有機超伝導体の電解合成と最近の発展

山田 順一・梅宮 将充

兵庫県立大学大学院物質理学研究科 ☎ 678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-2-1

(2006 年 6 月 1 日受理)

Synthesis of Organic Superconductors by Electrocrystallization and Recent Advances
in Development of Organic Superconductors

Jun-ichi YAMADA and Masamichi UMEMIYA

Department of Material Science, Graduate School of Material Science, University of Hyogo
3-2-1 Kouto, Kamigori-cho, Ako-gun, Hyogo 678-1297

(Received June 1, 2006)

Since an organic superconductor (TMTSF)₂PF₆ was discovered, many researches have been directed toward the achievement of organic superconductivity. A great number of organic superconductors are now known, most of which are charge-transfer (CT) salts. Electrocrystallization is a powerful tool for the preparation of CT salts, including those with superconductivity. Recently, new types of organic superconductors, such as non-TTF-based superconductors and magnetic superconductors with the field-induced superconductivity and with superconductor-insulator transitions, have been developed.

1. はじめに

三十数年前は、有機物質が金属、ましては超伝導体になるとは想像すらされていなかった。ところが、1973年に、有機ドナー分子（電子供与体）である TTF (Fig. 1) と有機アクセプター分子（電子受容体）である TCNQ との電荷移動錯体が金属的伝導性を示すことが見出された¹⁾。この発見を契機に、様々な TTF 誘導体の合成が開始され²⁾、有機分子に基づく分子性導体 (Organic (Molecular) Conductor) の研究が盛んに行われるようになった^{3, 4)}。この研究をさらに加速したのは、1980 年に報告された最初の有機超伝導体 (TMTSF)₂PF₆ の発見である⁵⁾。この物質は、2 つの有機ドナー分子 (TMTSF) と 1 つの無機アニオン (PF₆⁻) から成る電荷移動塩である。その後、超伝導性を示す一連の BEDT-TTF 塩が見つかり、今日ではおよそ 120 種類の有機超伝導体*が報告されている⁶⁾。

本稿では、有機超伝導体を含めた電荷移動塩の電解合成と有機超伝導体に関する最近のトピックスを要約する。

2. 電解による電荷移動塩の作製

有機ドナー分子 (D) と無機アニオン (X⁻) との電荷移動塩 [(D)_n(X)_m] は、電気化学反応を利用して作製することができる。たとえば、超伝導体 (BEDT-TTF)₂I₃ の結晶は、有機溶媒中、支持電解質としてテトラブチルアンモニウム塩 (Bu₄NI₃) を用いて、BEDT-TTF を電解酸化することによって得られる。中性の BEDT-TTF 分子は陽極の表面で、(1) 式に従ってラジカルカチオンへ酸化される。このラジカルカチオンと中性の BEDT-TTF および I₃⁻ アニオンから、(2) 式に示すように (BEDT-TTF)₂I₃ が形成されて⁷⁾、結晶が成長するのであろう。

一般に、結晶育成には Fig. 2 (a) に示すような H 型セルが用いられているが、我々は Fig. 2 (b) に示すビーカー型のセル⁸⁾を使用している。このセルでは、中心に置いた陰極を円筒状の陽極で取り巻いて、陽極表面全体で酸化反応が起こるように設計されている。また、テ

E-mail: yamada@sci.u-hyogo.ac.jp

*ここでは、フラーレン系超伝導体を除く。

Fig. 1. Organic donor and acceptor molecules for molecular metals and superconductors.

Fig. 2. Glass cells for electrocrystallization. (a) H-type cell. (b) Beaker-type cell. A: Pt electrode, B: Teflon cap, C: glass filter.

Fig. 3. Crystal growth of $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ in a beaker-type cell. (a) Prior to application of a controlled-current. (b) Crystals in growth during applying a controlled-current. (c) Single crystals of $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ obtained by the controlled-current electrocrystallization method.

フロン製のキャップをはずせば、大きな結晶でも容易に取り出すことができる。

固体物性の研究を促進・発展させるためには、研究に適した試料の開発だけではなく、その試料の物性評価を容易にする「形」にしなければならない。その「形」とは、試料を良質な単結晶に育成することである。我々は、電解合成によって良質な単結晶を得るために、従来の定電流法とは異なった制御電流法を開発した⁷⁾。この方法では、成長中の結晶表面にかかる電流を単位時間当たり一定 ($I/S=c$, I : 電流, S : 結晶の表面積, c : 定数) として、電流を時間の二乗に比例するように制御する

($I=ct^2$, I : 電流, c : 定数, t : 時間)。

Fig. 3 に、制御電流法による $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ の結晶育成過程を示す。Fig. 3 (a) は、電流を流す前の状態である。ビーカー型セルの底に見える結晶は TMTSF である。電流を流すと、円筒状の陽極上に $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ の黒い針状結晶が成長し始める (Fig. 3 (b))。大きな単結晶を得るためのコツは、陽極上に微少な結晶が観察されたら、一旦、電流を止めることである⁹⁾。この時、陽極の周辺部では、ドナー分子のラジカルカチオンが過飽和 (Supersaturation) 状態にあると予想される。もし、電流を流し続けたら、陽極上に数多くの微少結晶ができてし

Fig. 4. (a) BDY (bis-fused 1,3-dithiol-2-ylidene) unit and (b) DT (1,3-dithiol-2-ylidene) unit as π -electron systems of donor molecules leading to organic superconductors.

まい、大きな結晶に成長することができなくなる。電流を止めても、微少結晶はわずかに成長するので、その成長が終了したことを見極めた後、再び電流を流し始める。このようにして作製した $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ の結晶を Fig. 3 (c) に示す。

$(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ のような電荷移動塩では、伝導性を担う電子の軌道は有機ドナー分子の π 軌道であり、 π 電子はドナー分子間のわずかな軌道の重なりを通して結晶内を移動することができる。しかし、有機超伝導性の発現に関しては、1つの機構で説明しようとする、うまく説明できない点が生じてくる、というのが現状であろう。

3. 非 TTF 系有機超伝導体の開発

2000 年までに報告された超伝導体を与えるドナー分子には、すべて TTF あるいはそのセレン誘導体が含まれていた。したがって、超伝導性を担うドナー分子の π 電子系として、TTF ユニットは必須であると思われていた。これを打破したのが、我々が合成に成功した BDA-TTP (2001 年) と DODHT (2002 年) の出現である¹⁰⁾。これら 2 つのドナー分子の π 電子系は、それぞれ BDY ユニットと DT ユニットであり (Fig. 4), TTF ユニットは含まれていない。それでも、両者のドナーは超伝導体を与えることができる。BDA-TTP 系超伝導体の特徴として、まず、 $(\text{BDA-TTP})_2\text{SbF}_6$ のサイクロトロン有効質量の値が BEDT-TTF 系超伝導体の約 2 倍であることがあげられる。この結果は、 $(\text{BDA-TTP})_2\text{SbF}_6$ における電子相関が BEDT-TTF 系超伝導体よりも強いことを示唆している¹¹⁾。また、有機超伝導体の中で、超伝導状態への転移温度 (T_c) が 10 K を超えるものは、それほど多くはなく、BEDT-TTF と BETS からのみ見つかっているが、最近、 $(\text{BDA-TTP})_2\text{I}_3$ の T_c が 10.5 K まで達することを見出した¹²⁾。DODHT 系超伝導体には、圧力下で様々な電子相 (超伝導相・金属相・絶縁相) を発現するという特徴がある。

4. 有機磁性超伝導体

電荷移動塩を構成する無機アニオンとして、磁性アニ

オンを用いると、有機ドナー分子の π 電子と磁性アニオンに由来する d 電子との協奏効果 (π -d 相互作用) により、単独の電子系では発現できない複合物性を示す物質の構築が可能となる^{13, 14)}。たとえば、 Fe^{3+} イオンを含む BETS 系超伝導体¹⁵⁾ では、常識とは相反して、高磁場をかけると磁気抵抗が急激に減少し、再び超伝導状態に戻る現象 (磁場誘起超伝導) が報告されている¹⁶⁾。このような磁場の増加に伴った磁気抵抗の急激な減少は、 $(\text{BDA-TTP})_2\text{FeCl}_4$ においても観測されている¹⁷⁾。さらに、BETS 系超伝導体 $(\text{BETS})_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cl}_4$ では、温度を下げると超伝導状態から絶縁状態に転移する現象が見つかっている。

5. おわりに

有機分子性導体の研究は、化学と物理の境界領域として大きく発展し、1つの学問分野を築き上げるまでに至っている。また、有機分子性導体は、将来の電子材料・電子素材として注目されている^{18, 19)}。一方、有機超伝導体の最高 T_c は、超高圧下 (8.2 GPa) で記録された $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$ の 14.2 K であり²⁰⁾、さらなる T_c の向上が熱望されている。有機超伝導機構について統一的な解釈ができていない現段階では、この問題の解決は容易ではない。しかし、様々な π 電子系から成る有機分子から超伝導体を開発し、有機超伝導特性を多角的に明らかにすれば、この問題を解決する鍵を探し出せるであろう。

謝 辞

本稿で紹介したピーカー型セルの考案および制御電流法の開発は、安西弘行姫路工業大学名誉教授の御功績であり、また、安西先生から結晶育成研究に関して多大なる御指導・御助言を賜りました。ここに深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, Jr. and J.H. Perlstein: *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973).
- 2) "TTF Chemistry—Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene", ed. by J. Yamada and T. Sugimoto (Kodansha & Springer, Tokyo, 2004).
- 3) Thematic issue on Molecular Conductors: *Chem. Rev.* **104**, No. 11 (2004).
- 4) Special topics on Organic Conductors: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, No. 5 (2006).
- 5) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard: *J. Phys. Lett.* **41**, L-95 (1980).
- 6) H. Mori: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051003 (2006).
- 7) H. Anzai, J.M. Delrieu, S. Takasaki, S. Nakatsuji and J.

- Yamada: J. Cryst. Growth **154**, 145 (1995).
- 8) H. Anzai, S. Maki, S. Takasaki, S. Tanaka, S. Nakatsuji, J. Yamada and K. Nozaki: J. Cryst. Growth **191**, 148 (1998).
- 9) H. Nishikawa, T. Sato, T. Kodama, I. Ikemoto, K. Kikuchi, H. Anzai and J. Yamada: J. Mater. Chem. **9**, 693 (1999).
- 10) J. Yamada, H. Akutsu, H. Nishikawa and K. Kikuchi: Chem. Rev. **104**, 5057 (2004).
- 11) E.S. Choi, E. Jobilong, A. Wade, E. Goetz, J.S. Brooks, J. Yamada, T. Mizutani, T. Kinoshita and M. Tokumoto: Phys. Rev. B **67**, 174511 (2003).
- 12) J. Yamada, K. Fujimoto, H. Akutsu, S. Nakatsuji, A. Miyazaki, M. Aimaitsu, S. Kudo, T. Enoki and K. Kikuchi: Chem. Commun. 1331 (2006).
- 13) E. Coronado and P. Day: Chem. Rev. **104**, 5419 (2004).
- 14) T. Enoki and A. Miyazaki: Chem. Rev. **104**, 5449 (2004).
- 15) H. Kobayashi, H.-B. Cui and A. Kobayashi: Chem. Rev. **104**, 5265 (2004).
- 16) S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, T. Yakabe, Y. Terai, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Tanaka and H. Kobayashi: Nature **410**, 908 (2001).
- 17) E.S. Choi, D. Graf, J.S. Brooks, J. Yamada, H. Akutsu, K. Kikuchi and M. Tokumoto: Phys. Rev. B **70**, 024517 (2004).
- 18) M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi and S. Koshihara: Science **307**, 86 (2005).
- 19) F. Sawano, I. Terasaki, H. Mori, T. Mori, M. Watanabe, N. Ikeda, Y. Nogami and Y. Noda: Nature **437**, 522 (2005).
- 20) H. Taniguchi, M. Miyashita, K. Uchiyama, K. Satoh, N. Môri, H. Okamoto, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Hedo and Y. Uwatoko: J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 468 (2003).