

УДК 541.64:537.311

СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО СОЗДАНИЮ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ*Шуваев В. П., Сажин Б. И.*

## Обзор

Рассмотрено современное состояние исследований явления сверхпроводимости органических и металлогорганических высокомолекулярных соединений, включая биологические мембранные. Анализируются существующие модели и возможные пути создания сверхпроводников на основе полимеров с квазидномерной и двумерной проводящей структурой с повышенной критической температурой. На основе такого анализа сделан вывод, что получение высокотемпературных полимерных сверхпроводников возможно для систем с экситонным механизмом сверхпроводимости.

В настоящее время во многих странах мира (США, СССР, Англия, Япония, ФРГ, Канада и др.) ведутся интенсивные исследования явления сверхпроводящего состояния, впервые обнаруженного для ртути в 1911 г. К настоящему времени уже открыто свыше 1000 сверхпроводников на основе металлов и их сплавов. Такой повышенный интерес исследователей к сверхпроводникам обусловлен их уникальными магнитными и электрическими свойствами. Достаточно сказать, что некоторые сверхпроводники могут без заметных потерь электрической энергии пропускать электрический ток плотностью  $10^5$ – $10^6$  А/см<sup>2</sup>, а сверхпроводники из сплава Nb—Al—Si — свыше 10<sup>8</sup> А/см<sup>2</sup> [1].

В ряде стран ведутся работы [2, 3] по составлению технических проектов и программ, предусматривающих практическое использование сверхпроводников в электромагнитных генераторах, в реакторах термоядерного синтеза, в высоковольтных кабелях, в магнитных подушках для сверхскоростного железнодорожного транспорта. Планируется [4] применение сверхпроводников в геофизике, медицине, метрологии и других областях.

Вместе с тем следует отметить, что возможности крупномасштабного промышленного применения существующих сверхпроводников весьма ограничены, а в ряде случаев исключены. Это обусловлено тем, что явление сверхпроводимости экспериментально обнаруживается пока только при очень низких температурах с применением в качестве хладоагента жидкого гелия. Максимальная, так называемая критическая температура  $T_{kp}$ , ниже которой сохраняется состояние сверхпроводимости, получена для сплава ниобия с германием и составляет 23,2 К. В практическом плане крайне важно получить высокотемпературные сверхпроводники хотя бы с  $T_{kp}=90$  К, чтобы вместо дорогого и дефицитного гелия можно было использовать жидкий азот. Это привело бы к коренному, революционному перевороту во многих областях техники, прежде всего в энергетике и электротехнике. По своей важности и перспективам практического применения решение этой задачи стоит на уровне проблемы управляемого термоядерного синтеза.

К сожалению, теоретический анализ [5] показывает, что получение высокотемпературных сверхпроводников традиционными путями, т. е. на основе металлов и их сплавов, представляется крайне маловероятным. Этот пессимистический вывод подтверждается и результатами экспериментальных исследований, представленных на рис. 1, согласно которым за период с 1911 г. по настоящее время величину  $T_{kp}$  удалось поднять с 4,1 до 23,2 К. В связи с этим в последние 10–15 лет возрастающими темпами ведутся поиски сверхпроводников на основе неметаллических соединений, в том

числе и на основе органических низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ.

Модель органического высокотемпературного сверхпроводника была впервые предложена Литтлом в 1964 г. [6]. Эта модель квазиодномерного высокотемпературного органического сверхпроводника, включающая и высокомолекулярные соединения, в дальнейшем получила более детальное теоретическое обоснование в ряде работ, в частности в работах [7, 8]. В последние годы проводятся исследования [9] с целью обнаружения явления сверхпроводимости в синтетических липидах и естественных биологических мембранах. Из высокомолекулярных соединений сверхпроводимость экспериментально обнаружена и достаточно подробно изучена

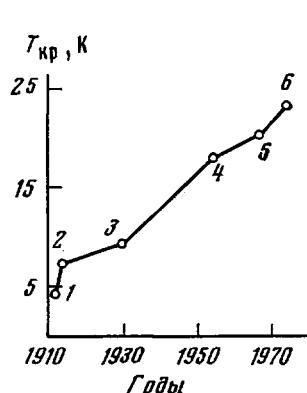


Рис. 1. Хронологическая диаграмма создания сверхпроводящих материалов с повышенной критической температурой

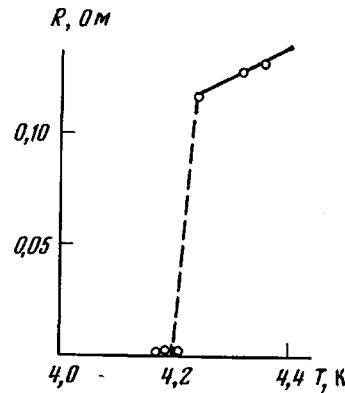


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления ртути от температуры

только в кристаллическом полимере нитриде серы  $(SN)_x$  [10] и в полимерном монокристалле  $(SNBr_{0,4})_x$  [11]. Однако критическая температура этих полимерных сверхпроводников оказалась очень низкой и составляет 0,3–0,5 К в зависимости от внешнего давления. Тем не менее была показана принципиальная возможность получения сверхпроводников из полимерных соединений.

Сейчас у многих исследователей возникает естественный вопрос: существует ли принципиальная возможность получения высокотемпературных сверхпроводников с  $T_{kp} \sim 90$  К, в частности на основе высокомолекулярных веществ. Прежде чем ответить на этот вопрос, необходимо проанализировать возможные пути создания таких сверхпроводников, их физические модели, исходя из двух известных механизмов явления сверхпроводимости – фононного и экситонного. Вначале остановимся на некоторых основных понятиях и характеристиках сверхпроводимости.

Для твердых тел сверхпроводимость характеризуется двумя фундаментальными свойствами. Первое из них – очень низкое удельное объемное электрическое сопротивление  $\rho_e$ , которое по последним данным [12] может составлять  $\sim 10^{-22}$  Ом·см. Для сравнения отметим, что у такого хорошо проводящего металла, как медь,  $\rho_e \sim 10^{-9}$  Ом·см. Второе свойство – идеальный диамагнетизм, характеризующийся тем, что при воздействии внешнего магнитного поля магнитное поле внутри сверхпроводника равно нулю, т. е. магнитная проницаемость  $\mu = 0$  (эффект Мейсснера). Величина  $\rho_e$  при снижении температуры до некоторой критической  $T_{kp}$  скачкообразно падает практически до нуля. В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость  $\rho_e$  от температуры для ртути с  $T_{kp} = 4,1$  К [5].

Теория сверхпроводимости была разработана в 1957 г. Бардином, Купером и Шриффером, в основе которой лежат представления о существовании притягивающихся друг к другу электронов на расстоянии  $\sim 10^{-4}$  см (куперовских пар электронов). Сила притяжения этих электронов характеризуется так называемой энергетической щелью  $\Delta$ , которая

определяется степенью деформации (возбуждения) электронами проводимости ионной решетки с последующим выделением звуковых квантовофононов (фононный механизм). В случае экситонного механизма сверхпроводимости свободные электроны взаимодействуют не с ионами решетки, а со связанными (локализованными) электронами, а куперовская пара электронов образуется за счет захвата ими экситонов. Согласно теории Бардина – Купера – Шриффера

$$T_{kp} \sim 2\Delta(O) \sim T_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda_{ef}}\right) \quad (1)$$

С учетом изотопического эффекта

$$T_{kp} \sim M^{-1/2} \quad (2)$$

Здесь  $2\Delta(O)$  – энергия связи куперовской пары электронов при  $T=0$ ,  $T_D \sim \hbar\omega_p/k$  – температура Дебая, определяемая характеристической частотой  $\omega_p$  колебаний ионной решетки (для фононного механизма),  $\lambda_{ef}$  – безразмерный параметр, характеризующий силу притяжения куперовских электронов,  $M$  – атомный вес элемента (иона) решетки,  $\hbar$  и  $k$  – постоянные Планка и Больцмана соответственно. В случае экситонного механизма

$$T_{kp} \sim T_e \exp\left(-\frac{1}{\lambda_{ef}}\right) \quad (3)$$

и

$$T_{kp} \sim M_e^{-1/2}, \quad (4)$$

где  $T_e \sim \hbar\omega_e/k$  определяется характеристикой частотой  $\omega_e$  экситонов (плазмонов), которая на два – три порядка превышает частоту колебаний ионной решетки,  $M_e$  – эффективная масса локализованного («тяжелого») электрона.

Из соотношений (1) – (4) вытекают теоретически предсказываемые пути повышения  $T_{kp}$ : уменьшение массы иона в деформируемой (возбуждаемой) решетке, увеличение температур  $T_D$  и  $T_e$ , а также увеличение параметра  $\lambda_{ef}$ , что аналогично повышению величины энергетической щели  $\Delta(O)$ . Исходя из этих следствий теории проанализируем конкретные материалы и модели с целью оценки вероятности получения сверхпроводников с повышенной критической температурой, разбив их на три основные группы по механизму сверхпроводимости.

**Обычный фононный механизм, описывающий сверхпроводящее состояние металлов и металлических сплавов.** Для этих материалов  $T_D = 100$  –  $500\text{K}$ , а величина  $\lambda_{ef} \sim 0,3$ . Даже для предельного значения  $T_D = 500\text{K}$  расчет по уравнению (1) дает величину  $T_{kp} \sim 25\text{K}$ . Более строгие расчеты, учитывающие весь частотный спектр колебаний ионной решетки, дают значение  $T_{kp} \leq 40\text{K}$ . Таким образом, при обычном фононном механизме сверхпроводимости, в рамках современных представлений, принципиально невозможно создать сверхпроводники с высокой критической температурой ( $\sim 90\text{K}$  и выше). Для всех известных металлических сверхпроводников можно использовать в качестве хладоагента только жидкий гелий или жидкий водород для некоторых сверхпроводников с  $T_{kp} > 21\text{K}$ , так как температура его кипения составляет  $20,3\text{K}$  [5].

**«Необычный фононный механизм, когда решетка состоит из предельно легких атомов.** Этот механизм сверхпроводимости используют прежде всего при рассмотрении проблемы «металлического» водорода [5]. Такой водород, сконденсированный при сверхвысоких давлениях, должен обладать металлической проводимостью. Теоретические расчеты для такого водорода дают [13] значения  $T_D \sim 3000\text{K}$ . Но «металлический» водород еще не создан, хотя первые обнадеживающие результаты в этом направлении уже получены, в частности в СССР. Недавно [14] получен сверхпроводящий «металлический» ксенон. Однако возникают серьезные сомнения в том, что такой водород будет находиться в «металлическом» состоянии при снятии давления. В связи с этим в практическом плане

решение проблемы высокотемпературной сверхпроводимости на основе «металлического» водорода, по-видимому, является малоперспективным, хотя сами по себе такие поиски «металлического» водорода, или дейтерия, представляют чрезвычайный интерес. Определенные надежды на получение сверхпроводников с повышенной  $T_{\text{кр}}$  связывают [5] с использованием металловодородных соединений, например  $\text{LiH}_2\text{F}$ . Расчетные значения  $T_{\text{кр}}=50-100\text{K}$ .

**Экситонный механизм.** Значительно более вероятным представляется решение проблемы создания высокотемпературных сверхпроводников на основе этого механизма. Для реализации экситонного механизма сверхпроводимости в материале помимо ансамбля электронов проводимости

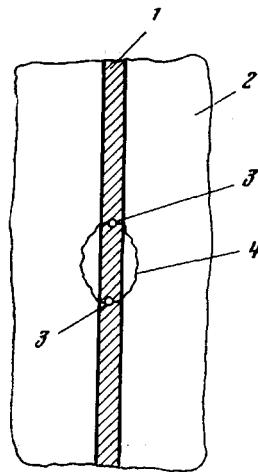


Рис. 3

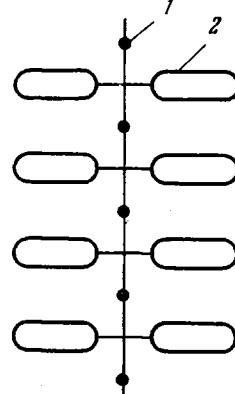


Рис. 4

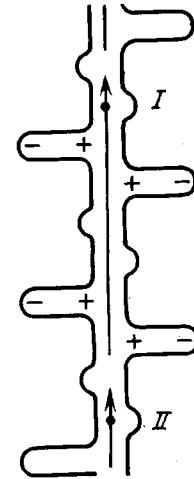


Рис. 5

Рис. 3. Модель сверхпроводящего сандвича метал - диэлектрик - металл: 1 - металл; 2 - диэлектрик, 3 - электрон и 4 - экситон

Рис. 4. Гипотетическая модель квазиодномерного сверхпроводника из металлоорганического полимера: 1 - цепочка из металлических атомов, 2 - легко поляризуемые органические молекулы

Рис. 5. Гипотетическая сверхпроводящая макромолекула по Литтлу. I и II - электроны проводимости, образующие куперовскую пару

достаточно большой концентрации должны существовать «связанные» (локализованные) электроны, экситоны которых имеют энергетический спектр в интервале 0,1–0,3 эВ. При этом также должно выполняться условие, что  $\lambda_{\text{ef}} \geq 0,3$ .

Рассмотрим некоторые конкретные модели, сверхпроводимость которых можно анализировать с позиций экситонного механизма.

1. Значительный интерес вызывают слоистые структуры (сандвичи) типа металл - диэлектрик - металл или металл - полупроводник - металл (рис. 3). В этих системах электроны проводимости, из которых могут образовываться куперовские пары, поставляет металл, при этом толщина металлического слоя должна быть 1–2 нм. Диэлектрик или полупроводник должен содержать локализованные электроны с экситонами нужного энергетического спектра. Так как масса таких «тяжелых» электронов по сравнению с ядрами атомов очень мала, то следует ожидать, согласно выражениям (3) и (4), высоких значений  $T_e$  и  $T_{\text{кр}}$ . Действительно, согласно теоретическим оценкам [5], значение  $T_e$  может достигать 1000–3000К, а величина критической температуры 100–300К. Следует отметить, что приведенные теоретические оценки пока недостаточно надежны, так как не представляется возможным точно определить параметр  $\lambda_{\text{ef}}$ . Совершенно очевидно, что роль диэлектрика или полупроводника как поставщика экситонов нужного энергетического спектра могут выполнять и полимерные материалы.

2. Внимание исследователей привлекают одномерные или квазиодномерные полиметаллоорганические соединения [5, 15] с экситонным механизмом сверхпроводимости. Такая система (рис. 4) представляет собой цепочку из атомов металла, окруженных сильно поляризующимися органическими молекулами, например молекулами фенантролина [16]. Теоретический расчет дает значение  $T_{kp} \sim 100\text{K}$ . Синтез таких достаточно длинных квазиодномерных цепочек (одно из необходимых условий образования куперовских пар электронов) — очень сложная экспериментальная задача.

3. Огромный интерес вызвала работа Литтла [6], в которой была предложена квазиодномерная модель высокотемпературного сверхпроводника на основе линейной полимерной молекулы. Схематически эта модель представлена на рис. 5. Гипотетическая сверхпроводящая макромолекула Литтла состоит из основной цепи углеродных атомов (проводящего «металлического» остова) с сопряженными двойными связями, к которой присоединены легко поляризующиеся боковые радикалы (поляризаторы), например соединения типа диэтилцианиниодидов. Электроны проводимости движутся вдоль цепи сопряженных связей, возбуждая локализованные в боковых радикалах электроны, способные совершать только колебательные движения. За счет взаимодействия свободных и локализованных электронов образуется ансамбль куперовских пар и соответственно возникает состояние сверхпроводимости по экситонному механизму. Расчеты, выполненные Литтлом для этой модели, дали значение  $T_{kp} \sim 1000\text{K}$ . Необходимо отметить, что практическая реализация рассмотренной модели, как и описанной выше (модель 2), вызывает серьезные сомнения из-за характерных для одномерной системы флуктуаций электронной плотности, которые приводят к разрушению сверхпроводящего состояния даже при очень низких температурах.

4. Разновидностью систем типа сандвич с двумерной сверхпроводящей структурой могут служить [9] искусственные липидные мембранны или естественные биологические мембранны структуры (например, аксон нейрона). Идеальным, по-видимому, мог бы оказаться сандвич из чередующихся бимолекулярных слоев диэлектрика как структурной основы и монослоев атомов металла, химически связанных с молекулами диэлектрика. В качестве примера такого двумерного сандвича на рис. 6 схематически изображены две соседние мембранные липосомы со связанными ионами металла. Структурную основу выполняют липидные мембранны, состоящие из двух слоев молекул липида, углеводородные хвосты которых связаны гидрофобным взаимодействием внутри мембранны. Для возможного проявления сверхпроводимости в таких системах должны выполняться следующие необходимые условия: концентрация свободных электронов  $n \sim 10^{18} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$ , относительная диэлектрическая проницаемость липидной прослойки  $\epsilon_0 = 1 - 30$ ,  $\Delta$  — щель  $= 0,1 - 0,3 \text{ эВ}$ , эффективная константа взаимодействия  $\lambda_{ef} \geq 0,2 - 0,3$ , расстояние между атомами металла  $l \leq 0,3 \text{ нм}$ . Всем этим требованиям удовлетворяют многие липиды ( $\epsilon_0 = 1 - 10$ ,  $l = 0,27 - 0,47 \text{ нм}$ ,  $\Delta = 0,1 - 0,3 \text{ эВ}$ ). Расчеты согласно формуле (3) дали следующие значения критической температуры: при  $n = 10^{23} \text{ см}^{-3}$   $T_{kp} = 1400\text{K}$ , при  $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$   $T_{kp} = 40\text{K}$ .

В таблице приведены расчетные значения критической температуры

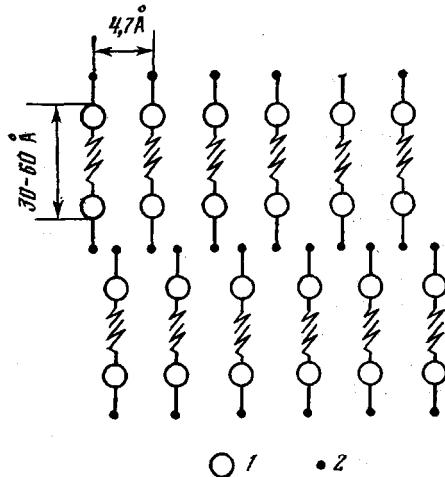


Рис. 6. Схема расположения двух соседних мембранных липосомы со связанными ионами металла: 1 — липид, 2 — металл

**Зависимость расчетных значений критической температуры от структуры сверхпроводников и механизма сверхпроводимости**

Материал или система	Механизм сверхпроводимости	$T_{kp}$ , К
Металлы и металлические сплавы	Фононный	40
«Металлический» водород или дейтерий	»	$\approx 200$
Водородсодержащие металлы	»	50 – 100
Сандвичи металл – диэлектрик – металл	Экситонный	100 – 300
Квазидномерные полиметаллорганические соединения	»	$\approx 100$
Квазидномерные полимерные цепочки (по модели Литтла)	»	$\sim 1000$
Двумерные липидные и биологические мембранны	»	40 – 1400

в зависимости от структуры сверхпроводника и механизма сверхпроводимости.

В заключение можно отметить, что хотя до настоящего времени экспериментально не обнаружено высокотемпературной сверхпроводимости в высокомолекулярных веществах (как и в других материалах), результаты вышеприведенного анализа возможных путей получения сверхпроводников с повышенной критической температурой позволяют надеяться на успешное решение проблемы создания высокотемпературных полимерных сверхпроводников. Теоретически предсказываемая возможность получения сверхпроводника из органических веществ недавно экспериментально подтверждена [17] на примере гексафторфосфата ди-(тетраметилтетраселенофульвалена) с  $T_{kp}=0,9$  К.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cann Robert W. Nature, 1977, v. 269, № 5625, p. 198.
2. Montgomery D. Bruce. IEEE Trans. Magn., 1976, v. 12, № 6, p. 908.
3. Notaro F., Acharya A., Bevier W. IEEE Trans. Magn., 1977, v. 13, № 1, p. 416.
4. Brandt R., Edelsack E. Nav. Res., 1977, v. 30, № 5, p. 1.
5. Гинзбург В. Л. Успехи физ. наук, 1976, т. 118, вып. 2, с. 315.
6. Little W. A. Phys. Rev. A, v. 134, № 4, p. 1416.
7. Gutfreund H., Little W. A. Highly Conductivity One – Dimensional Solids. New York – London: Plenum Press, 1979, p. 305.
8. Lasar E. Electrotechn. cas., 1980, v. 31, № 6, p. 505.
9. Гвоздев А. Э. Физика низких температур, 1977, т. 3, № 9, с. 1134.
10. Müller W. H. G., Baumann G., Pintschovius L. Solid State Communs, 1978, v. 25, № 2, p. 119.
11. Kwak I. F., Green R. L., Fuller W. W., Phys. Rev. B, 1979, v. 20, № 7, p. 2658.
12. Кресин В. З. Сверхпроводимость и сверхтекучесть. М.: Наука, 1978, с. 6.
13. Papaconstantopoulos Dimitrios A., Klein Barry M. Ferroelectrics, 1977, v. 16, № 1, p. 307.
14. Яковлев Е. Н., Тимофеев Ю. А., Виноградов Б. Н. Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 29, № 7, с. 400.
15. Devreese J. T. Highly Conducting One – Dimensional Solids. New York – London: Plenum Press, 1979, p. 201.
16. Davis D., Gutfreund H., Little W. In: Proc. International Conferens, Siofok, 1976. Budapest: Akad. kiado, 1977, p. 171.
17. Ierome D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K. J. Phys. Letters, 1980, v. 41, № 4, p. 95.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластополимер»

Поступила в редакцию  
30.VI.1980

#### ON STUDIES CONCERNING THE SYNTHESIS OF HIGH-TEMPERATURE POLYMERIC SUPERCONDUCTORS

Shuvaev V. P., Sazhin B. I.

#### Summary

The modern state of the field of studies of superconductivity phenomenon of organic and organometallic highmolecular compounds including biological membranes is discussed. The existing models and possible ways of creation of superconductors on the basis of polymers with quasi-one-dimensional and two-dimensional conductive structure with elevated critical temperature are analysed. From this analysis the possibility of the creation of high-temperature polymeric superconductors for systems with exciton mechanism of superconductivity is concluded.