности. С одной стороны, теплопроводность обязана, видимо, электронам, о чем свидетельствует выполнение закона Видемана — Франца при высоких температурах и отсутствие максимума в теплопроводности, связанного с «вымерзанием» фононных процессов переброса (как это было бы для решеточного вклада). Теплопроводность падает (проводимость растет) при  $T < 25$  К, но это падение может быть восстановлено магнитным полем. Считается, что этот факт доказывает электронную природу аномалии в теплопроводности. Вместе с тем, по-видимому, этот результат есть и первое указание на иную природу аномалии: при низких температурах магнитное поле, восстанавливающее величину коэффициента теплопроводности, неожиданно мало (2—3 кЭ) и чрезвычайно близко к значениям полей, при которых происходит явление переворота спинов в антиферромагнитной фазе ВСП при  $P = 0$ .

6. Теплоемкость  $\text{ClO}_4$  при низких температурах содержит два вклада, фононный и электронный<sup>66</sup>:

$$C(T) = \gamma T + \beta T^3.$$

Большое магнетосопротивление в сравнительно слабых полях и ряд других особенностей находятся в соответствии с сильной зависимостью коэффициента  $\gamma$  в электронном вкладе в теплоемкость от поля<sup>67</sup>. Само  $\gamma(H)$  увеличивается с ростом поля при заданной температуре.

Эффект сильный уже в полях  $H \lesssim 20$  кЭ, когда  $H < H_0$ . Величина  $\gamma(H)$  в привывных представлениях есть мера плотности состояний,  $\nu(E_F)$ , на уровне Ферми. Эти ценные результаты требуют поэтому обсудить заново, что же известно о структуре плотности состояний вблизи уровня Ферми.

## 10. СТРУКТУРА В ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ

Последняя в обычных сверхпроводниках изучается в туннельных контактах металл — диэлектрик — сверхпроводник. Сверхпроводимость и металлическое состояние в  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  при низких температурах существуют под давлением, в связи с чем в <sup>62</sup>, <sup>63</sup> в качестве туннельного барьера использовался барьер Шоттки на границе  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  и напыленной пленки полупроводника GaSb n-типа. (Эти результаты описаны в <sup>4</sup>.) На рис. 20 схематически изображена только основная идея подобных экспериментов: величина  $R_{\text{max}}$ , т. е. сопротивление барьера при малой разности потенциалов  $V$ , пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми. В сверхпроводнике последняя увеличивается с полем и с ростом температуры. Именно такое поведение наблюдалось в <sup>62</sup>, <sup>63</sup>, причем оценка масштаба температур, на которых  $R_{\text{max}}$  сильно меняется, составила около 10—15 К. Зависимость  $R_{\text{max}}$  от поля («разрушение сверхпроводимости полем») была прослежена до  $H \sim 30$  кЭ. Пик сопротивления (при  $V = 0$ ) имел бы место и в случае щели в спектре диэлектрического происхождения. Поэтому факт зависимости от магнитного поля носит принципиальный характер и интерпретируется как разрушение сверхпроводящей «псевдощели» магнитным полем. Сама «псевдощель»  $2\Delta$  определяется, как показано на рис. 20. В теории БКШ провал в плотности состояний при  $\varepsilon < \Delta$  сменяется корневой особенностью в последней при  $\varepsilon \geq \Delta$ , что и приводит к минимумам в сопротивлении при  $eV = \Delta$ . Определяемая таким образом «псевдощель» составила около 3—3,6 мэВ. Аналогичные результаты были получены в  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  <sup>85</sup>, <sup>86</sup>. Интересно, что те же туннельные измерения при самых низких температурах детектируют особенности вольт-амперной характеристики, обязанные обычной (трехмерной) низкотемпературной сверхпроводимости, причем величины сверхпроводящей щели и температуры перехода связаны между собой соотношением теории БКШ.

Оценивая значение только что описанных результатов, отметим, что они свидетельствуют в пользу структуры в плотности состояний с масштабом 3—4 мэВ («псевдощель»). Вывод о сверхпроводящей природе «псевдощели» снова основан на зависимости туннельных характеристик (более точно,  $R_{\text{max}}(H)$ ) от магнитного поля.

Классический метод наблюдения сверхпроводящей щели состоит в экспериментах по поглощению инфракрасного излучения: величина  $2\Delta$  составляет тот порог, выше которого возможно поглощение электромагнитного кванта  $\hbar\omega > 2\Delta$ . В экспериментах <sup>87</sup> порог был обнаружен (для  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ), и данные для «псевдощели» находятся в хорошем соответствии с результатами туннельных экспериментов. Более того, в <sup>87</sup> была констатирована зависимость поглощения от поля.

До сих пор перечисленные результаты относительно структуры плотности состояний воспроизводят основные свойства, которые обнаруживал бы сверхпроводник со щелью  $2\Delta$  около 30—50 К. Некоторые новые черты обнаружены в последних работах <sup>88</sup>, <sup>89</sup>, в которых более подробно изучаются как магнетопоглощение, так и коэффициент отражения поляризованного излучения. Тщательные измерения последнего в широком интервале частот с последующей обработкой по соотношениям Крамерса — Кронига позволяют восстановить частотную зависимость продольной проводимости  $\sigma(\omega)$ .

В <sup>88</sup> и <sup>89</sup> коэффициент отражения для  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  измерен вплоть до температур 2 К в области частот от 5 до 400  $\text{см}^{-1}$  и от 4 до 40  $\text{см}^{-1}$

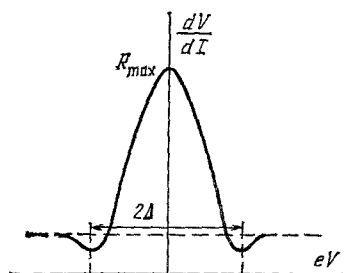


Рис. 20. Типичная кривая сопротивления туннельного контакта в зависимости от приложенной разности потенциалов  $V$ .

соответственно. Обработка данных по преобразованию Крамерса — Кропига требует сшивки с высокочастотными данными других авторов. (Результаты обеих работ совпадают.) Коэффициент отражения обнаруживает падение при двух частотах:  $\sim 7 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ . При тех же частотах наблюдаются особенности поглощения. Интерпретация первого пика в проводимости пока затруднительна, он чувствителен к слабому магнитному полю<sup>89</sup>. Второй пик,  $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ , следовало бы отождествить с величиной «псевдощели». Последний, однако, виден и при более высоких температурах (до 60 К), причем при повышении температуры положение пика практически скачком смещается со значения  $29 \text{ см}^{-1}$  до  $25 \text{ см}^{-1}$  при температурах, близких к температуре анионного упорядочения, 24 К. Соответствующая частота, видимо, как-то связана с энергией преодоления активационного барьера ориентационного перехода и отбирается у электронов проводимости в процессе взаимодействия их с анионами. Этот пик также чувствителен только к слабому магнитному полю: эффект магнитного поля насыщается при  $H \sim 2 \text{ кГс}$ . Эти цифры очень близки к значениям поля и температуры, характеризующих особенность поведения коэффициента теплопроводности. Во всяком случае, чувствуется, что оба явления связаны между собой, хотя ясное физическое объяснение отсутствует. Несомненно, однако, что эти результаты требуют пересмотра интерпретации работы<sup>87</sup>, где указанная частота отождествлялась с величиной сверхпроводящей «псевдощели». Сказанное относится, вероятно, и к туннельным данным<sup>86</sup>. Таким образом, по крайней мере для  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , неопровержимых свидетельств в пользу развитой сверхпроводящей «псевдощели» пока нет: наблюдаемые при этих частотах особенности проводимости скорее связаны с анионным упорядочением. Величины существенных магнитных полей указывают, вероятно, на какие-то взаимодействия типа магнитной анизотропии.

Измерения в<sup>90, 91</sup> проведены в широком частотном интервале, но отвечают более высоким температурам (выше 25 К). Для  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  частотная зависимость продольной проводимости (при 25 К) обнаруживает виртуальную щель при  $180 \text{ см}^{-1}$ . Эта «щель» заметно больше, чем та, что следует из результатов туннельных измерений<sup>84, 85</sup>, и наблюдается выше температуры упорядочения антиферромагнитной фазы. Вместе с тем, по-видимому, эту частоту пока нельзя идентифицировать с какой-либо фононной модой, возбуждаемой электронами проводимости<sup>91</sup>. В свете результатов для  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , где получаемая из туннельных данных частота «псевдощели» представляется связанной с переходом анионного упорядочения, уместно вспомнить то, что говорилось в разделе 5 относительно данных<sup>39, 40</sup> о несимметрии у октаэдрических анионов. Получаемые значения  $2\Delta$  как для  $\text{ClO}_4$ , так и для  $\text{PF}_6$  (под давлением) близки<sup>84, 85</sup> и, быть может, в случае  $\text{PF}_6$  также характеризуют аналогичную степень свободы, тем более, что аномалия в теплопроводности свойственна и последнему соединению.

#### 11. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НАБЛЮДАЕМОЙ СТРУКТУРЫ

Итак, по крайней мере для  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , «структура» в плотности состояний, вероятнее всего, не связана со сверхпроводящей «псевдощелью». При величине  $2\Delta \sim 3\text{--}4 \text{ мэВ}$  структура в инфракрасном спектре наблюдается до 60 К. Само положение частоты меняется лишь слегка, причем как раз при температуре анионного упорядочения. Объяснение этих особенностей пока отсутствует. Несомненно, они связаны с аномалиями поведения коэффициента теплопроводности в той же области температур. Что касается анионного упорядочения с вектором  $(0, \pi/b, 0)$ , то ему должна отвечать дополнительная структура в плотности состояний (вероятно, небольшая) за счет образования «щелей» на границе новой зоны. Остается ожидать соответствующих оптических измерений, которые позволили бы определить количественно вносимые при этом изменения в электронный спектр.

Вопрос о «псевдощели» с наименьшими основаниями можно ставить в связи с волной спиновой плотности, которая в 1D-модели появляется при  $g_z \neq 0$  (см. гл. 2). Более того, строгое решение одномерной модели Хаббарда в случае точно одного электрона на ячейку отвечает при  $T = 0$  основному состоянию со щелью антиферромагнитного типа<sup>92, 93</sup>. Для того чтобы это решение имело отношение к делу, щель  $\Delta$  должна быть порядка или больше  $T^*$ . Единственный факт, который может быть истолкован в этом смысле, — оптическая щель ( $\sim 180$  см<sup>-1</sup>) в PF<sub>6</sub> при  $T = 25$  К (выше  $T_{\text{ВСП}}$ )<sup>91</sup>. Степень свободы, связанная со сдвигом ВСП, отсутствует в соизмеримом случае, флуктуации величины «псевдощели» малы при низких температурах. Остается проблема согласования направления спинов подрешеток на соседних нитях. В модели гл. 2 эту роль (роль обмена между цепочками) выполняет поперечная дисперсия спектра электронов, обязанная поперечному перекрытию их волновых функций.

Выше неоднократно подчеркивалось, что из-за специфических свойств спектра (3) подобный механизм трехмерного упорядочения, вероятно, приводил бы к вектору «наложения» сверхструктуры,  $\mathbf{Q} = (\pi/a, \pi/b)$ , тогда как магнетотранспортные явления (см. гл. 7, 8) указывают в пользу вектора  $\mathbf{Q} = (\pi/a, 0)$  (либо промежуточного между ними<sup>65</sup>).

Есть, однако, еще одна возможность трехмерного упорядочения ВСП. Трехмерный переход в антиферромагнитную фазу и ее вектор структуры фиксируются<sup>12</sup> (даже при  $g_z, t_{\perp} = 0$ ), если мы предположим, что между электронами на разных цепочках действуют не только кулоновские, но и спиновые (обменные) силы. Происхождение последних мы не обсуждаем, это могут быть силы типа «косвенного обмена» и пр., обязанные более сложному, нежели в модели<sup>8, 9</sup>, строению проводящей системы контактов Se—Se<sup>94</sup>. По соображениям симметрии вероятно, чтобы  $\mathbf{Q}_{\perp}$  либо оказалось равным нулю, либо лежало на границе зоны. В последнем случае по-прежнему нельзя отличить этот механизм от эффектов наложения. Но если  $\mathbf{Q} = (\pi/a, 0)$ , то электронная дисперсия (3) заведомо *мешает* антиферромагнитному упорядочению, последнее наступает вопреки (4). Конечное  $t_b$  понижает  $T_{\text{ВСП}}$  (по сравнению с  $T_{\text{ВСП}}^0$  при  $t_b \equiv 0$ ). Если  $t_b > t_b^*$  — соответствующего критического значения ( $P > P_{\text{кр}}$ ), то стабилизируется металлическая фаза \*).

Пусть  $t_b \neq 0$ , но  $t_b < t_b^*$ . Обратим внимание на то, что «щель» (точнее, параметр порядка  $\Delta$ ) при низких температурах уже не связана с  $T_{\text{ВСП}}$  соотношением БКШ. Действительно, электронный спектр есть

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = 2t_b \cos pb^* + 2t_c \cos pc^* \pm \sqrt{\xi^2 + \Delta^2}. \quad (19)$$

Пока  $2(t_b + t_c) < \Delta$ , «карманы» отсутствуют, и  $\Delta$  при  $T = 0$  вообще не зависит от  $t_b$ <sup>74</sup>. В частности,  $T_{\text{ВСП}}$  может быть мала ( $T_{\text{ВСП}} \ll T_{\text{ВСП}}^0$ ), а  $\Delta(0)$  все еще велика (в простой модели гл. 8  $\Delta(0) \approx \frac{\pi}{\gamma} T_{\text{ВСП}}^0$ ). Из рис. 21 видно, что при низких температурах спектр (19) характеризуют две «щели»: непрямая, или активационная, щель  $2(\Delta - 2t_b)$  ответственна за число носителей при  $T \ll \Delta$ ; прямая щель  $2\Delta$  фигурирует в оптическом поглощении. Если

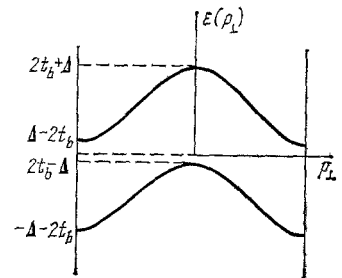


Рис. 21. Спектр (19) в зависимости от поперечного импульса.

Он характеризуется прямой оптической щелью  $2\Delta$  и непрямой (активационной) щелью  $2\Delta - 4t_b$ .

\*) Второй вектор структуры можно исключить, если предположить, что отвечающая ему константа взаимодействия имеет неподходящий для образования ВСП знак. Строгое определение вектора структуры требует решения уравнений так называемого «быстрого паркета»<sup>11, 12</sup>.

«карманы» слегка перекрываются, активационная щель вообще отсутствует. С повышением температуры параметр порядка быстро разрушается за счет температурного заселения и расширения «карманов». Как известно, в фазе ВСП в  $\text{PF}_6$  при  $T \rightarrow 0$  сохраняется полуметаллический характер проводимости<sup>52</sup>, тогда как в  $\text{AsF}_6$  активационная щель составляет около 25 К<sup>21</sup>. В обоих соединениях  $T_{\text{ВСП}}$  близки. Если предположить, что данные<sup>91</sup> характеризуют именно прямую щель в  $\text{PF}_6$ , то надо помнить, что они получены при  $T > T_{\text{ВСП}}$ . Неясно, можно ли говорить о развитой щели выше температуры трехмерного упорядочения.

Действительно, подобные вопросы, связанные с «псевдощелью», казалось бы, должны возникать в аналогичных случаях с диэлектрическим переходом пайерлсовского типа. В обзоре<sup>4</sup>, например, принята эта точка зрения. Нам, однако, кажется, что основные результаты всегда можно описать более простым способом. При структурном переходе в области высоких температур наблюдались диффузионные линии — одномерные «предшественники» трехмерной коновской аномалии. С понижением температуры они постепенно приобретали более трехмерный характер. Наконец трехмерный фазовый переход завершал превращение в новую фазу. Качественно все укладывалось в представление о роли трехмерных эффектов<sup>11</sup>, упомянутых в гл. 2. В довольно широкой области температур около  $T_p$  можно говорить о флуктуациях, но в том обычном смысле, что фазовый переход не слишком хорошо укладывается в рамки феноменологической теории Ландау. Особых оснований считать, что к моменту перехода структурный параметр, или амплитуда ВЗП, уже сформирован на каждой нити, а дальний порядок отсутствует из-за флуктуаций его фазы, — на наш взгляд, нет. Критическое рассеяние вблизи точки 3D-перехода не давало большого вклада в сопротивление. Те особенности, которые иногда приписывались флуктуационному вкладу от моды Фрелиха (см. <sup>4</sup>), можно объяснить и за счет других явлений, например эффекта фононного увлечения<sup>95, 96</sup>. Мы ожидаем, что в случае ВСП ситуация похожа: правда, здесь отсутствует такой удобный инструмент контроля за развитием неустойчивости, как рентгеновские структурные исследования, но нет и прямых указаний на хаббардовскую щель<sup>9, 92, 93</sup>. Результаты<sup>91</sup>, вероятно, объяснимы в терминах взаимодействия электронов проводимости с решеткой (анионы). Сопротивление вблизи  $T_{\text{ВСП}}$  не обнаруживает режима сильных критических флуктуаций<sup>1</sup>. Вероятно, моделью с механизмом Оверхаузера (см. гл. 8) можно качественно пользоваться во всем температурном диапазоне  $T \sim T_{\text{ВСП}}$ . Количественные результаты этот механизм способен дать при низких температурах, где поведение электронов входит в рамки теории ферми-жидкости.

Масштаб температур и степень приложимости этих представлений определяется флуктуациями, или, более определенно, спиновыми флуктуациями. Говоря о последних, мы имеем в виду явления, аналогичные флуктуациям и явлениям типа «парапроводимости» в теории сверхпроводимости<sup>97</sup>. Малость их вклада в теории БКШ обеспечивалась малостью отношения  $T_c/E_F$ . В случае квазиодномерных проводников (имея в виду флуктуации, связанные с переходом ВСП) соответствующий параметр либо есть  $T_{\text{ВСП}}/t_{\perp}$ , либо определяется дисперсией констант взаимодействия и мал только в меру слабости последних<sup>11</sup>. Иначе говоря, взаимодействие электронов со спиновым каналом — «парамагнетизм» — не мало (при указанном выше механизме образования антиферромагнитной фазы) и могло бы играть нетривиальную роль, прежде всего для явления сверхпроводимости.

В гл. 9 была перечислена аргументация группы Орсэй в пользу нетривиального механизма сверхпроводимости в соединениях  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ . Результаты гл. 10 и соображения настоящего раздела, как нам кажется, говорят против концепции сформировавшейся сверхпроводящей псевдощели. Однако указания группы Орсэй на такие факты, как заметное магнитосопротивление и зависимость электронного вклада в теплоемкость от поля в магнитных

полях много ниже порогового, быстрое падение температуры сверхпроводящего перехода от давления (по мере удаления от фазы ВСП) и, возможно, особая чувствительность к дефектам\*), следует принять со всей серьезностью. Эти особенности трудно объяснить без привлечения сверхпроводящих флуктуационных явлений типа «парапроводимости», причем последние, в свою очередь, вероятно, обязаны парамагнетонному механизму. В какой мере здесь можно говорить о триплетной сверхпроводимости (т. е. об аналогии с А- и В-фазами в  $^3\text{He}$ ), пока остается в области догадок.

## 12. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перечислим в заключение физические явления и проблемы, возникшие в результате исследований соединений  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ :

1. Фазовые переходы в магнитном поле в состояние ВСП (см. рис. 4). Объяснение, предложенное в гл. 8, вероятно, в основном правильно.

2. Флуктуационная сверхпроводимость. Только что высказанные соображения указывают на важную роль парамагнетонного механизма и связь сверхпроводимости и антиферромагнетизма в этих соединениях.

3. Открыт новый тип структурных переходов — анионное упорядочение в этих соединениях. Механизм, управляющий этими переходами, пока остается неясным. Для низкотемпературных переходов электроны проводимости, вероятно, играют роль в энергетике упорядочения. В свою очередь, переходы упорядочения определяют низкотемпературные свойства электронной подсистемы.

4. Несмотря на широкий спектр изначальных свойств соединений с различными анионами, небольшие внешние воздействия переводят их в состояние, в котором свойства всех соединений выглядят практически одинаково и могут быть описаны фазовой диаграммой рис. 4. Это утверждение подлежит более всесторонней экспериментальной проверке.

5. Свойства самой антиферромагнитной фазы, механизм ее возникновения недостаточно изучены.

Соображения, высказанные в нашем обзоре, нуждаются в экспериментальной проверке. Ключевым для понимания этого механизма, по нашему мнению, является вопрос о векторе спиновой сверхструктуры.

Институт теоретической физики  
им. Л. Д. Ландау АН СССР,  
Черноголовка (Московская обл.)

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Bechgaard K., Jacobsen C. S., Mortensen K., Pedersen H. J., Thorup N. — *Sol. State Comm.*, 1980, v. 33, p. 1119.
2. Jerome D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K. — *J. de Phys. Lett.*, 1980, t. 41, p. L-49.
3. Little W. A. — *Phys. Rev. Ser. A*, 1964, v. 134, p. 1416.
4. Jerome D., Schulz H. J. — *Adv. Phys.*, 1982, v. 31, p. 299.
5. Colloque Intern. CNRS Phys. et Chim. Metaux Synthetiques et Organiques. — *J. de Phys. Coll.* Nr. 3, 1983.
6. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. — М.: ИЛ, 1956.
7. Overhauser A. W. — *Phys. Rev. Lett.*, 1960, v. 4, p. 507.
8. Бычков Ю. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. — *Письма ЖЭТФ*, 1965, т. 2, с. 147; *ЖЭТФ*, 1966, т. 50, с. 738.
9. Дзялошинский И. Е., Ларкин А. И. — *ЖЭТФ*, 1971, т. 61, с. 791.
10. Soloum J. — *Adv. Phys.*, 1979, v. 28, p. 201.
11. Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. — *ЖЭТФ*, 1974, т. 67, с. 397.
12. Горьков Л. П. — *Письма ЖЭТФ*, 1981, т. 34, с. 602.
13. Bechgaard K., Carneiro K., Olsen M., Rasmussen F. B. — *Phys. Rev. Lett.*, 1981, v. 46, p. 852.

\*) Отсутствие режима остаточного сопротивления можно приписать большой чистоте материалов. Этот режим появляется в «Q»-состоянии  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .

14. Brusetti R., Garoche P., Bechgaard K. — J. de Phys., 1983, CN3, p. 1051.
15. Kwak J. F., Schirber J. E., Greene R. L., Engler E. M. — Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 1296.
16. Kwak J. F., Schirber J. E., Greene R. L., Engler E. M. — Molec. Cryst. — Liq. Cryst., 1982, v. 79, p. 111.
17. Kwak J. F. — J. de Phys., 1983, CN3, p. 839.
18. Garoche P., Brusetti R., Jerome D., Bechgaard K. — J. de Phys. Lett., 1982, t. 43, p. L-445.
19. Takahashi T., Jerome D., Bechgaard K. — Ibid., p. L-565.
20. Takahashi T., Jerome D., Bechgaard K. — J. de Phys., 1983, CN3, p. 805.
21. Brusetti R., Ribault M., Jerome D., Bechgaard K. — Ibid., 1982, t. 43, p. 801.
22. Jacobsen C. S., Mortensen K., Thorup N., Tanner D. B., Weger M., Bechgaard K. — Chem. Scripta, 1981, v. 17, p. 103.
23. Barisic S., Brazovskii S. — In: Recent Developments in Condensed Matter Physics/Ed. J. T. Devreese. — N.Y.: Plenum Press, 1981, v. 1, p. 327.
24. Jacobsen C. S., Tanner D. B., Bechgaard K. — Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 1142.
25. Jacobsen C. S., Tanner D. B., Bechgaard K. — J. de Phys., 1983, CN3, p. 859.
26. Parkin S. S. P., Jerome D., Bechgaard K. — Molec. Cryst. — Liq. Cryst., 1982, v. 79, p. 213.
27. Moret R., Pouget J. P., Comes R., Bechgaard K. — J. de Phys., 1983, CN3, p. 957.
28. Mortensen K., Jacobsen C. S., Lindegaard-Andersen A., Bechgaard K. — Ibid., p. 963.
29. Pouget J. P., Moret R., Comes R., Bechgaard K., Fabre J. M., Giral L. — Molec. Cryst. — Liq. Cryst., 1982, v. 79, p. 129.
30. Bruinsma R., Emery V. J. — J. de Phys., 1983, CN3, p. 1115.
31. Delhaes P., Coulon C., Amiell J., Flandrois S., Torreilles E., Fabre J. M., Giral L. — Molec. Cryst. — Liq. Cryst., 1979, v. 50, p. 43.
32. Coulon C., Delhaes P., Flandrois S., Lagnier R., Bonjour E., Fabre J. M. — J. de Phys., 1982, t. 43, p. 1059.
33. Parkin S. S. P., Mayerle J. J., Engler E. M. — Ibid., 1983, CN3, p. 1105.
34. Tomic S., Jerome D., Monod P., Bechgaard K. — J. de Phys. Lett., 1982, t. 43, p. L-839.
35. Pouget J. P., Shirane G., Bechgaard K., Fabre J. M. — Phys. Rev. Ser. B, 1983, v. 27, p. 5203.
36. Takahashi T., Jerome D., Bechgaard K. — J. de Phys. Lett., 1982, t. 43, p. L-573, L-839.
37. Tomic S., Jerome D., Bechgaard K. — J. Phys. Ser. C, 1984, v. 17, p. L11.
38. Lacro R. C., Chaikin P. M., Wudl F., Aharon-Shalom E. — J. de Phys., 1983, CN3, p. 767.
39. Williams J. M., Beno M. A., Sullivan J. C., Banovetz L. M., Braam J. M., Blackman G. S., Carlson C. D., Greer D. L., Loesing D. M., Carneiro K. — Ibid., p. 941.
40. Puget J. P. — Chem. Scripta, 1981, v. 17, p. 85.
41. Walsh W. M., Wudl F., Thomas G. A., Nalewajek D., Hauser J. J., Lee P. A., Poehler T. — Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, p. 829.
42. Pedersen H. J., Scott J. C., Bechgaard K. — Sol. State Comm., 1980, v. 35, p. 207.
43. Scott J. C., Pedersen H. J., Bechgaard K. — Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, p. 2125.
44. Mortensen K., Tomkiewicz Y., Bechgaard K. — Phys. Rev. Ser. B, 1982, v. 25, p. 3319.
45. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. — М.: Наука, 1967.
46. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. Б. Статистическая физика. Ч. 2. — М.: Наука, 1978.
47. Torrance J. B., Pedersen H. J., Bechgaard K. — Phys. Rev. Lett., 1982, v. 49, p. 881.
48. Walsh W. M., Wudl F., Aharon-Shalom E., Rupp L. W., Vandenberg J. M., Andres K., Torrance J. B. — Ibid., p. 885.
49. Parkin S. S. P., Scott J. C., Torrance J. B., Engler E. M. — Phys. Rev. Ser. B, 1982, v. 26, p. 6319.
50. Scott J. C., Pedersen H. J., Bechgaard K. — Ibid., 1981, v. 24, p. 475.
51. Andrieux A., Jerome D., Bechgaard K. — J. de Phys. Lett., 1981, t. 42, p. L-871.



52. Jacobsen C. S., Mortensen K., Weger M., Bechgaard K. — *Sol. State Comm.*, 1981, v. 38, p. 423.
53. Horovitz B., Gutfreund H., Weger M. — *Molec. Cryst. — Liq. Cryst.*, 1982, v. 79, p. 591.
54. Horovitz B., Gutfreund H., Weger M. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1975, v. 12, p. 3174.
55. Келдыш Л. В., Копяев Ю. В. — *ФТТ*, 1964, т. 6, с. 2791.
56. Takahashi T., Creuzet F., Jerome D., Fabre J. M. — *J. de Phys.*, 1983, CN3, p. 1095.
57. Schulz H. J., Jerome D. — *Ibid.*, 1981, t. 42, p. 991.
58. Jerome D. — *Molec. Cryst. — Liq. Cryst.*, 1982, v. 79, p. 155.
59. Andrieux A., Duroure C., Jerome D., Bechgaard K. — *J. de Phys. Lett.*, 1979, t. 40, p. L-381.
60. Schulz H. J., Jerome D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K. — *J. de Phys.*, 1981, t. 42, p. 991.
61. Chaikin P. M., Choi M. Y., Haen P., Engler E. M., Greene R. L. — *Molec. Cryst. — Liq. Cryst.*, 1982, v. 79, p. 435.
62. Chaikin P. M., Choi M. Y., Greene R. L. — *J. de Phys.*, 1983, CH3, p. 783.
63. Brusetti R., Bechgaard K., Lonzarich G. G., Friend R. H. — *Ibid.*, p. 1055.
64. Kajimura K., Tokumoto H., Tokumoto M., Murata K., Ukachi T., Anzai H., Ishiguro T., Saito G. — *Ibid.*, p. 1059.
65. Kwak J. F. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1983, v. 28, p. 3277.
66. Garoche P., Brusetti R., Jerome D., Bechgaard K. — *J. Phys. Lett.*, 1982, t. 43, p. L-147.
67. Brusetti R., Garoche P., Bechgaard K. — *J. Phys. Ser. C*, 1983, v. 16, p. 3535.
68. Avezedo L. J., Schierber J. E., Greene R. L., Engler E. M. — *Physica. Ser. B*, 1981, v. 108, p. 1183.
69. Ribault M., Jerome D., Tuchendler J., Weyl C., Bechgaard K. — *J. de Phys. Lett.*, 1983, t. 44, p. L-953.
70. Chaikin P. M., Choi M. Y., Kwak J. F., Brooks J. S., Martin K. P., Naughton M. J., Engler E. M., Greene R. L. — *Phys. Rev. Lett.*, 1983, v. 51, p. 2333.
71. Klitzing K., Dorda G., Pepper M. — *Ibid.*, 1980, v. 45, p. 494.
72. Gor'kov L. P., Lebed' A. G. — *J. de Phys. Lett.*, 1984, t. 45, p. 433.
73. Jerome D. — *J. de Phys.*, 1983, CN3, p. 775.
74. Горьков Л. П., Мнацаканов Т. Т. — *ЖЭТФ*, 1972, т. 63, с. 684.
75. Бразовский С. А., Дзялошинский И. Е., Кирова Н. Н. — *ЖЭТФ*, 1981, т. 81, с. 2279.
76. Бразовский С. А., Горьков Л. П., Лебедь А. Г. — *ЖЭТФ*, 1982, т. 83, с. 1198.
77. Schulz H. J., Bourbonnais C. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1983, v. 27, p. 5856.
78. Schulz H. J. — *J. de Phys.*, 1983, CN3, p. 903.
79. Bourbonnais C., Caron L. G. — *Ibid.*, p. 911.
80. Forro L., Biljakovic K., Cooper J. R., Bechgaard K. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1984, v. 29, p. 2839.
81. Choi M. Y., Chaikin P. M., Greene R. L. — *J. de Phys.*, 1983, CN3, p. 1067.
82. Djurek D., Preseter M., Jerome D., Bechgaard K. — *J. Phys. Ser. C*, 1982, v. 15, p. L-669.
83. Djurek D., Jerome D., Bechgaard K. — *Ibid.*, 1984, v. 17, p. 4179.
84. More C., Roger G., Sorbier J. P., Jerome D., Ribault M., Bechgaard K. — *J. de Phys. Lett.*, 1981, t. 42, p. L-313.
85. Fournel A., More C., Roger G., Sorbier J. P., Delrieu J. M., Jerome D., Ribault M., Bechgaard K. — *Ibid.*, p. L-445.
86. Fournel A., More C., Roger G., et al. — *J. de Phys.*, 1983, CN3, p. 879.
87. Ng H. K., Timusk T., Delrieu J. M., Jerome D., Bechgaard K., Fabre J. M. — *J. de Phys. Lett.*, 1982, t. 43, p. L-513.
88. Ng H. K., Timusk T., Bechgaard K. — *J. de Phys.*, 1983, CN3, p. 867.
89. Challener W. A., Richards P. L., Greene R. L. — *Ibid.*, p. 873.
90. Jacobsen C. S., Tanner D. B., Bechgaard K. — *Ibid.*, p. 859.
91. Jacobsen C. S., Tanner D. B., Bechgaard K. — *Phys. Rev. Ser. B*, 1983, v. 28, p. 7019.
92. Lieb E. H., Wu F. Y. — *Phys. Rev. Lett.*, 1968, v. 20, p. 1445.
93. Овчинников А. А. — *ЖЭТФ*, 1969, т. 57, с. 2137.
94. Grant P. M. — *J. de Phys.*, 1983, CN3, p. 847.
95. Weger M., Gutfreund H. — *Comm. Sol. State Phys.*, 1978, v. 8, p. 135.
96. Горьков Л. П., Долгов Е. Н., Лебедь А. Г. — *ЖЭТФ*, 1982, т. 82, с. 613.
97. Асламазов Л. Г., Ларкин А. И. — *ФТТ*, 1968, т. 10, с. 1104.

