有機物超伝導の機構と 高分子超伝導の可能性

石黒 武彦／安西 弘行

Takehiko Ishiguro／Hiroyuki Anzai, 電子技術総合研究所

1. はじめに

酸化物超伝導体において液体窒素温度を越える高い臨界温度 T_c が実現され、高 T_c 超伝導体とその応用をめぐる研究開発が現実味を帯びてきた。高い T_c をもつ超伝導体の候補として最初に注目されたのが、有機高分子から成る導体である。有機分子における電子分極を利用すれば強い電子間引力が実現でき、高い T_c が実現できるのではないかとこの提案が出されたからである¹⁾。有機物で現実には超伝導が観測されたのは電荷移動塩においてであった。その後、今日まで30種近い有機物超伝導体が見いだされたがそのいずれも有機高分子よりはむしろ有機低分子より成る電荷移動錯体である²⁾。その T_c は高々10 K 程度であるが有機物超伝導の研究は着実に進展してきた。

酸化物超伝導における高 T_c の実現は有機物超伝導体の研究をも強く刺激した。予期しなかった機構によって超伝導が実現され高 T_c は原理的に難しいのではないかという雲がとり払われたからである。有機物超伝導体において高 T_c を目指すにあたっての手がかりは電子分極による励起子超伝導の実現であった。このためには高分子が有利であると指摘されていた。本稿においては有機電荷移動塩における超伝導の機構、有機高分子における超伝導の可能性について述べる。

Mechanism of Organic Superconductors and Possibility of Polymeric Superconductors

2. 現実の有機超伝導体

有機高分子における励起子超伝導の実現を目指した研究は、その目的を遂げることなく今日に至っている。しかしこの研究を進める間に金属的な電子物性を示す有機物質が次々と見いだされた。有機合成金属あるいは有機導体とよばれるものである³⁾。

1979年に $(TMTSF)_2PF_6$ で、最初の有機物超伝導が実現した。数 k bar の圧力下で約1 K の T_c が得られた。TMTSF は図1に示すように平板状の分子で、これが積層構造をとり導電路を形成する。TMTSF と組み合わされるアニオンは導電性には直接的な寄与はせず、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 FSO_3^- などで置き換えられ、これらの中には圧力をかけずとも超伝導化するものが見いだされた。しかし物質を変え、圧力を変えても T_c は3.5 K どまりになっていた。表1に代表的な電荷移動塩において実現された T_c を示す。

1983年になって $\beta-(BEDT-TTF)_2I_3$ が常圧下で超伝導化することが見いだされた。ここで I_3 は IBr_2 、 AuI_2 などで置換することができる。TMTSF 塩が準一次元的であったのに対し、BEDT-TTF 塩には準二次元的な電子構造をもつものが多い。 $\beta-(BEDT-TTF)_2I_3$ に圧力をかけると T_c は8 K にまで及ぶことが見いだされた。BEDT-TTF 塩では β 型とよばれる結晶構造をもつもの以外でも超伝導が見いだされ、最近に至り $(BEDT-TTF)_2Cu(NCS)_2$ において10

石黒武彦 電子技術総合研究所 (305 つくば市梅園1-1-4) 基礎部長・工博 (写真左)

昭和36年京大工学部卒、41年大学院工学研究科満退。41年電気試験所(現電総研)物理部入所、執筆時、基礎部長。現在、京大理学部教授。専門は低次元物質物性、音波物性。

<趣味>美術展めぐり

安西弘行 同上・理博 (写真右)

昭和39年東大大学院化学系化学専門博士課程修了。39年電総研入所、現在に至る。有機金属、有機超伝導体の結晶育成など研究。

<趣味>釣り、音楽鑑賞、天体観望、バドミントンなど。

図 1 有機超伝導体を構成するドナー

表 1 代表的な有機物超伝導体

物質名	超伝導臨界圧力 (k bar)	超伝導臨界温度 (K)
(TMTSF) ₂ PF ₆	6.5	1.2
(TMTSF) ₂ ClO ₄	0	1.4
(TMTSF) ₂ FSO ₃	5	3.5
β-(BEDT-TTF) ₂ I ₃	0	1.1~1.5
β-(BEDT-TTF) ₂ I ₃	1.0	7.0~8.1
β-(BEDT-TTF) ₂ AuI ₂	0	3.9~5.0
κ-(BEDT-TTF) ₂ I ₃	0	3.6
(BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂	0	10.4
(DMET) ₂ AuBr ₂	1.5	1.7
(DMET) ₂ I ₃	0	0.6
Me ₄ N[Ni(dmit) ₂] ₂	7	5.0

至っている。NMR の緩和時間の温度依存性のデータを除いて現在得られている実験の大部分はBCS理論⁸⁾の拡張によってほぼ説明づけられるとされている。

超伝導化するためには荷電した粒子群が同一の電子状態を占めなくてはならない。BCS 理論では格子振動が媒介して電子対が形成され超伝導化されるとしている。このときの格子振動としては音響型フォノンが念頭におかれていた。TMTSF, BEDT-TTF ともに TTF 類縁体であるが、これらの塩における電子間引力には分子内の振動がかかわっているらしいことが山地により指摘された⁹⁾。すなわち TTF 類縁体では音響フォノンでできるデバイ温度は 50 K 程度と低く、8 K に至る T_c を説明するには異常に大きな電子格子相互作用を考えなくてはならないが、これは光スペクトル測定の結果と矛盾する。

一方、光スペクトル測定の解析結果から TMTSF 分子の類縁体では分子内の全対称モードの中に導電に寄与する電子系を形成する最高被占分子軌道 (HOMO) と強く結合するものであることが見いだされている。山地はこれらのモードと計算に基づく結合係数の大きさをもとに T_c の値を計算することを試み、現実の T_c 値がよく説明できることを示した。すなわち BEDT-TTF 分子の場合 C-S および C=C 間の伸縮モードが電子と特に強く結合し、このほか通常の超伝導機構として知られる音響フォノンの寄与を考慮すると電子対を形成する結合係数は相当大きな値となる。しかし、分子内における電子間クーロン斥力を考慮すると両者はかなり相殺し、その結果 BCS 的近似のもとに超伝導ギャップ方程式を解いて求められる T_c は 8 K 程度になる。このモデルが妥当であるとすれば電子対形成には格子振動が関与していることになるが、在来のそれには音響フォノンが関与していたの

K を越える T_c が見いだされた⁴⁾。また TMTSF, BEDT-TTF とともに中心対称のある分子であるが、中心対称を欠く DMET (図 1) においても T_c は高々 2 K と低いながらも超伝導が実現され⁵⁾、TTF[Ni(dmit)₂]₂, (CH₃)₄N[Ni(dmit)₂]₂ などにおいても超伝導が実現されている⁶⁾。有機物における超伝導は T_c の向上とともにその塩の多様性の拡大という 2 面の発展性をもつ魅力ある研究分野として浮上してきた。

3. 有機電荷移動塩における超伝導の機構

TMTSF 塩で超伝導が見いだされたとき、高 T_c 超伝導状態にはなっているが、準一次元的であるがためにゆらぎが大きく、超伝導現象が見られるに至らないとする説が掲げられた⁷⁾。この説が提示されるきっかけとなったのはトンネル接合および遠赤外スペクトル測定において数 10 K の T_c に相当する超伝導秩序パラメーターが観測されたこと、熱伝導度が数 10 K より急減すること、磁気抵抗が異常に大きいなどの実験事実が見いだされたためである。しかし、これらの実験結果のうち、磁気抵抗を除くものは後の実験により再現されず、また相反するデータが得られるなどして否定されるに至り、ゆらぎ高温超伝導説はほぼ消えるに

をもつものであり、それ自体金属的である可能性が指摘されている。これは可能性であってまだこういったラダーポリマーがマクロな良質物質として実現されているわけではないがポリアセンについてはそれ自体超伝導となる可能性が示されている。また高分子を二次元配列させて、分極性分子をサンドイッチする構造も考えられる。

しかし、現実のポリマーで超伝導を実現するに当たっての当面の課題は、その配列性を良くすることではあるまいか。ポリマーでは高次構造で代表されるこみいった構造が一般的であり結晶性という観点に立つと欠陥の多い構造となっていることが多い。一方、有機物超伝導にしろ酸化物超伝導にしろ欠陥はできるだけ避けるべきと考えられている。金属性ポリアセチレンにおいてもポーラロン機構による超伝導も考えうるとされているが、その実現をはばむ第一の要素はポリアセチレンの欠陥であるとされている。

有機物にこだわらなければ無機高分子 (SN)_x において 0.3 K 位ではあるが超伝導が実現されていることは指摘しておくべきであろう。ただし、高分子であることが超伝導に大きな役割を果たしているとは考えられていない。構造は高分子的ではあるが、通常の異方性を考慮したバンド構造が適用されるものである。

5. あとがき

有機物超伝導への関心のきっかけは高分子超伝導体による T_c の実現にあった。それが机上のモデルと現実に作りうる物質の間のギャップのために今日に至るも実現されていない。一方、酸化物超伝導体により 100 K に至る高 T_c が実現されてしまった。このような事態に直面して有機物超伝導体の研究はどの方向に向かうべきであろうか。

酸化物超伝導の出現は新しい状況をもたらした。この物質は在来の超伝導体にみない、クーロン相互作用が強く、荷電担体濃度が低く、しかも低次元的な系である。その機構については今日、議論百出まだ決着の見通しはなく、在来の超伝導とは全く異質の機構の可能性さえ指摘されている。

ひるがえって有機電荷移動塩における超伝導にはこれに相通ずる性質が少なからず指摘されている。クーロン斥力の効果、低電子濃度、低次元性といったことがこれに相当する。しかし、酸化物では銅の 3d あるいは酸素の 2p にある正孔が導電にかかわっているとされるのに対し、有機物超伝導体ではこれに相当するものを指摘できる訳ではなく、機構については今後の検討に待たなくてはならない。とはいえ、新しいスキームに基づくより高 T_c の超伝導についての期待がも

たれるようになった。

有機高分子における高温超伝導の実現についてはいまだその当否を論ずる手がかりに欠ける。当面実験的アプローチを着実にすすめるためには欠陥の少ない高分子素材を用意することが必要ではなからうかと考える。これはこれまでの高分子素材についての研究から困難なものと解釈されるかも知れないが、導電性高分子などの研究により一步一步と前進させられているという事実も指摘しておいてよからう。

有機物質における超伝導を狙う最大の理由は T_c の向上にあったといつてよい。その T_c が酸化物超伝導体で実現されたとなったとき、有機物超伝導材料は不要となるであろうか。答えは否である。超伝導が常温付近で実現されたとすると、その応用範囲はマイクロエレクトロニクスより大規模なエネルギー応用まで極めて広範にわたる。当然利用される物性にしても要求は多様化するに違いない。一つのタイプの材料でこれを満たすことはできず、相補する異なったタイプの材料が必要とされるだろう。例えばセラミックスである酸化物と有機物では力学物性は両極端といつてよい。機構、物質の構造が異なれば同程度の T_c をもつものであっても物性が異なる。物質の多様化によって材料選択の幅を広げておくことが重要である。

文 献

- 1) W.A. Little: *Phys. Rev.*, **134**, A1416 (1964)
- 2) 石黒武彦, 安西弘行: *パリティ*, **11**, 64 (1986)
- 3) 有機超伝導の研究の現状を知るための資料として: *Physica* **143B** Nos.1~3 (1986); *Synthetic Metals*, **19**, Nos.1~3 (1987); *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **119**, Nos.1~4 (1985); *J. de Physique* (Paris) **C3-1983** (1983)
- 4) H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Saito, K. Ohshima, A. Kawamoto, J. Tanaka: *Chem. Letters*, **1987**, 55 (1987)
- 5) K. Kikuchi, M. Kikuchi, T. Namiki, K. Saito, I. Ikemoto, K. Murata, T. Ishiguro, K. Kobayashi: *Chemistry Lett.*, **1987** 931 (1987)
- 6) L. Brossard, M. Ribault, L. Valade, P. Cassoux: *Physica*, **143B** (1986)
- 7) D. Jerome, H.J. Schulz: *Adv. in Physics*, **31** 299 (1982)
- 8) J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer: *Phys. Rev.*, **108**, 1175 (1957)
- 9) K. Yamaji: *Solid State Commun.*, **61**, 413 (1987)
- 10) Y. Hasegawa, H. Fukuyama: *J. Phys. Soc. Japan*, **56**, 877 (1987)
- 11) S. Nakajima: *J. Phys. Soc. Japan*, **56**, 871 (1987)
- 12) D. Davis, H. Gutfreund, W.A. Little: *Phys. Rev.*, **B13**, 4766 (1976)
- 13) W.A. Little: *J. de Phys.* (Paris) **44**, C3-819 (1983)