新しい有機超伝導体

城谷一民 Ichimin Shirotani, 室蘭工業大学

1. はじめに

(TMTSF)₂X を中心とした有機超伝導体の物理および化学的な理解は急速に進み、超伝導の機構や分子設計も詳しく議論されるようになってきた。また斉藤らによって開発された新しい有機超伝導体 (BEDT-TTF)₂X 系の研究も活発になり、かなり高い T_c の超伝導体も合成されている。これらの有機超伝導体に関してはすでにいくつかの優れた解説が書かれているので^{1)~4)}、ここではもっと広く上記の解説とは異なった見地から、新しい有機超伝導体への道をさぐってみる。

約 10 年ほど前、TTF-TCNQ が organic metal として登場し、低温で半導体に転移することが見い出された。これは、1 次元金属特有のパイエルス転移とみなされた。われわれは、高圧下で鎖間相互作用を強めて 2~3 次元性を増加させ、極低温まで金属状態を保持できれば超伝導が現われると考え、極低温用超高圧発生装置を開発した。残念ながら TTF-TCNQ, $K_2Pt(CN)_4Br_{0.8} \cdot 3H_2O$ (KCP), $(CH)_3X_n$ で超伝導は観測されなかった⁵⁾。Bechgaard や Jerome たちが (TMTSF)₂PF₆ を合成し、静水圧下で有機物質で初めて超伝導を発見したのは記憶に新しい⁶⁾。われわれの失敗は、TTF-TCNQ では 1 次元性が強いので高い圧力が必要と考え、圧力媒体に固体を用いたことにある。固体圧縮法は超高圧発生に優れているが、静水圧性が低下するため固相反応を誘発したり、単結晶を割ったりする弊害がある。この技術は後に生かされ黒リンの興味深い超伝導の発見につながった⁷⁾。

すでに合成された有機超伝導体の化学的特徴は S や Se を含んだフルバレン骨格をもっている。この骨格を変えなければ細い分子設計が可能で、かなり多くの有機超伝導体が合成されるようになった⁸⁾。しかしフルバレン骨格以外の有機超伝導体はまだ合成されていない。これはなぜなのか、結果からの考察は可能であ

るが、詳しいことはまだわかっていない。有機超伝導体には S や Se が含まれている。無機の超伝導体も S や Se の化合物が多い。Nb は高い T_c をもつ金属で、この S, Se 化合物の T_c も高い。一方、ヨウ化物 (NbI₄) は高圧下で金属化させても超伝導を示さない⁹⁾。このように超伝導が現われやすいか否かは元素にかなり依存しており、ただ伝導電子とフォノンさえあれば超伝導が現われる、といった単純なものではない。それゆえ、新しい超伝導体の設計は organic metals のそれに比べはるかに難しく、まだ経験に頼らざるをえないのが実情である。分子間相互作用の強い organic metals を合成して超伝導の有無を詳しく調べ、また高圧下でいろいろなデータを集積して、有機超伝導体の設計思想をつくってゆかなければならない。

Little が励起子メカニズムの高温超伝導体のモデル化合物としてポリマーをあげたこともあり¹⁰⁾、導電性高分子の研究はポリアセチレンをはじめとしてきわめて活発に行なわれているが、超伝導体はいまだつくりだされていない。励起子メカニズムの高温超伝導体がつくれるかどうか、はっきりしたことをいえる状態ではないが、最近、われわれは黒リンで異常な超伝導を発見した。ここではこの概観を紹介し、新しい有機超伝導体への展望を述べてみたいと思う。

城谷一民 室蘭工業大学エネルギー工学専攻 (050 室蘭市水元町 27-1) 助教授・理博
昭和 38 年千葉大理学部卒, 40 年東大大学院修士課程修了。38 年東大物性研超高压部門入所, 技官, 助手を経て, 58 年室蘭工大助教授, 現在に至る。機能性材料の合成と物性, 高圧物性の研究に従事。
<趣味> テニス, 水泳, 野球, 登山

経路A: 室温で加圧して単純立方晶(金属相)をつくったあと 4.2 K に下げた場合
 B: 大気圧下で 4.2 K まで下げ, そのあと加圧した場合
 C: 室温で菱面体(ヒ素型)黒リンをつくったあと 4.2 K に下げ, さらに加圧した場合

図 1 黒リンの超伝導転移温度 (T_c) の圧力効果 (1 GPa=10 kbar=10⁴ atm)

2. 黒リンの異常な超伝導

リンには黄リン, 赤リン, 黒リンの3つの同素体がある。この中で黒リンは化学的に最も安定で,すでに結晶構造も層状の斜方晶系であることが知られている¹⁰⁾。黒リンは単体唯一のギャップのせまい半導体で,新しい電子材料として注目されている。われわれは高温, 高圧下で黒リンの大型単結晶の育成に成功し,これらの物性研究を進めている¹¹⁾。

大気圧下で斜方晶の黒リンは 4.5 GPa (45 kbar) で菱面体晶系(ヒ素型)に,さらに約 9.5 GPa で単純立方晶系に変化する¹²⁾。転移のさい物性も著しく変わって,半導体から半金属そして最後に金属になる。金属相は約 6 K で超伝導を示す¹³⁾。高圧下の超伝導は,通常,室温で圧力を上げて単純立方晶(金属相)をつくり,その後で液体ヘリウム温度まで下げて測定される。低温下での加圧は,圧力媒体がきわめて硬くなるため圧力が伝わりにくく,一般には行なわれない。TTF-TCNQ で超伝導測定ができなかった最大の理由は,室温で加圧するさいに固相反応を伴うためであった。極低温下で圧力を可変できれば,多くの興味深い物性研究が可能になるので,ダイヤモンドアンビルを用いて極低温下での圧力可変超高压発生装置を開発した¹⁴⁾。4.2 K で 30 GPa まで高压発生できる。

黒リン単結晶の超伝導は3つの道すじ,経路 A, B, C に従って測定された。経路Aはすでに研究されている道すじで,室温で金属相をつくり,そのあと液体ヘ

O_1, O_2 : 斜方晶黒リンの回折線
 R_1, R_2 : 菱面体晶(ヒ素型)黒リンの回折線

図 2 高圧下における黒リンの粉末 X 線回折

リウム温度に下げる。経路Bは大気圧下で 4.2 K に下げたあと加圧する。経路Cは室温で半金属相をつくり, 4.2 K に下げ, その後圧力を上げて超伝導を測定した。図 1 に3つの経路 A, B, C に従って測定された超伝導の T_c の圧力依存性を示す。経路 A, C ではわずかに T_c は圧力とともに増加するが,経路Bでは T_c は急上昇し,最高 13 K にも達する。 T_c の圧力依存性は道すじにより著しく異なっている。一般に超伝導の T_c はほとんどの物質で圧力の増加とともに減少する。経路Bのようなふるまいはきわめて異例である。遷移金属の中にごくわずかに T_c が圧力とともに急上昇するものが知られているが,典型元素では初めての例である。

黒リンの異常な超伝導は2回にわたる圧力誘起相転移の機構と密接に関係している¹⁵⁾。図 2 に斜方晶黒リンからヒ素型黒リンに相転するさいの粉末 X 線回折パターンを示す。これはエネルギー分散法によるもので X 線源は Mo の白色 X 線, $2\theta=16^\circ$ に固定して測定された。斜方晶黒リンは 4.5 GPa 付近で転移を始め,圧力の増加とともに両相の比率を徐々に変えながら,

約 8 GPa で斜方晶は消え、完全にヒ素型に変わる。このように相転移の速度は大変遅く、二相共存する圧力範囲はきわめて広い。高エネルギー研の軌道放射光を使って、77 K 下で黒リンの圧力誘起相転移の研究を進めているが、少なくとも 11 GPa までは斜方晶黒リンの回折パターンが見い出される。極低温下では二相共存する圧力範囲がさらに広がる。ヒ素型から単純立方晶への転移は 2 次転移的なため相共存する圧力領域はせまい。それゆえ、極低温下では半導体相の斜方晶と金属相の単純立方晶がわずかであれ共存している可能性が大きい。

図 1 の経路 C をもう一度みていただきたい。室温で半金属相をつくって液体ヘリウム温度に下げたあと加圧した場合は、経路 B のような T_c の急上昇はみられない。半金属相は T_c の増加に対してあまり寄与していない。それゆえ、高い T_c の出現には半導体相と金属相の共存がきわめて重要な役割を果たし、励起子モデルの超伝導の可能性を示唆している。共存する半導体と金属の界面で、励起子がクーパー対をつくって超伝導をひき起こすという考えである。もしこのモデルが正しければ将来高温超伝導体も夢ではなくなるであろう。残念ながらこれまでの実験だけではそこまで断言できない。黒リンの異常な超伝導の重要性は、メカニズムが BCS 理論によるものだとしても、不均一系の超伝導だということにある。ある種の不均一性は T_c を引きあげる働きをする。不均一系の超伝導はいろいろ研究されているが、通常は化学成分が多成分系になっている場合である。黒リンのように単体で、相共存している不均一系の超伝導はほとんど知られていない。

黒リンで観測された超伝導は単純な物質でみられるだけに、黒リン特有の現象ではないと思われる。条件さえととのえば他の単体や化合物で、黒リンと類似の現象がみられても不思議はない。半導体相と金属相をうまく共存させれば、かなり高い T_c の超伝導体が得られるだろう。これは新しい超伝導体をつくるうえで重要な指針となる。多くの物質は温度や圧力を変えると半導体-金属転移を起こす。圧力分布や温度分布を利用して、半導体相と金属相を共存させて不均一な状態をつくれれば、少なくともいままでの T_c の 2 倍くらいは上げられるであろう。もちろん不均一系は準安定状態であるが、黒リンのように転移の速度がきわめて遅いものを選べば、安定に高い T_c の状態を保つことが可能である。夢のような励起子モデルによる高温超伝導体を考えるのも悪くないが、不均一系超伝導体をつくって T_c を高めさせるのは、はるかに現実的な話である。

3. 新しい有機超伝導体

多くの organic metals が合成されているが、超伝導を示すのはフルバレン骨格をもった 10 種程度である。Organic metals は強い 1 次元性のため低温で半導体になり超伝導にはならない。半導体相を加圧して 2~3 次元性を増大させれば金属化するので、超伝導が現われるようになる。今まで高圧下で測定された超伝導は約 1.5 GPa までであるが、もっと圧力範囲を広げられれば有機超伝導体が増加するはずである。黒リン同様極低温下で加圧し、半導体相と金属相を共存させた不均一系の新しい超伝導体がつくれれば T_c も上げられる。

$(TMTSF)_2ClO_4$ は大気圧下で超伝導になるが、 $(TMTSF)_2ReO_4$ では低温で半導体になってしまう。この金属-半導体転移は単純なパイエルス転移ではなく、 ReO_4^- の秩序-無秩序転移がからんでくる。0.95 GPa 以上で超伝導が現われるが、普通の超伝導体にはみられない抵抗の異常が観測される¹⁰⁾。この物質を極低温下で加圧すれば、今までと異なる超伝導も期待できる。BEDT-TTF 系でソ連のグループが 7 K の超伝導を発見したと伝えられる¹¹⁾。これはいろいろな多形がしやすいため、ある種の不均一系の超伝導体が生じている可能性が大きい。これが T_c を高くしているかも知れない。

図 3 高圧下で高伝導性になる物質の分子構造

フルバレン骨格をもたない organic metals の超伝導はまだ見い出されていない。これらを超高压まで加圧して超伝導を引き出し、新しい骨格の有機超伝導体をさがさなければならない。

図3にベンタセン、テトラセリナテトラセン、ヨウドアニル、ヘキサヨウドベンゼンの分子構造を示す。大気圧下でこれらは大きな抵抗値をもつが、圧力とともに急激に抵抗を減少させて、20 GPa 下で約 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ に達する^{17), 18)}。吸収帯も加圧に伴い大きな red shift を示し、エネルギーギャップを急減させる。それゆえ、芳香族結晶は金属化されたと思われるが、室温での加圧は 20 GPa 下で固相反応を誘発するため、超伝導の測定はできなかった。極低温下で加圧する場合は化学反応がおさえられるため、いままではっきりしなかった金属化や超伝導の研究が可能になる。中性芳香族化合物の超伝導が見い出されれば、従来知られている有機超伝導体 (TMTSF)₂X などとは異なった挙動が考えられ、大変興味深い。特にベンタセンのように芳香族炭化水素で超伝導が発見されたら、有機超伝導体の世界も大きな広がりをもつようになると思われる。

t-ポリアセチレンの吸収帯は高压下でベンタセンと同程度の大きな red shift を示すので、金属化できるように思えるが、静水圧下ですら反応する難点がある。cis-ポリアセチレンは高压下でもかなり安定であるが、圧力ソフトはトランス型に比べて小さい。しかし極低温下で加圧したらシス型なら金属化されるかも知れない。(CH)_xX_n の抵抗は加圧によりかなり減少させられるが、低い圧力で固相反応を誘起する。最近導電性高分子の研究も飛躍的に増大しているから、安定な導電性高分子も合成されるであろう。そうなれば高分子の超伝導も見い出されるものと思われる。

Little が提案した高温超伝導体のモデル化合物で、ポリマー以外に1次元白金錯体がある¹⁹⁾。この類似物質として図3中の Pt(dmgl)₂ を選び、高压下で電気的、光学的性質を調べると大変興味深い現象が見い出された²⁰⁾。Pt(dmgl)₂ は dz^2 軌道が満たされているため大気圧下で $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ と絶縁体であるが、約 6.7 GPa で粉末試料にもかかわらず $0.08 \Omega \cdot \text{cm}$ になり、さらに加圧すると抵抗はゆっくりと増加する。この圧力付近で圧力誘起吸収帯が観測される。これらの異常が見られる圧力下での Pt-Pt 間距離は KCP のそれとほぼ等しい。ページ数も尽きたので詳しい話はできないが、Pt(dmgl)₂ のふるまいは白金の d 電子が配位子と複雑な相互作用をしていることに起因する。以上の結果は Br のような酸化剤を用いなくとも、配位子をうまく選べば導電性錯体をつくれることを示唆して

いる。金属と配位子の相互作用を利用した新しい超伝導体も決して夢物語ではないと思われる。

いままで述べてきたのは高压下での研究が多かった。(TMTSF)₂PF₆ の超伝導が高压下で初めて見い出されたように、高压力は原子間または分子間の相互作用を強められるため、ある面で時代の先取りが可能である。特に低次元導体の研究には圧力は不可欠なものと思われる。高压下および大気圧下の合成と物性研究を同時に進めることにより、いままでにない重要な有機超伝導体がつくりだせるものと考えられる。

フルバレン骨格をもった有機超伝導体の設計は斉藤によって詳しい解説が書かれているので、ここではほとんどふれなかった。合わせて読んでいただければ幸いである。

文 献

- 1) 山地邦彦: 応用物理, **53**, 1090 (1984)
- 2) 斉藤軍治: 固体物理, **19**, 797 (1984)
- 3) 石黒武彦, 安西弘行, 梶村皓二: 応用物理, **50**, 523 (1981)
- 4) 伝導性低次元物質の化学, 化学総説, **42**, 日本化学会編 (1983)
- 5) 城谷一民, 川村春樹: 分子構造討論会 (1978); 藤井源四郎, 城谷一民, 永野 弘: 圧力技術, **16**, 281 (1978)
- 6) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribaut, K. Bechgaard: *J. Phys. Lett.*, **41**, 195 (1980)
- 7) H. Kawamura, I. Shirotnani, K. Tachikawa: *Solid State Comm.*, **49**, 879 (1984)
- 8) H. Kawamura, I. Shirotnani, O. Shimomura, S. Minomura, K. Tachikawa: *Phys. Lett.*, **68A**, 357 (1978)
- 9) W.A. Little: *Phys. Rev.*, **A134**, 1416 (1964)
- 10) A. Brown, S. Rundqvist: *Acta Cryst.*, **19**, 684 (1965)
- 11) 城谷一民ら: 日本化学会誌, 1604 (1981)
- 12) J.C. Jamieson: *Science*, **139**, 1291 (1963)
- 13) J. Wittig, B.T. Matthias: *Science*, **160**, 994 (1968)
- 14) 川村春樹, 下村 理, 城谷一民, 大刀川恭治: 固体物理, **19**, 693 (1984)
- 15) I. Shirotnani, A. Fukizawa, H. Kawamura, T. Yagi, S. Akimoto: *Solid state Physics under Pressure*, Ed. by S. Minomura, D. Reidel Publishing Co., 207 (1985)
- 16) S.S.P. Parkin, D. Jerome, K. Bechgaard: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **79**, 569 (1982)
- 17) R.B. Aust, W.H. Bentley, H.G. Drickamer: *J. Chem. Phys.*, **1**, 1856 (1964)
- 18) A. Onodera, I. Shirotnani, H. Inokuchi, N. Kawai: *Chem. Phys. Lett.*, **25**, 296 (1974)
- 19) D. Davis, H. Gutfreund, W.A. Little: *Phys. Rev.*, **B13**, 4766 (1976)
- 20) I. Shirotnani, A. Onodera, Y. Hara: *J. Solid. State Chem.*, **40**, 180 (1981); 城谷一民: 低温工学, **12**, 85 (1977)