

17. LJETNA ŠKOLA MLADIH FIZIČARA, Jelsa, 17. - 23. lipnja 2001.

Organski vodiči i supervodiči

Bojana Hamzić

Institut za fiziku, Zagreb

Naziv organski spojevi se tradicionalno odnosi na spojeve koji sadrže ugljik kemijski vezan sa mnoštvom drugih elemenata, kao što su dušik, vodik, kisik, selen, sumpor itd., pri čemu se izgrađuju vrlo kompleksne strukture. Iako se originalno riječ organski odnosila na spojeve dobivene od biljaka ili životinja, razvoj sintetičke organske kemije omogućio je sintezu ogromnog broja novih spojeva koji nisu nikad bili povezani sa živim organizmima. Spajanjem lanaca ili prstena ugljikovih atoma kemičari su sintetizirali više od dva milijuna organskih spojeva koji služe kao sintetičke gume, izolacioni materijali, ljepila, farmaceutski proizvodi itd. Većina organskih spojeva su izolatori, odnosno materijali koji ne vode električnu struju. Promjenom njihovog sastava, kao i strukture nastali su i materijali koji pokazuju poluvodička, metalna pa i supravodljiva svojstva. Takvi materijali se nazivaju sintetički metali, a među njima razlikujemo organske vodiče i supervodiče, vodljive polimere, C₆₀ fullerene i ugljikove nanocijevčice.

Organski vodiči i supervodiči postali su vrlo važno područje unutar moderne fizike kondenzirane materije. Interes za njihovu sintezu i proučavanje potakao je još 1964. godine W.A.Little, koji je teoretski predvidio mogućnost postojanja supervodljivosti na visokoj temperaturi za posebno uređen organski linearni lanac. Supervodljivost je svojstvo materijala da provodi struju bez otpora (a time i bez gubitaka energije) i u to doba bila je ograničena na vrlo niske temperature. Svaki nagovještaj mogućnosti da se supervodljivost postigne na višim temperaturama, što bi olakšalo njenu veliku tehnološku primjenu, veliki je izazov za znanstvenike. Interes za organske vodiče naglo je porastao 1973. godine, kada je sintetiziran prvi organski vodič TTF-TCNQ koji je pokazivao relativno visoku vodljivost metalnog tipa od sobne temperature do 54 K, gdje dolazi do metal-izolator prijelaza. Različitim kombinacijama organskih molekula sintetiziran je čitav niz novih spojeva koji su svi pokazivali metalna svojstva na sobnoj temperaturi, ali i prijelaz iz metalnog stanja u stanje poluvodiča ili izolatora na temperaturama ispod 200 K, što je bitna karakteristika organskih vodiča. Istraživanja organskih vodiča rezultirala su dubljim razumijevanjem njihovih fizikalnih svojstava i konačno je 1981. godine sintetiziran prvi organski supervodič (TMTSF)₂PF₆ čija je temperatura supervodljivog prijelaza bila na samo 1,2 K i uz upotrebu vanjskog tlaka od 8 Kbara, koji je bio potreban da se ukloni metal-poluvodič prijelaz. Od tog vremena do danas sintetizirano je više od 400 novih organskih vodiča, od kojih je preko 50 supravodljivo; neki od njih i pri normalnom atmosferskom tlaku, no temperature supervodljivog prijelaza nisu prešle 12,6 K (ili 45 K kod fulerena).

Potruga za supervodljivošću u organskim materijalima, otvorila je, međutim, jedno novo i bogato područje istraživanja. Jedno od najvažnijih svojstava organskih vodiča je njihova anizotropija,

odnosno svojstvo da je njihova vodljivost različita u različitim kristalografskim smjerovima. Pokazalo se da je čitav niz njihovih neočekivanih i novih fizikalnih svojstava usko povezan uz anizotropiju u vodljivosti. Najčešće postoji jedan smjer duž kojeg je vodljivost visoka (poprimajući iznos nekoliko redova veličina manju od vodljivosti u metalu) dok je u druga dva okomita smjera vodljivost manja i do 10^5 puta. Zbog takve jake anizotropije organske vodiče često zovemo nisko-dimenzionalni sustavi ili kvazi-jednodimenzionalni vodiči.

Mi ćemo se поближе upoznati sa porodicom Bechgaardovih soli, organskih vodiča i supervodiča koji spadaju u grupu možda najzanimljivijih spojeva ikada sintetiziranih. Radi se o spoju $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ gdje je TMTSF velika organska planarna molekula (TMTSF= tetrametiltetraselenafulvalen), a X je oznaka za anorganski anion ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{ReO}_4 \dots$ itd.). Promjenom aniona u spoju $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ dobiva se drugi spoj posve iste kristalografske strukture (kažemo da su svi spojevi iz te porodice izostrukturni) ali različitim fizikalnim svojstvima. Ovisno o sastavu, temperaturi, primijenjenom vanjskom tlaku ili magnetskom polju ovi materijali posjeduju gotovo sva osnovna stanja poznata u fizici kondenzirane materije : od izolatora, antiferomagneta, poluvodiča, metala do supervodiča. Isto tako u njima su otkriveni novi fenomeni vezani uz nisku dimenzionalnost kao što su raznovrsni fazni prijelazi (npr. fazni prijelaz iz metalnog u stanje poluvodiča ili izolatora), valovi gustoće naboja (sinusoidalna modulacija gustoće naboja duž smjera lanca), valovi gustoće spina (smjer elektronskih spinova duž lanca alternira između smjera prema gore i prema dolje), nelinearna vodljivost (električna vodljivost u istosmjernom električnom polju raste iznad određene vrijednosti polja i ne slijedi više Ohmov zakon), prijelazi u stanje vala gustoće spina inducirani magnetskim poljem, oscilacije vodljivosti u magnetskom polju, neobične kutne ovisnosti otpora u magnetskom polju, kvantni Hall efekt itd. Ono što je posebno zanimljivo je da u samo jednom uzorku monokristala Bechgaardovog spoja možemo promatrati većinu nabrojenih fizikalnih svojstava ako mijenjamo temperaturu, vanjski tlak ili magnetsko polje, tako da promjenom vanjskih parametara možemo u istom odabranom uzorku postići čak i različita svojstva koja inače unosimo u spoj promjenom aniona. Otkrića novih fizikalnih svojstava utjecala su na veliku suradnju između teorijske i eksperimentalne fizike, pa su istraživanja organskih vodiča nastavljena istim intenzitetom i nakon otkrića visokotemperaturnih anorganskih supervodiča, gdje su temperature supervodljivog prijelaza i do 130K. Činjenica da se mnoštvo elektronskih i strukturnih svojstava organskih vodiča može kontrolirati pri kemijskoj sintezi spojeva obećava razvoj novih i zanimljivih materijala u budućnosti. Razumijevanje mehanizma vodljivosti u organskim vodičima i supervodičima prva je stepenica u upoznavanju njihovih svojstava.

Električna svojstva materijala određena su njegovom elektronskom strukturom. Raspodjela elektrona u atomu opisana je sustavom orbitala od kojih svaka ima karakterističan oblik i veličinu. U izoliranom atomu svaki elektron se nalazi u određenoj orbitali koja ima dobro definiranu energiju. U krutom tijelu neke (više) orbitale atoma se prekrivaju s ekvivalentnim orbitalama susjednih atoma u svim smjerovima kako bi formirale molekularne orbitale slične onima izoliranih atoma: na taj način N atomskih orbitala koje se prekrivaju dati će N molekularnih orbitala. U krutom tijelu N je vrlo velik,

tipično 10^{22} na 1 cm^3 volumena. Tako velik broj molekularnih orbitala raspoređenih zajedno u danom području energija formira gotovo kontinuiranu vrpcu energija. U metalnom atomu, nasuprot npr. atomima inertnih plinova, valentne orbitale (u njima se nalaze valentni elektroni koji su relativno slabo vezani za atomsku jezgru) nisu potpuno popunjene elektronima. Kao rezultat dobiva se energetska vrpca od N molekularnih orbitala, koja također nije potpuno popunjena; tj. sve molekularne orbitale iznad određenog eneretskog nivoa bit će prazne. Energetski razmak između najviše popunjene i najniže nepopunjene energetske vrpce nazivamo energetski procjep. Najniža nepopunjena energetska vrpca naziva se vodljiva vrpca, a najviša popunjena vrpca je valentna vrpca. Vodljivost metala posljedica je djelomične popunjenosti vodljive ili valentne vrpce ili činjenice da je energetski procjep gotovo jednak nuli. U djelomično popunjenoj vrpci elektroni iz najvišeg popunjenog eneretskog nivoa mogu lako prijeći (kažemo da su delokalizirani), npr. djelovanjem vrlo slabog električnog polja, u nezauzeti energetski nivo koji je neznatno viši u energiji, te tako sudjeluju u vodljivosti. Dakle, u djelomično popunjenoj elektronskoj vrpci nepopunjeni nivoi su raspoloživi za vodljivost. Vodljivost metala je ograničena raspršenjem elektrona, odnosno sudarima elektrona na njihovu putu. Na visokim temperaturama glavni uzrok raspršenju elektrona je interakcija vodljivih elektrona sa vibracijama rešetke (fononi). Vibracije rešetke su to više što je i temperatura viša. Snižavanjem temperature vibracije rešetke postaju slabije, pa je za metalnu vodljivost karakteristično da raste sa snižavanjem temperature. Na niskim temperaturama vibracije rešetke postaju zanemarive, ali vodljivost metala ograničava raspršenje vodljivih elektrona na nečistoćama ili defektima rešetke, koji su prisutni u svakom materijalu, i metalna vodljivost poprima neku maksimalnu konstantnu vrijednost (njena recipročna vrijednost je tzv. rezidualni otpor, koji je u realnom materijalu uvijek različit od nule).

Za razliku od metala, poluvodiči i izolatori imaju energetske vrpce koje su ili potpuno popunjene (valentna vrpca) ili potpuno prazne (vodljiva vrpca), a odijeljene su energetskim procjepom, koji je kod poluvodiča puno manji nego kod izolatora. Vodljivost je u poluvodiču moguća kada je elektron pobuđen, bilo toplinom ili svjetlošću, te preskoči s najvišeg popunjenog nivoa valentne vrpce u najniže prazno stanje vodljive vrpce. Uslijed termičkog pobuđenja elektrona, koncentracija nosioca naboja raste s temperaturom i kao rezultat vodljivost poluvodiča opada sa snižavanjem temperature (što je suprotno od ponašanja metala). Kod izolatora je energetski procjep toliko velik da je gotovo nemoguće kreirati nosioce naboja termičkim pobuđenjima. Ovakva elektronska struktura metala, poluvodiča i izolatora odražava se u iznosima vodljivosti: na sobnoj temperaturi vodljivost vrlo dobrog vodiča bakra je $10^6 (\Omega \text{cm})^{-1}$, vodljivost poluvodiča silicija $10^{-4} (\Omega \text{cm})^{-1}$, a izolatora dijamanta $10^{-16} (\Omega \text{cm})^{-1}$.

Anizotropija u vodljivosti organskih vodiča direktna je posljedica njihove kristalne strukture. Organski vodiči se sastoje od mnoštva paralelnih lanaca ili kolona molekula. Lance grade velike planarne organske molekule (npr. TMTSF kod Bechgaardovih soli) koje se slažu jedna iznad druge. Ove molekule su karakteristične po tzv. elektronskim π orbitalama (koje su usmjerene okomito na molekulu) i po tome što lako otpuštaju (donori) ili prihvataju (akceptori) elektrone. Slaganjem u lanac jedne iznad druge omogućeno je značajno prekrivanje njihovih molekularnih orbitala duž smjera lanca

i slabo prekrivanje u druga dva okomita smjera. Kombinacijom planarnih organskih molekula s anorganskim anionima, npr. PF_6 , koji služi kao akceptor elektrona (koji se u kristalnoj strukturi također slaže u odvojeni lanac koji ne sudjeluje u vodljivosti) dobiva se djelomično popunjena vodljiva vrpca duž TMTSF lanca, koja je preduvjet za metalni tip vodljivosti. Prostorna anizotropija u prekrivanju molekularnih orbitala reflektira se u značajnoj anizotropiji u elektronskim svojstvima. Tipični omjeri vodljivosti (u $(\Omega\text{cm})^{-1}$), na sobnoj temperaturi, za Bechgaardove soli su $\sigma_a:\sigma_b:\sigma_c=1000:10:0.01$, gdje je a smjer duž lanca molekula, dok su b i c druga dva međusobno okomita smjera, koji su okomiti i na smjer a. Iako su vrijednosti vodljivosti znatno manje od one npr. bakra, čemu je uzrok mnogo manja gustoća nosioca naboja, rezultati transportnih, termičkih i optičkih mjerenja pokazuju da se radi o svojstvima metalnog karaktera. U slučaju transportnih svojstava to znači da vodljivost raste sa snižavanjem temperature. Većina $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ spojeva pokazuje metalno ponašanje pri atmosferskom tlaku do temperature metal-poluvodič ili izolator prijelaza, koji se ovisno o anionu koji gradi spoj može pojaviti na temperaturama od 10 do 200 K, ispod kojeg dolazi do naglog pada vodljivosti (što je karakteristično za poluvodiče i izolatore). Primjenom vanjskog tlaka od 8-10 Kbara metal-poluvodič prijelaz isčezava, pa vodljivost i dalje raste pokazujući metalno ponašanje, te na 1.2 K poprima vrijednosti za tri reda veličine veću od one na sobnoj temperaturi. Ispod 1.2 K dolazi do naglog porasta vodljivosti, odnosno prijelaza u supervodljivo stanje. Daljnjim povećanjem vanjskog tlaka temperatura supervodljivog prijelaza se počinje snižavati dok konačno posve ne izostane. Primjena vanjskog tlaka na uzorke utječe na promjenu međulančanih udaljenosti (a time i na jačinu i prirodu interakcija koje uzrokuju pojavu faznog prijelaza), odnosno kažemo da time povećavamo dimenzionalnost spoja.

Promjene aniona u spoju pokazuju velike promjene u osnovnom stanju. Tako postoje i iznimke pa npr. spoj sa ClO_4 anionom pokazuje metalno ponašanje do 1.2 K, a tada i prijelaz u supervodljivo stanje i pri atmosferskom tlaku. U spoju sa NO_3 anionom dolazi do metal-poluvodič prijelaza na 10 K koji primjenom vanjskog tlaka nestaje, ali ne dolazi do prijelaza u supervodljivo stanje, već se metalno ponašanje zadržava do najnižih temperatura.

Jednom kad je spoj u supervodljivom stanju dovoljno je primijeniti vanjsko magnetsko polje od 0.05-0.1 T u smjeru c okomitom na ab kristalografsku ravninu, pa da spoj prijeđe iz supervodljivog u metalno stanje. Poznato je da dovoljno jako magnetsko polje (nazivamo ga kritično polje) razara supervodljivost svakog supervodiča (npr. za živu koja pokazuje supervodljivost ispod 4.2 K kritično polje je oko 0.03T na 2K). Kritično polje (H_c) je kod organskih vodiča anizotropno kao i sva ostala svojstva (H_c je najveće u a smjeru i doseže vrijednosti iznad 2.5 T). No, daljnim porastom magnetskog polja postižu se posve nova fizikalna svojstva: dolazi do pojave čitavog niza faznih prijelaza (vide se kao nagli porasti otpora) iz jednog u drugo polumetalno stanje, tzv. stanje vala gustoće spina inducirano magnetskim poljem. Ovdje je važno napomenuti da u fizici kondenzirane materije nije bio poznat niti jedan materijal koji pokazuje ovakvu vrstu prijelaza iz metalnog (vodljivog) nemagnetskog stanja u polumetalno (slabo vodljivo stanje karakterizirano sa malim brojem nosioca naboja)

magnetsko stanje. S ovim prijelazima povezana je i pojava kvantnog Hall efekta, odnosno pojava niza “stepenica” u ovisnosti Hallovog otpora o magnetskom polju, koja je inače tipično linearna. Kada se na neki materijal primijeni magnetsko polje okomito na smjer struje kroz njega, u smjeru okomitom na polje i struju javlja se Hallov napon proporcionalan Hallovom otporu. Kod kvantnog Hall efekta “stepenice” u otporu (tj. konstantne vrijednosti Hallovog otpora) imaju dobro definirane vrijednosti, koje su iste za sve materijale i koje su funkcija broja elektrona. Međutim, kvantni Hall efekt je pojava vezana uz dvodimenzionalni elektronski sustav na niskim temperaturama i u jakim magnetskim poljima. Organski supervodiči su prvi trodimenzionalni kristali kod kojih je opažena ova fizikalna pojava. Sva nabrojena fizikalna svojstva organskih vodiča najprije su ustanovljena eksperimentalno, a tada je razvijen čitav niz teoretskih modela koji su više ili manje uspješno dali opis fizikalnog ponašanja. Tako je npr. ustanovljeno da magnetsko polje utječe na kvazi-jednodimenzionalni sistem suprotno od tlaka, odnosno da povećanje magnetskog polja uzrokuje smanjenje dimenzionalnosti.

Od pojave prvog organskog vodiča prošlo je skoro 30 godina, ali i dalje postoji čitav niz pitanja koja su ostala nerazjašnjena. U metalnom stanju to su velike i anizotropne promjene vodljivosti pod utjecajem magnetskog polja, pojave različitih faznih prijelaza (koji su usko vezani uz prisutne elektron-elektron ili elektro-fonon interakcije karakteristične za niskodimenzionalne sisteme), utjecaj defekata na vodljivost itd. Jedno od najvažnijih pitanja je svakako vrlo uska granica između supravodljivog stanja i poluvodičkog magnetskog stanja na niskim temperaturama. Napomenimo, konačno, da još uvijek nije posve razjašnjena priroda supravodljivog stanja u organskim materijalima, koja se svakako razlikuje od uobičajenih supervodiča. Bolje razumijevanje navedenih svojstava može pomoći fizičarima i kemičarima kod sinteze novih sistema sa višim temperaturama supervodljivog prijelaza.

Mnoštvo, još uvijek nerazjašnjenih pitanja otvara mogućnost daljnim istraživanjima kako organskih vodiča i supervodiča, tako i ostalih sustava reducirane dimenzionalnosti, a dobiveni odgovori na njih možda i širu tehnološku primjenu u budućnosti.