

准一维有机导体和有机超导体

朱道本 (中国科学院化学研究所)

有机化合物一般是绝缘体, 室温电导率比典型的金属要小 15—20 数量级. 要使分子晶体赋有导电性, 必须设法使分子间距减小, 让电子云有一定程度的交叠. 这种尝试三十年前已引起科学家的兴趣. 1973 年发现了具有金属导电性能的准一维导体四硫富瓦烯与四氰基对二亚甲基苯醌 (TTF · TCNQ) 电荷转移复合物^[1,2]. 从此开创了一个新研究领域——一维有机导体(或称为低维导体). 1980 年 D. Jerome 等又宣布, 在 12 kbar 压力和 0.9K 低温下 (TMTSF)₂ · PF₆ (结构见图 7) 具有超导现象^[3], 第一次发现了有机超导体. 这可说是一个十分重要科学成就. 从七十年代以来, 有机导体所取得的一系列令人鼓舞的成绩已得到了科技界的高度重视.

一、准一维有机导体

1. 什么叫准一维有机导体

分子晶体良好的导电性来自于共轭平面分子的有序堆砌和 π 电子云有较好的交叠. 由于 π 电子云的方向性, 分子晶体的电导又具有各向异性, 沿着电子云重叠方向的电导比垂直于该方向的电导差 10^5 倍, 人们称它为准一维有机导体.

准一维导体必须具备以下几个条件:

(1) 它应由平行的分子柱子(平面共轭分子有序堆砌而成)或原子的柱子所组成;

(2) 分子或原子必须处于混合价态或在费密能级处有能带相互的交叠;

(3) 在一维导体中, $l_{\parallel} \gg l_{\perp}$, $l_{\parallel} \geq d_{\parallel}$ 和 $l_{\perp} \ll d_{\perp}$. l_{\parallel} 和 l_{\perp} 分别为平行或垂直于导电柱子的电子平均自由程, d_{\parallel} 是沿着柱子的原子或

分子间距离, d_{\perp} 是两导电柱子之间的距离. 平面的混合价过渡金属化合物如 $K_2[Pt(CN)_4] \times Br_{0.30} \cdot 3H_2O$ 和有机的 TCNQ 电荷转移复合物均满足以上条件. 几年来, 物理学家和化学家围绕着 TTF · TCNQ 体系进行了广泛深入的研究, 加深了人们对有机导体的理解, 并又促进了它的发展.

2. TTF · TCNQ 电荷转移复合物

TTF · TCNQ 的分子晶体是由导电的 TTF 柱子和导电的 TCNQ 柱子所组成, 见图 1^[4]. TTF 柱子分子间的间距只有 3.47 Å, TCNQ 柱中分子间距只有 3.17 Å. 电子从 TTF 转移到 TCNQ 是不完全的, 根据光电子能谱和 X 射线衍射分析结果, 仅有 0.5—0.6 电子转移, 它有利于载流子在柱内的迁移. TTF · TCNQ 不仅具有很高室温电导率, 沿着晶格 b 轴的室温电导率大约 $500 (\Omega \cdot cm)^{-1}$, 而且有很强的各向异性, 室温的 $\sigma_{\parallel}/\sigma_a$ 约 500, $\sigma_{\parallel}/\sigma_c^*$ 约 160 (\parallel 指晶格的 b 轴, a 轴垂直于 b 轴, c^* 方向是与 a 轴和 b 轴均垂直的方向).

TTF · TCNQ 的 σ_{\parallel} 温度依赖性如图 2 所示^[1,2,5], 在 58K 有一个很窄的比电导峰, $\sigma_{58K}/\sigma_{300K}$ 可达到 100 以上. 随着温度进一步降低,

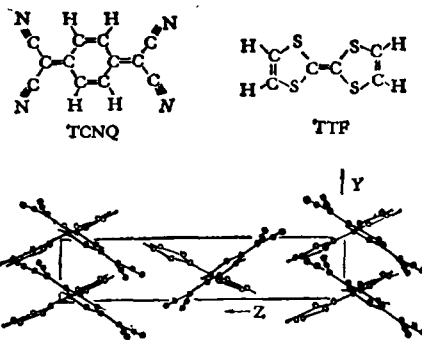


图 1^[4]

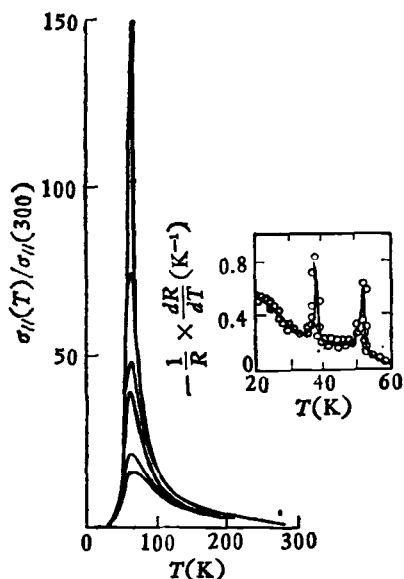


图2 TTF·TCNQ 电导率温度依赖性^[1,2,3]

金属态向半导体态转变。到53—54K时，电导率更急剧下降，变成了绝缘体，此转变是由Peierls失稳性引起的。中子和X射线衍射可直接观察Peierls失稳性。

为了把TTF·TCNQ的金属态稳定到更低的温度，Orsay实验室研究人员曾根据加压能使无机材料的金属态稳定到更低温度的论点，研究TTF·TCNQ在加压状态下的电导情况，发现压力不仅没有压抑 T_p （相变温度），反而使 T_p 有所提高。这种效应对TSF·TCNQ（TSF为TTF中四个硫由四个硒所取代）更明显^[6]。但是，HMTSF·TCNQ的情况则截然不同，在2.5 kbar以上的压力和十分低的温度（20mK）时仍保持着金属性，电阻随着温度下

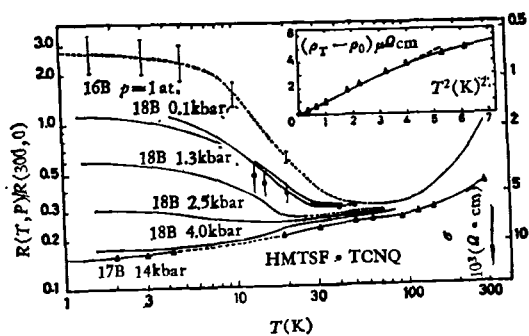


图3^[7]

降而进一步下降(如图3,图中16B, 18B等为样品编号)^[7]。

其次，TTF·TCNQ的霍尔迁移率相当小，室温时 $\mu \approx 2cm^2/Vs$ ，就是在58K，迁移率也不曾超过 $300cm^2/Vs$ 。而TMTSF·TCNQ在液氮温度和加压下的迁移率却猛增到 $40000cm^2/Vs$ 左右。载流子浓度可通过测量霍尔系数 R_H 来确定，经简单模型处理后， $R_H \approx 1/nec$ 。HMTSF·TCNQ霍尔系数的测定：电流是沿着高电导即晶体生长方向，磁场沿着低电导的轴向，沿着中等电导轴向测出霍尔电压($V_H = R_H BI/d$)，它与温度依赖性见图4。但有人认为，材料各向异性会造成测量的误差，曾改用微波技术^[8]。如果进一步测定电阻率 ρ 和磁致电阻率 $\Delta\rho$ ，并利用以下关系式：

$$\rho^{-1} = ne(\mu_h + \mu_e);$$

$$R_H = (1/nec)(\mu_h - \mu_e)/(\mu_h + \mu_e);$$

$$\Delta\rho/\rho H = \mu_h \mu_e / c^2,$$

其中 μ_h, μ_e 分别为空穴和电子迁移率，可估算出低温和加压情况下的 $n = 1.2 \cdot 10^{18}$ 载流子/ $cm^3 \approx 1/2000$ 载流子/每分子， $\mu_h = 12000cm^2/Vs$ ， $\mu_e = 40000cm^2/Vs$ 。如此大的迁移率，是因弛豫时间 τ 非常长，还是因有效质量 m^* 很小($\mu = e\tau/m^*$)？这点可通过对磁化率的研究来识别。小的有效质量会导致很强的Landau-Peierls抗磁性， $\chi_p = (-e^2 K F) / 12\tau^2 c^2 h^2 m^*$ ，

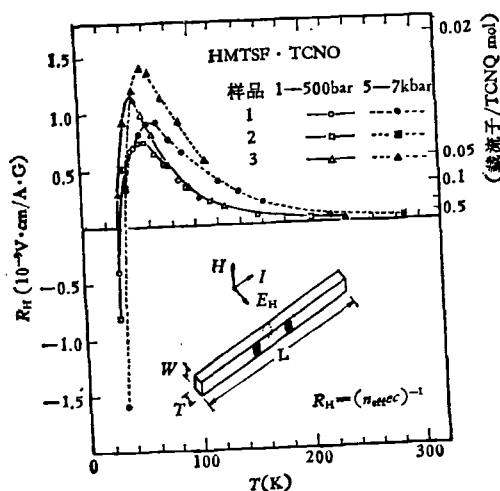


图4^[7]

这样的抗磁性已由实验所观察到。

一维有机导体的电性能对晶体中缺陷特别敏感。C. R. Chiang 等曾用高速粒子轰击晶体方法引入和控制晶格缺陷，并对电性能与辐照损伤的关系进行了研究^[9]。发现，TTF·TCNQ 的室温电导对浓度为 20—100ppm 的缺陷已极其敏感，电导峰随着缺陷浓度增加而减小，而电导峰的温度 (T_m) 随着辐照强度而升高。

还值得注意，TTF·TCNQ 类有机导体的介电常数一般都很大，例如 TTF·TCNQ 的室温介电常数为 2000—3000，TSF·TCNQ 介电常数为 6000。它们的热导率近似服从 Wiedemann Frantz 定律。在半导体区域呈现非线性型的 $I-V$ 特性。

二、一维有机导体的几个理论模型

根据导电性，有机分子晶体可划分为三种类型：第一类，室温电导率在 10^{-6} — 10 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹。当温度降低时，电导率随着下降。如 TCNQ 铯盐；第二类，室温电导率约为 100 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹。当温度降低时，电导率略为增加，达到一个较宽的峰值后，随着温度进一步降低，电导急剧下降，如 N-甲基吩嗪盐 (NMP) 的 TCNQ 盐^[10]；第三类，以 TTF·TCNQ 为代表，室温电导率约为 500 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹。当温度下降时，电导率稳定上升，出现一个很尖锐的电导峰。

为了理解以上有机导体的特殊电性能，曾出现过不少理论模型。如对第二类材料，曾有两个模型，解释高温金属态到低温半导体态相变的现象。Mott-Hubbard 模型认为，处于同一位置的任意两个电子之间会产生静电排斥，如果这种排斥能量大于电子在其中运动的能带宽度，那么能级将分裂成为两个部分，在两部分之间出现能隙，下半部分被电子填满，而上半部分是空的，呈半导体能带结构。在高于某个阈值温度时，电子热运动克服电子间排斥力，使分成两半部分的能带又重新合并在一起。曾用该理论解释过 NMP·TCNQ 的相变。1953 年伯明翰大学的 R. E. Peierls 提出了任何一维导体都

容易受到一种失稳性的影响的观点。因为晶格周期性畸变，使电子占据的最高能级和没有电子占据的最低能级之间出现了能隙，从而导体转变为半导体。我们知道畸变造成晶体应变，会增加其能量，所以 Peierls 相变只有电子在能量减小到足以补偿晶格应变能的增加时才会出现。一维有机导体在低温时具备了这样条件。

Bardeen 用 Fröhlich 模型解释 TTF·TCNQ 的电性能，他认为，晶格周期性畸变时，链在一个区域被压缩，而在另一个区域被拉伸，当然这样畸变不利于正常的能带型电导，但有利于另一个导电机理。导电电子在晶格畸变时能立即相应，它们倾向于在正电荷较大区域内集中，使电荷密度发生变化，称为电荷密度波 (CDW)。一旦在一个链上的电子以这种方式聚集起来，并在相位被锁定之前，导电电子可在外加电场下以一个群体形式被行波所携走。此时，晶格的分子只是围绕其平衡位置作周期振动，而电子则沿着链方向向前运动，即所谓电荷密度波电导。在低温时，相邻电荷密度波之间的静电相互作用会增强，导致密度波在晶体内固定下来。同样，波也能被钉扎于晶格缺陷和其它的不规则处，因此有机导体的电导率对样品质量极其敏感。电荷密度波被钉扎能解释在 58K 以下 TTF·TCNQ 电导率突然下降的现象。

目前，用 Epstein 提出的模型理解三种不同类型的导电行为颇受注意。在该模型中， $\sigma =$

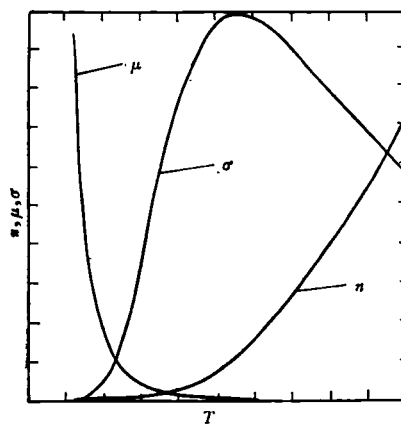


图 5^[11]

$ne\mu$,而载流子浓度 n 和迁移率 μ 随着材料的性质和温度的不同而异. 在温度高于 70K 发现所有三类有机导体电导率均可定义为 $ne\mu$ 的乘积. 能隙 Δ 的减小或温度的任何增加都会使载流子的浓度指数地上升, $n \propto \exp(\Delta/T)$. 迁移率 $\mu \approx \mu_0 T^{-\alpha}$, α 取决于材料性质和质量, 温度任何增加都会使迁移率减小, 这是因为电子被晶格热振动所散射, 迁移率受限制之故. σ , n 和 μ 的温度依赖关系见图 5^[11].

近年来, 对有机导体的导电机理虽已有不少研究, 但至今仍无完整成熟的理论, 尤其是如何去设计新的有机导体, 则更有待进一步探索.

三、有机超导体

1911 年荷兰物理学家 Kamerlingh-Onnes 在研究超低温下物质的性质时发现, 汞在 4.15K 或 4.12K 以下电阻突然下降到零, 即汞金属进入超导态, 该温度被认为超导临界温度. 但超导现象一直到 1957 年才由 John, Bardeen, L. N. Cooper 和 J. R. Schreffer 在量子力学基础上提出的微观理论(即所谓 BCS 模型)所解释. BCS 模型认为, 导电电子通过电子-声子相互作用, 克服电子之间库仑排斥, 相互吸引偶合成所谓库柏电子对. 这种电子对不易被晶格所散射. 当电流流过时, 沿着电流方向, 电子的集体动量增加, 所有电子对的动量是彼此相同的, 所以不存在电阻.

材料处于超导时没有电阻, 在科学技术上有重大应用价值. 探索新的高温超导体成为其应用发展的关键问题. 1964 年 Little 首先提出易极化的 π 电子云与沿着有机链上迁移的导电电子相互作用将会导致两个导电电子相吸引, 成为偶合电子对. 这种所谓激子机理所产生的电子对比 BCS 理论中的电子对结合得更牢固, 更有利超导态的稳定, 以致有可能在高温时就能实现超导. Little 激子超导的分子模型, 虽经过十多年努力, 但至今仍没实现.

一维有机导体的发现和发展, 为实现有机超导带来了希望. TTF · TCNQ 在 58K 时出现

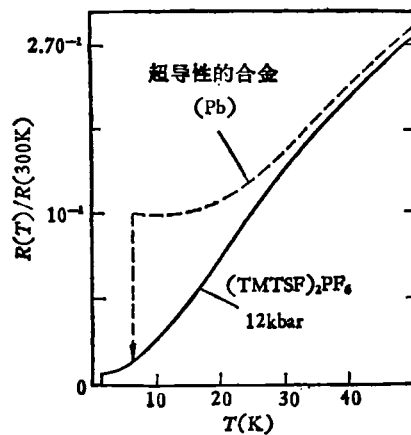


图 6^[13]

一个尖锐的电导峰, 曾一度被认为超导先兆现象. Orsay 物理实验室自 1973 年开始采用高压技术, 设法让金属态稳定下来. 到 1979 年 12 月 D. Jerome 等第一次观察到合成有机导体 $(TMTSF)_2PF_6$ 在 12 kbar 压力和 1K 温度以下呈现出超导主要的特性: 在 1K 以下, 电阻很快降到零. 当加弱磁场于超导体时, 磁通量不能穿入体内(即迈斯纳效应). 当加强磁场时, 零电阻态和迈斯纳态抑制了. 从而第一次证明了超导现象确实也存在于由有机分子所组成的合成导体中. 尤其是, $(TMTSF)_2 \cdot PF_6$ 的超导涨落(即电子对形成的瞬态现象)出现在 40K 附近, 远比临界温度高, 电阻一直明显下降^[12]. 而一般无机超导的先兆效应都出现在临界温度附

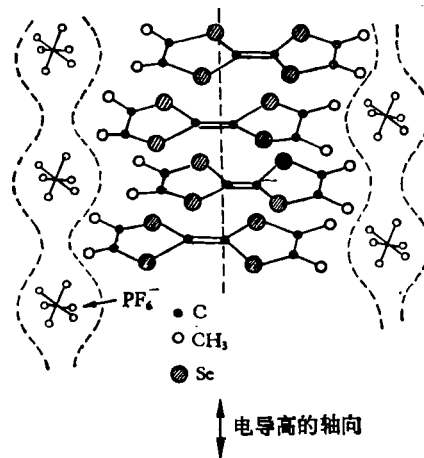


图 7^[12]

近,电阻在下降到零之前没有明显变化(图6)。目前还不能确定上述有机超导体的电子对是属于BCS型的还是Little型的。此外,(TMTSF)_xPF₆的晶体结构与一般有机导体不同(见图7)。TMTSF分子以锯齿形堆砌成导电柱,在每对分子间留出了一定空位置给阴离子柱子(图7)^[43]。这样的特殊结构与超导性究竟有什么内在联系还待进一步探讨。诚然,室温有机超导目前只是一种希望中的材料。因此,在温和(非极端)条件下或较高临界温度下实现超导是今后有机化学家和固体物理学家努力的目标。

四、有机导体应用的前景

有机导体为材料科学增添了崭新内容,关于它的应用的种种设想已有了广泛讨论和一定研究,归纳起来,有以下几个方面:

1. 高分子金属

众所周知高分子合成材料具有质量轻和易加工等特性。它又有象金属一样的导电性,能否部分地代替金属材料,一直是材料科学家所感兴趣的问题。近几年来,象聚硫氮(SN)_x,聚吡咯^[43]和用卤素,AsF₅或Na掺杂的聚乙烯^[44]等具有高电导的高分子材料(电导率 $>10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)已有较大发展。

2. 金属性有机薄膜

从材料应用的角度来看,将材料加工成膜是一项十分重要的技术环节。目前已尝试用溶液法、光化学法、电化学法和低温真空镀膜技术来制备金属性有机薄膜。IBM公司报道了将TTF和四氯化碳体系通过光化学过程得到了供印刷技术用的金属性电导的影像,分辨率超过20对线/mm^[45]。Flygare等人还设想把一维导体各向异性的光学性能和电性能结合起来,制成对偏振光敏感的热电元件。

3. 电极材料

具有金属性的有机分子固体可作为电极材料,如聚硫氮(SN)_x电极可用于液体电介质。喹啉TCNQ等复盐已用作电介电容器的固体电介质,这种电容器的低温和高频性能比较好。

又如,聚乙烯吡啶与碘的复合物已用于锂-碘电池的阳极,电池的电压为2.8V,能量密度 $120 \text{ W} \cdot \text{hr}/\text{kg}$ ^[46],用于放到体内的心脏起搏器的电源。

4. 热电现象

无机半导体材料(BiSb)₂Te₃, Bi(Te, Se)₃的热电灵敏度十分有限($<10^{-3} \text{ K}^{-1}$),并且存在着质量大和价格昂贵的问题。有人设想从有机导体中找到新的途径,但要实现这一目标,必须克服尚存在的两个缺点:(1)比较小的Seebeck系数(与热电材料品质因素有关),如TTF·TCNQ的Seebeck系数约为 $20-60 \mu\text{V}/\text{K}$, (2)不能形成较理想的p-n结。但最近,后一个缺点已经克服。聚乙烯经掺杂后,可形成一个理想p-n结^[47],如(CHN_n)_x/[CH(As·F)_n]_x。由于该p-n结具有适合于太阳光谱的能隙(1.6eV),故有人认为把它作为太阳能电池是有希望的。

5. 非线性迁移现象

TTF·TCNQ, TSeF·TCNQ, TTF·I₂和(TTF)_nI_n等一维有机导体在几个V/cm的外加电场下,在半导体范围内呈现很强的非欧姆现象^[48]。Cohen和Heeger曾用CDW(电荷密度波)讨论了产生这种现象的机制^[49]。近几年来已经开始研究把有机材料作为新的非线性的电子元件,例如利用一些有机薄膜在外电场作用下,在高导电态和低导电态之间出现可逆双稳态的开关效应^[50]制作开关元件和记忆元件。

6. 相变

通过合成不同有机合金(即化学结构相似的两种电子给体或电子受体与受体或给体形成三元体系电荷转移复合物)能成功地调节相变温度 T_c ^[51],若利用 T_c 处的电导突然变化的特性,用于温度开关方面也是很有希望的。

本文曾得到钱人元先生的指导,谨致谢意。

参 考 文 献

[1] J. Ferraris et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973),

- 948.
- [2] L. B. Coleman et al., *Solid state Comm.*, **12** (1973), 1125.
- [3] D. Jerome et al., *J. Physique Lett.*, **3** (1980), L 95.
- [4] A. J. Heeger. Chemistry and Physics of One-dimensional metals, Ed. J. Keller. Plenum press, (1977), 89.
- [5] S. Etamad, *Phys. Rev. B*, **13** (1976), 2254.
- [6] R. H. Friend et al., *J. Phys. C*, **11** (1978), 272.
- [7] M. Weger, *Europhysics News*, **9** (1978), 7.
- [8] N. P. Ong et al., *Physical Review B*, **15** (1977), 1782.
- [9] C. K. Chiang et al., *Physical Review B*, **16** (1978), 5168.
- [10] A. J. Epstein et al., *Solid State Comm.*, **23** (1977), 355.
- [11] A. J. Epstein et al., Synthesis and Properties of Low dimensional Materials. Ed. J. Miller, A. J. Epstein, New York Academy of Sciences, (1978), 188.
- [12] D. Jerome et al., *New Scientist*, **10** July (1980), 104.
- [13] K. Kanazawa, *J. C. S. Chem. Comm.*, **19** (1979), 854.
- [14] M. J. Kletter et al., *J. C. S. Chem. Comm.*, **10** (1980), 426.
- [15] J. C. McGroddy et al., U. S. Patent 4,052,272 (1977).
- [16] J. R. Moser, U. S. Patent 3,660,163 (1972).
- [17] C. K. Chiang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **33** (1978), 18.
- [18] M. J. Cohen et al., *Phys. Rev. Lett.*, **37** (1976), 1500.
- [19] M. J. Cohen and A. J. Heeger. *Phys. Rev. B.*, **16** (1977), 688.
- [20] M. Füstöss-Weger, *Thin Solid Films*, **36** (1976), 89.
- [21] M. Murakami et al., Molecular Metals, Ed. William E. Hatfield, Nato Conference Series VI, Plenum Press, New York-London, (1979), 51.

疲劳断裂的物理基础

钱友荣 (北京航空学院)

一、前言

机件受循环应力多次作用而产生的破坏称为疲劳断裂。根据统计数据,在机件断裂事故中,疲劳断裂约占四分之三。疲劳破坏时不产生明显的宏观塑性变形,即没有明显的破坏预兆就发生机器或结构件的毁坏,甚至造成人员伤亡,因而是非常有害的。

德国的 Albert 于 1828 年对矿用链条进行了首次疲劳试验。后来,尤其是在二十世纪的前六十年,人们大量地进行了疲劳性能测试和机件疲劳设计的研究。这基本上属于工程方面的工作。近二十年来,随着电子显微镜和断裂力学的发展,疲劳研究逐渐转向探讨疲劳破坏的物理本质^[1]。

按照现代观点,疲劳破坏过程分成三个阶

段:(a)微区塑性变形和疲劳裂纹萌生;(b)疲劳裂纹稳定扩展;(c)快速扩展。最后一阶段的时间极短,在总疲劳寿命中不占主要地位。因此,总疲劳寿命 N_f 主要由裂纹萌生寿命 N_i 和疲劳裂纹稳定扩展寿命 N_p 两部分组成: $N_f = N_i + N_p$ 。这两部分寿命各自所占的比例取决于循环应力值,以及试件有无切口和环境条件等多种因素。对于循环应力值较低的高周次疲劳,高强度钢光滑试件的裂纹萌生寿命有时占总寿命的 90% 以上。带切口的试件产生应力集中现象,其裂纹萌生寿命显著地降低。原始带有裂纹或类裂纹的试件的疲劳总寿命就等于扩展寿命。对于循环应力超过或接近于材料屈服强度的低周次疲劳,高应力促进裂纹早期萌生,常常在 1% 总寿命时就观察到微裂纹萌生,其疲劳寿命主要是从微裂纹扩展成为宏观裂纹的过程。腐蚀性环境极大地加速疲劳裂纹萌生,