

「有機物性論」

- 1 分子性導体の発展—半導体から超伝導まで—
- 2 分子性導体の結晶構造
- 3 分子性導体のバンド構造
- 4 分子性物質—磁性体
- 5 分子性物質—フェルミオロジー、低次元物性、超伝導
- 6 有機エレクトロニクス：非線形伝導と電界効果

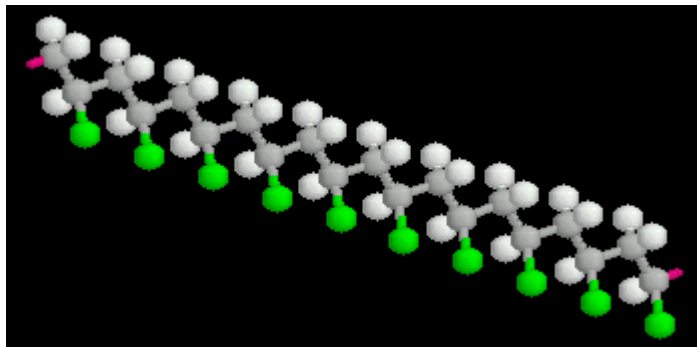
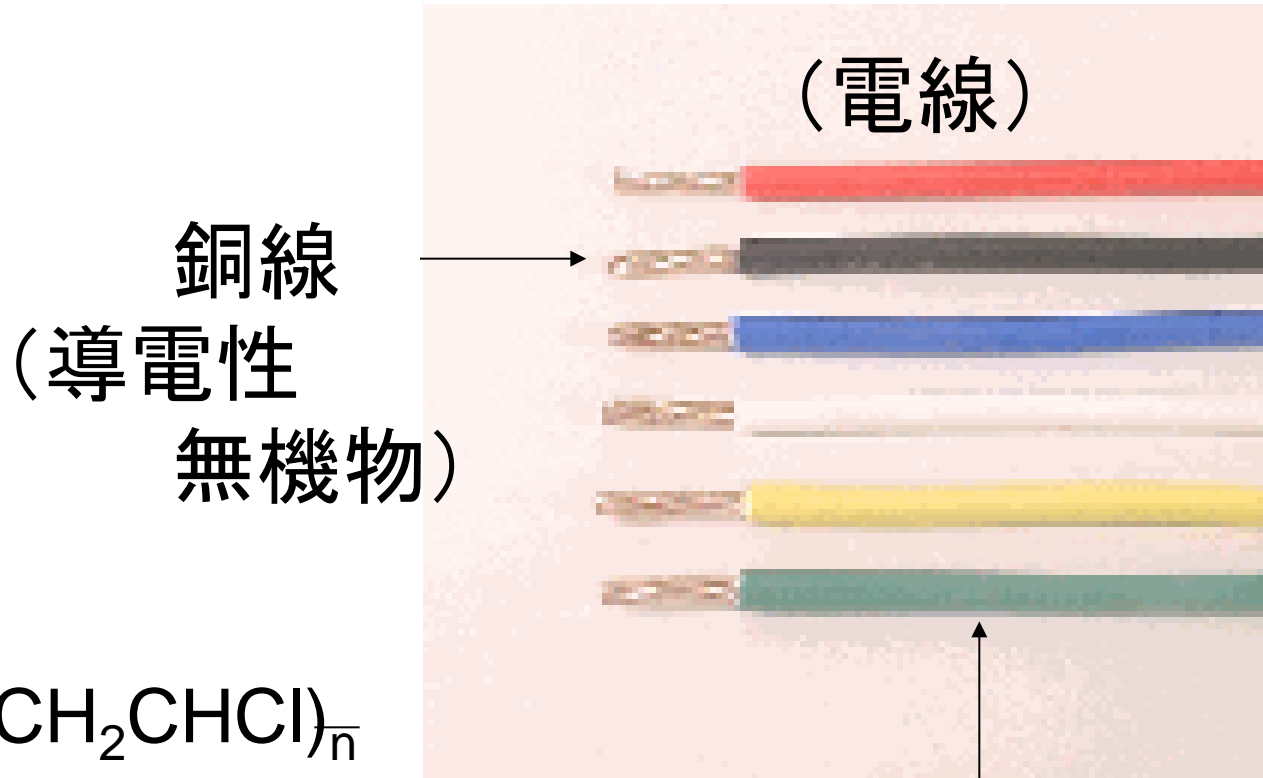


分子性導体の発展 —半導体から超伝導まで—

(東京大学物性研究所・
凝縮系物性研究部門)

森 初果

有機物 → 通常電気を流さない絶縁体



被覆—ポリ塩化ビニル(PVC)
(絶縁性有機物)

有機物と無機物

1. 1700年代

有機物 生命の働き(生命力)の**有**る物 → 動植物

無機物 生命の働き(生命力)の**無**い物 → 鉱物

2. 1816年 Michel Chevreul 有機物が作れる！
動物性脂肪 + NaOH → セッケン → 脂肪酸
グリセリン

3. 1828年 Friedrich Wohler

無機物から有機物を作れる！ ~~生命力~~

シアン酸アンモニウム → (加熱) 尿素

有機物

炭素化合物（一酸化炭素、二酸化炭素、炭酸化合物を除く）

The periodic table shows elements highlighted in various colors: Carbon (C) in red, Hydrogen (H) in blue, Nitrogen (N) in blue, Sulfur (S) in yellow, Chlorine (Cl) in yellow, Bromine (Br) in brown, and Iodine (I) in purple. A 3D effect is applied to the Carbon element cell.

H																He	
Li	Be											B	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

C **H** **N** **S** **Cl** **Br** **I**
炭素、水素、窒素、イオウ、塩素、臭素、ヨウ素

(例) 紙、砂糖、ろう、エタノール、石油、石油製品(プラスチック)
食品添加物、染料、医療品→人間の生命活動にかかわる物質

有機伝導体と無機伝導体の室温伝導度

この領域を開拓

TTF·TCNQ(有機金属)
有機超伝導体
ペリレン・臭素(良導性半導体)

有機物 無機物

伝導性

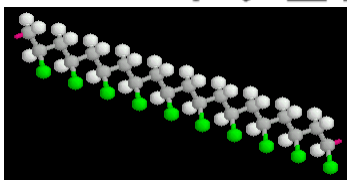
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
金属
↑
半導体
↓
絶縁体

- ← Au, Ag, Cu (金、銀、銅)
- ← Bi (ビスマス)
- ← Ge (ゲルマニウム)
- ← Si (シリコン)
- ← 塩化ナトリウム
- ← ガラス



ポリアセチレン →

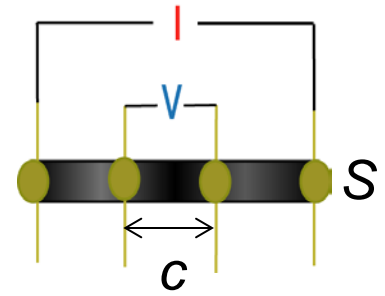
ポリ塩化ビニル →



$$R \text{ (抵抗)} = V / I = \text{電圧} / \text{電流}$$

$$\rho \text{ (}\Omega \text{ cm)} = V / I * S / c$$

$$\sigma \text{ (S cm}^{-1}\text{)} = 1 / \rho$$

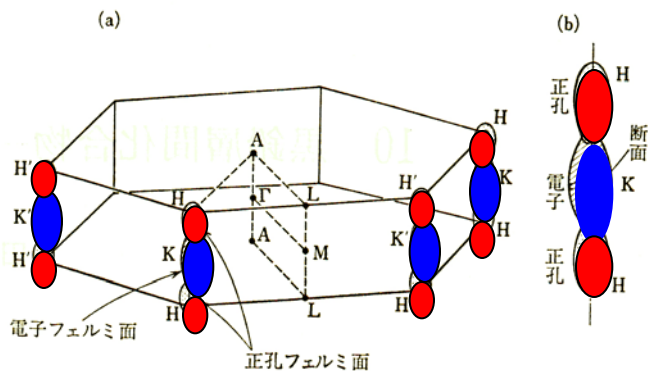
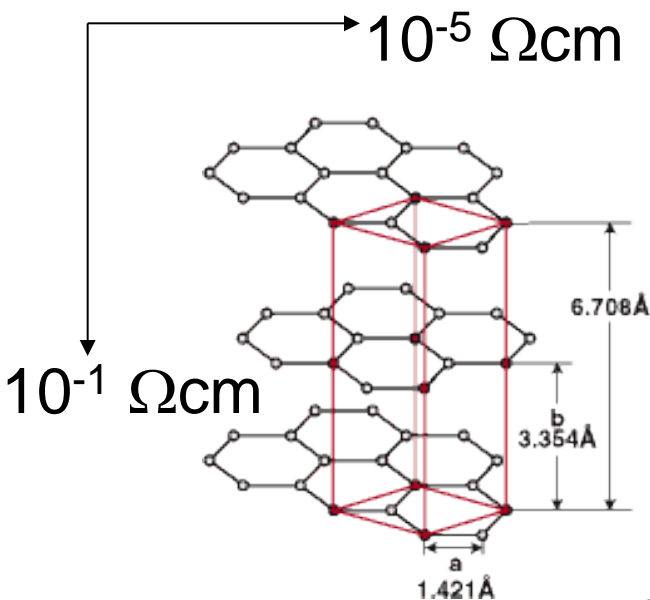


絶縁性

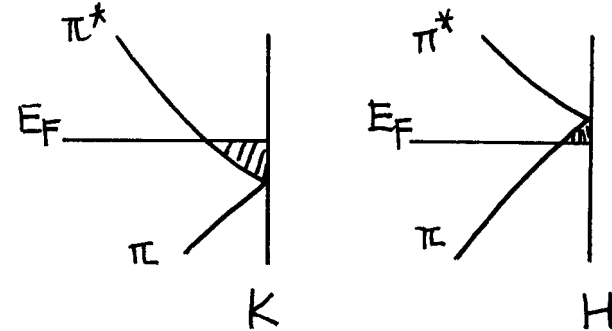
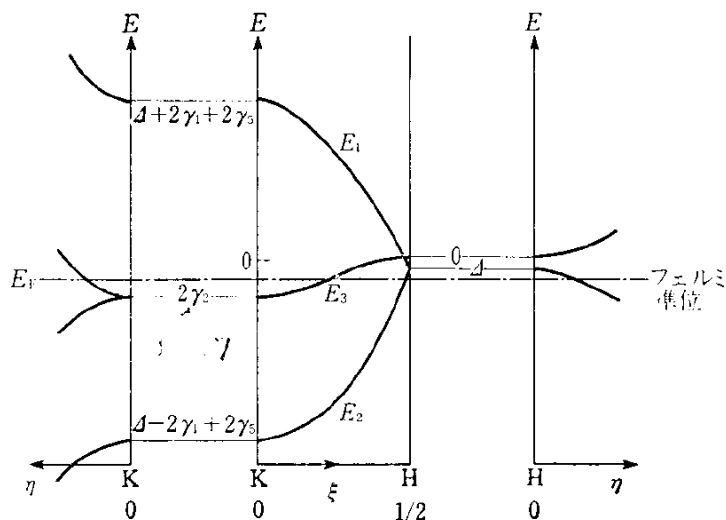
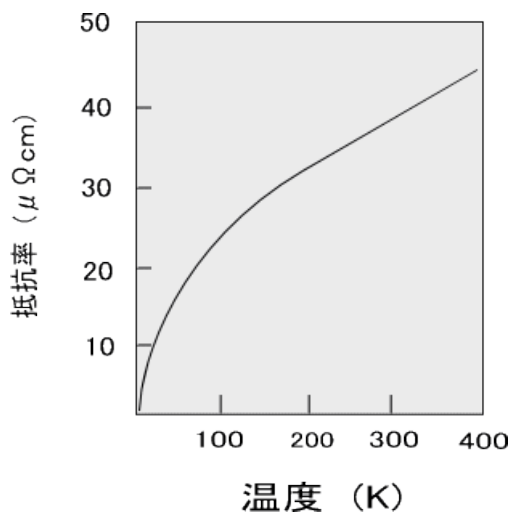
伝導度 log(S cm⁻¹)

1940年代 グラファイトの研究

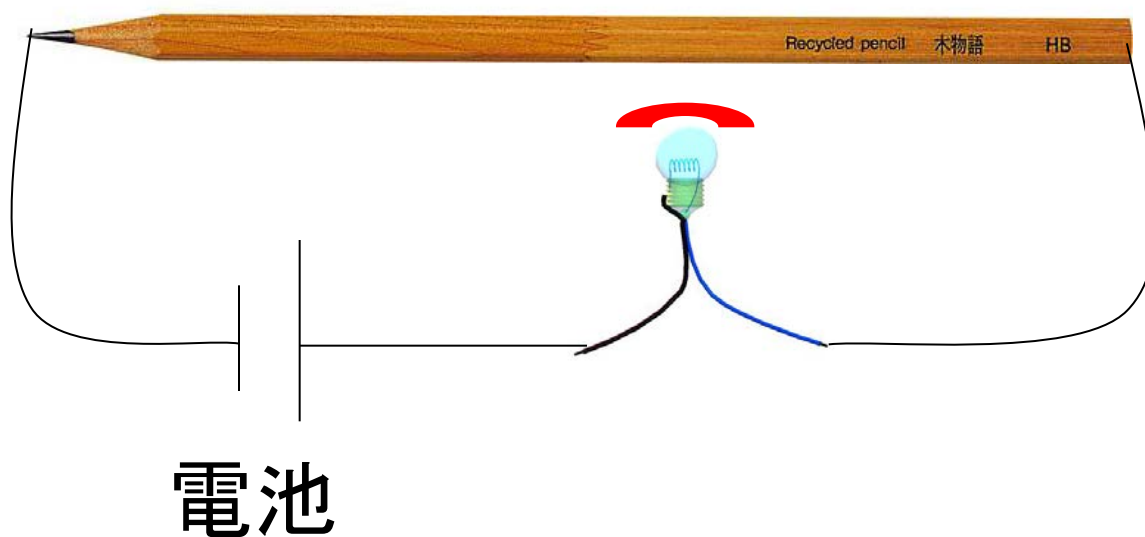
層状構造無機化合物 異方性が大きい



電子とホール2キャリアの半金属

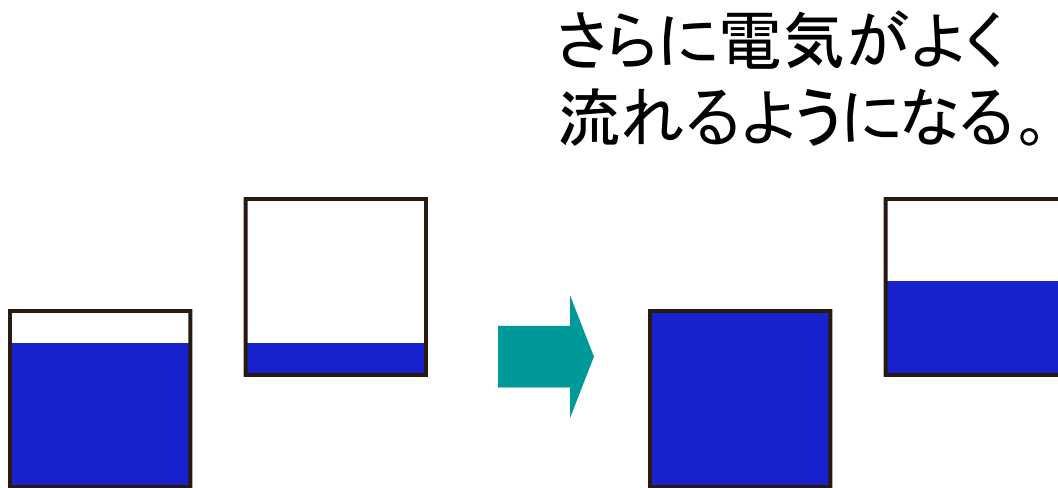
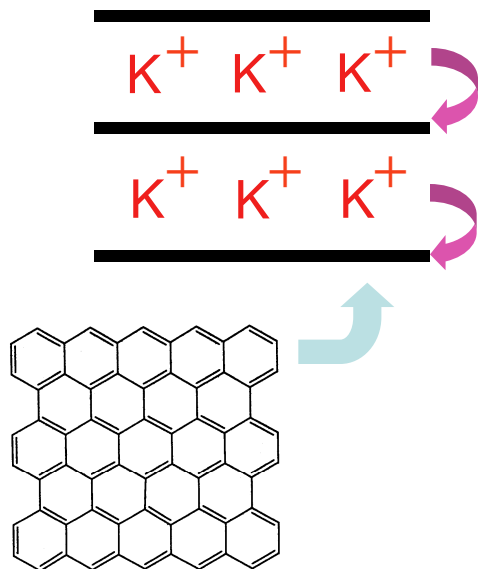


B,HB,F,Hの鉛筆でどれが一番
電気が流れるか？

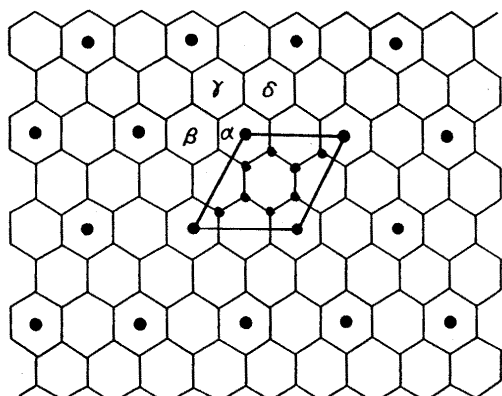


伝導性

グラファイト層間化合物



ドーピング



C_8K

非常に低温で超伝導になる。

C_8K $T_c = 0.39-0.55$ K

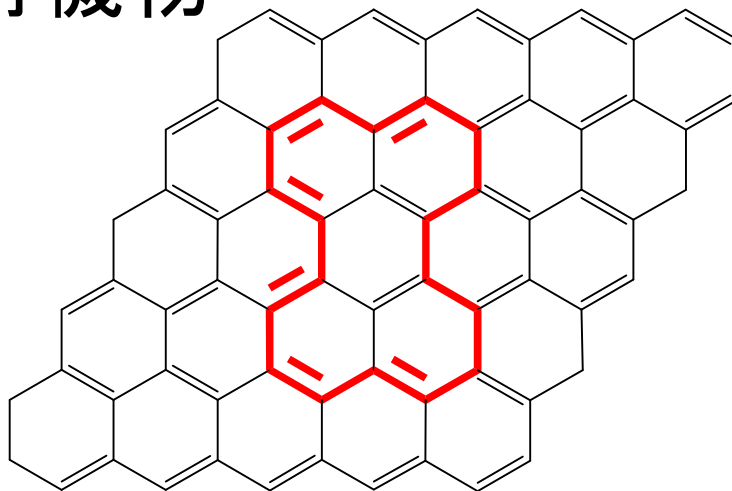
C_8Rb $T_c = 0.03-0.15$ K

C_8Cs $T_c = 0.02-0.14$ K

図6 グラファイト・カリウム C_8K 中のカリウム原子(●印)の配置

初の導電性有機物

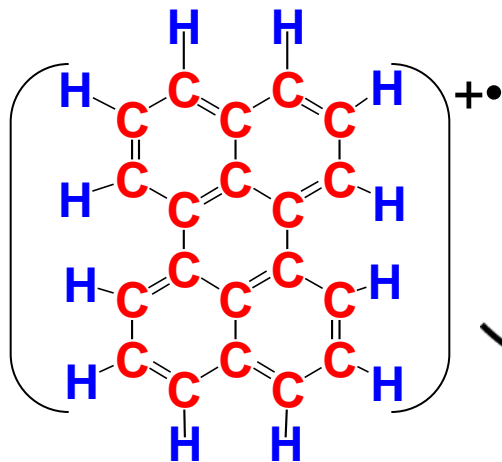
グラファイト
(無機物)



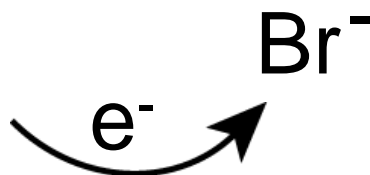
1954年 初の導電性有機物

有機半導体(赤松、松永、井口), *Nature*, **173**, 168 (1954).

ペリレン
(有機物)



(1 Ωcm , $E_a=0.055\text{ eV}$)



電荷移動 → 電荷移動錯体

電荷移動錯体 charge-transfer complex

* 電子供与体 electron donor

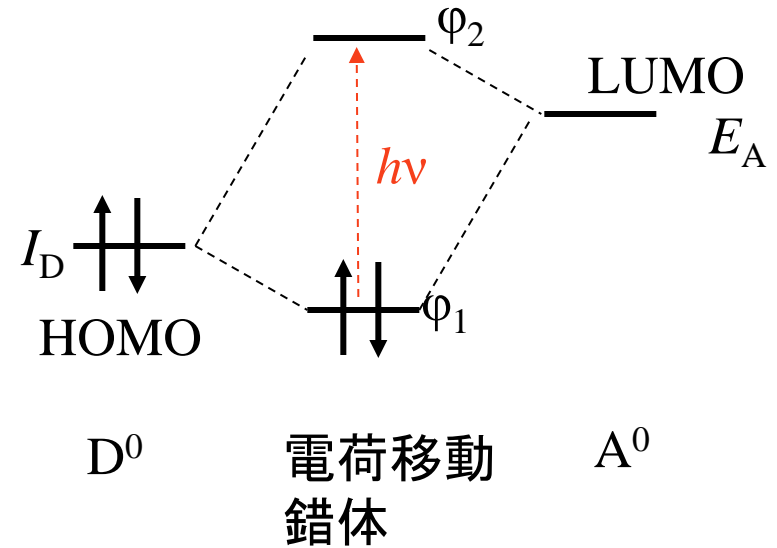
酸化されて $D^0 \rightarrow D^+$ になりやすい物質
HOMOのレベルが高い物質、 I_D 小

* 電子受容体 electron acceptor

還元されて $A^0 \rightarrow A^-$ になりやすい物質
LUMOのレベルが低い物質、 E_A 大

D^0A^0 中性電荷移動錯体

D^+A^- イオン性電荷移動錯体



* R.S.Mullikenの分子間電荷移動相互作用の理論 1951年

$$\phi_1 = a_1\phi(D^0A^0) + a_2\phi(D^+A^-)$$

$$\phi_2 = a_1\phi(D^0A^0) - a_2\phi(D^+A^-)$$

電荷移動吸収 (可視～近赤外) ピレンーパラベンゾキノン 赤色(500nm)

$$h\nu = I_D - E_A - E(D^+A^-) \sim E_{\text{redox}}(\text{HOMO}) - E_{\text{redox}}(\text{LUMO})$$

I_D : ドナーのイオン化エネルギー

E_A : アクセプターの電子親和力

$E(D^+A^-)$: D^+ と A^- の静電エネルギー

酸化還元電位(cyclic voltammetry)

vs. SCE (標準カロメル電極 Hg/Hg₂Cl₂)
= 0.24 V + NHE(標準水素電極)

vs. Ag/AgCl = 0.22 V NHE

フェロセン=0.38 V vs. SCE

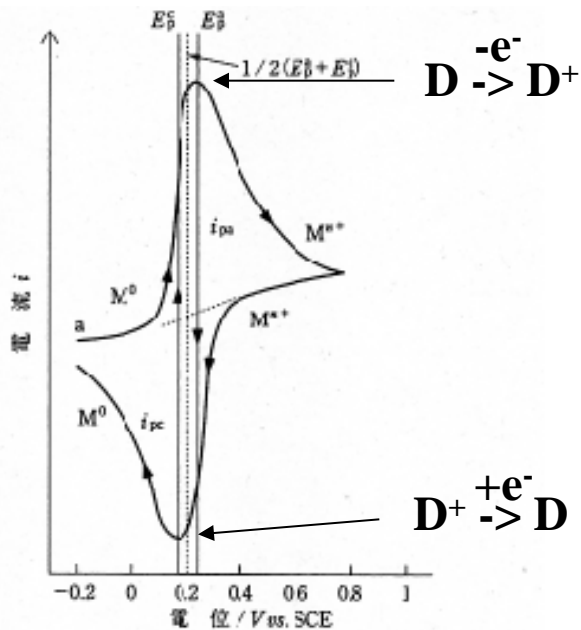
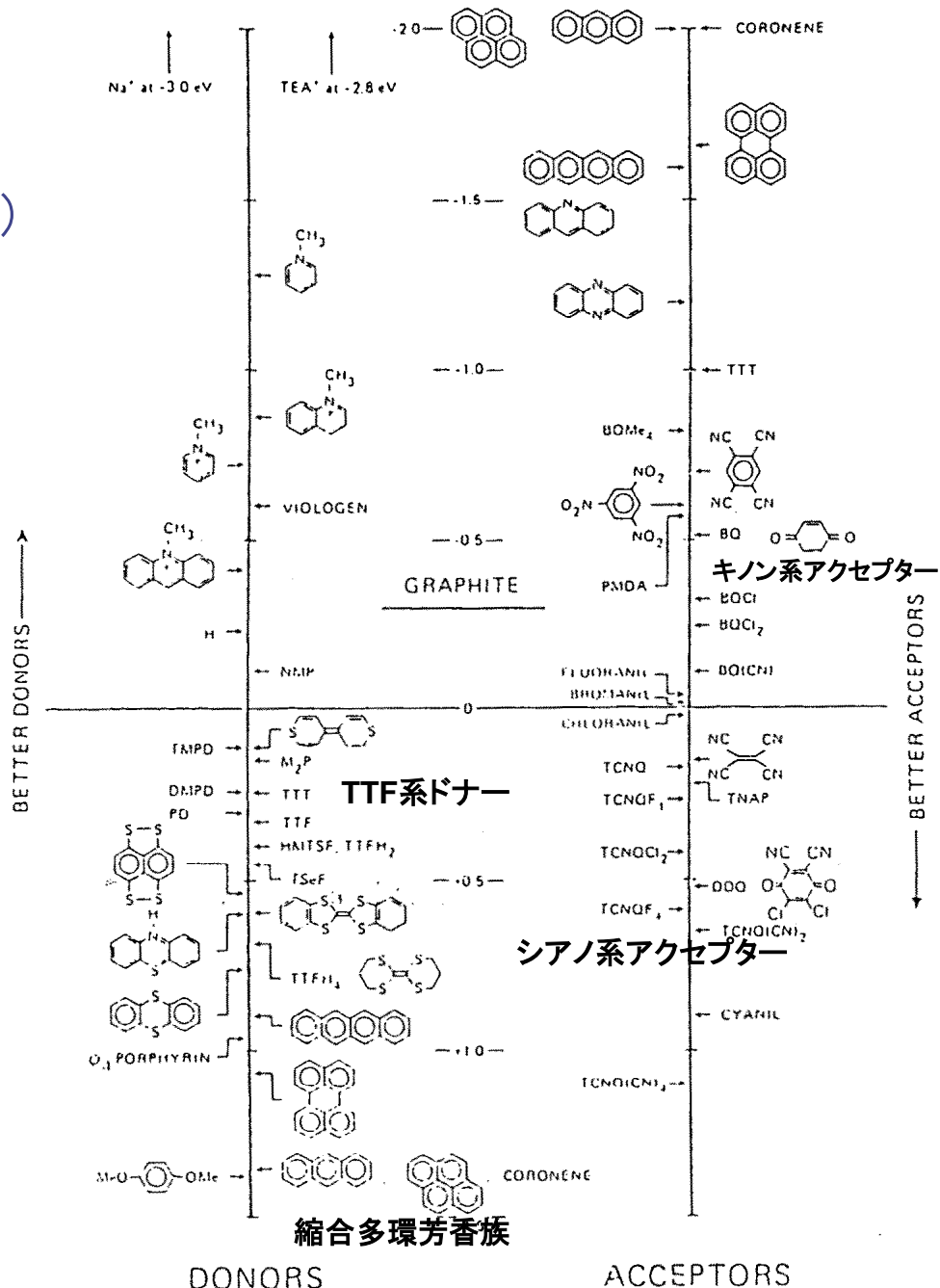


図3.15 サイクリックボルタンメトリー(CV)での電流-電位曲線の一列。 E_p^o , E_p^r は酸化・還元プロセスのピーク電位, i_{pa} , i_{pc} は酸化・還元プロセスのピーク電流である。



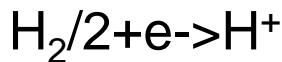
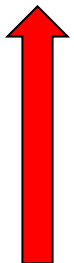
良い電子ドナーとアクセプター

酸化電位
~HOMO準位

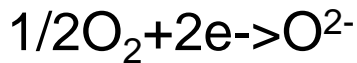
イオン化
ポテンシャル
 I_p (eV)

還元電位
~LUMO準位

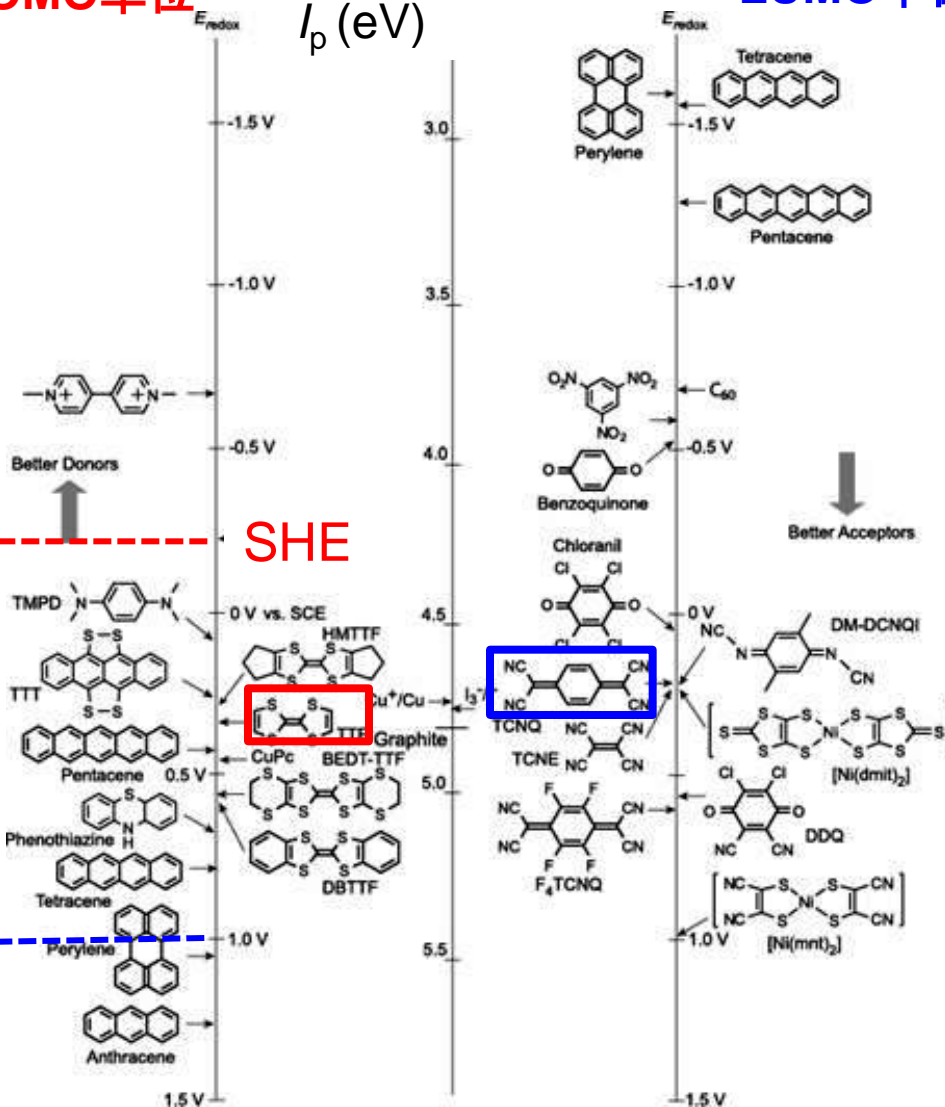
良い電子ドナー



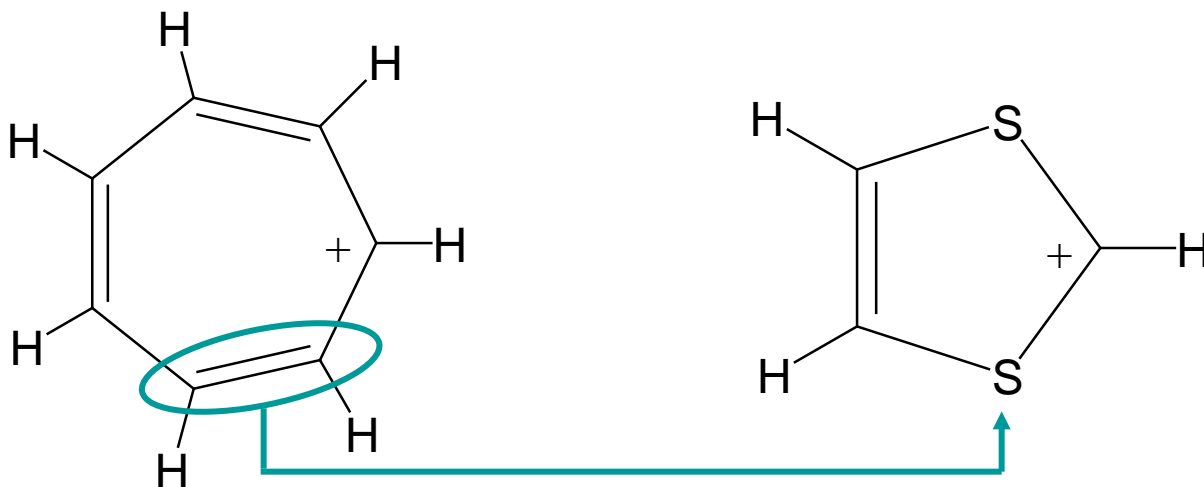
SHE



良い電子アクセプター



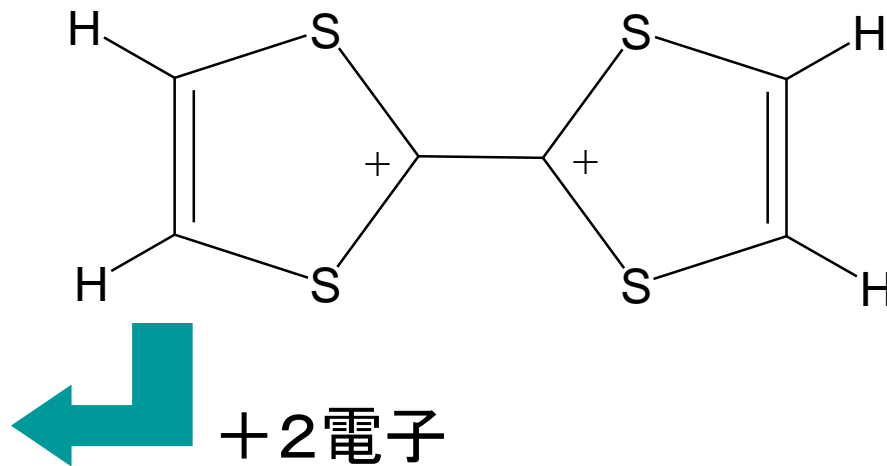
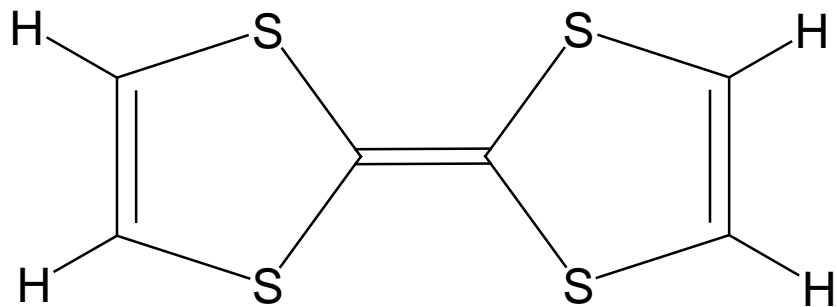
酸化されやすい分子



Sは π 電子2個



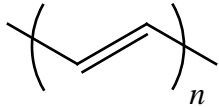
テトラチアフルвален (TTF)
+になり易い分子



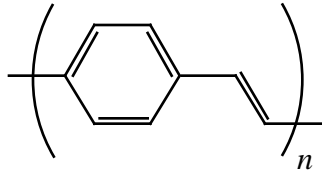
+2電子

有機伝導体構成成分

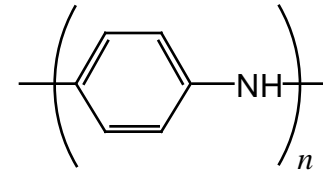
導伝性高分子：共役π系を持つ高分子



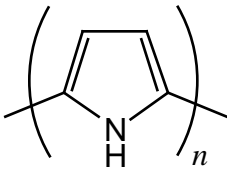
polyacetylene



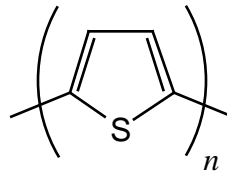
poly(phenylenevinylene)
PPV



polyaniline



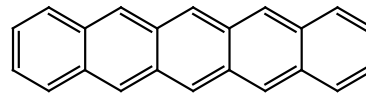
polypyrrole
固体コンデンサー



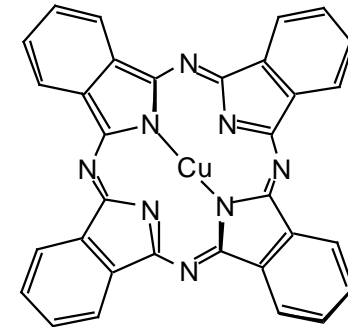
polythiophene

低分子

有機半導体

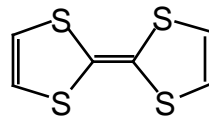


pentacene
有機トランジスタ

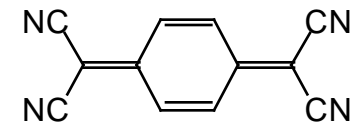


phthalocyanine CuPc

電荷移動錯体

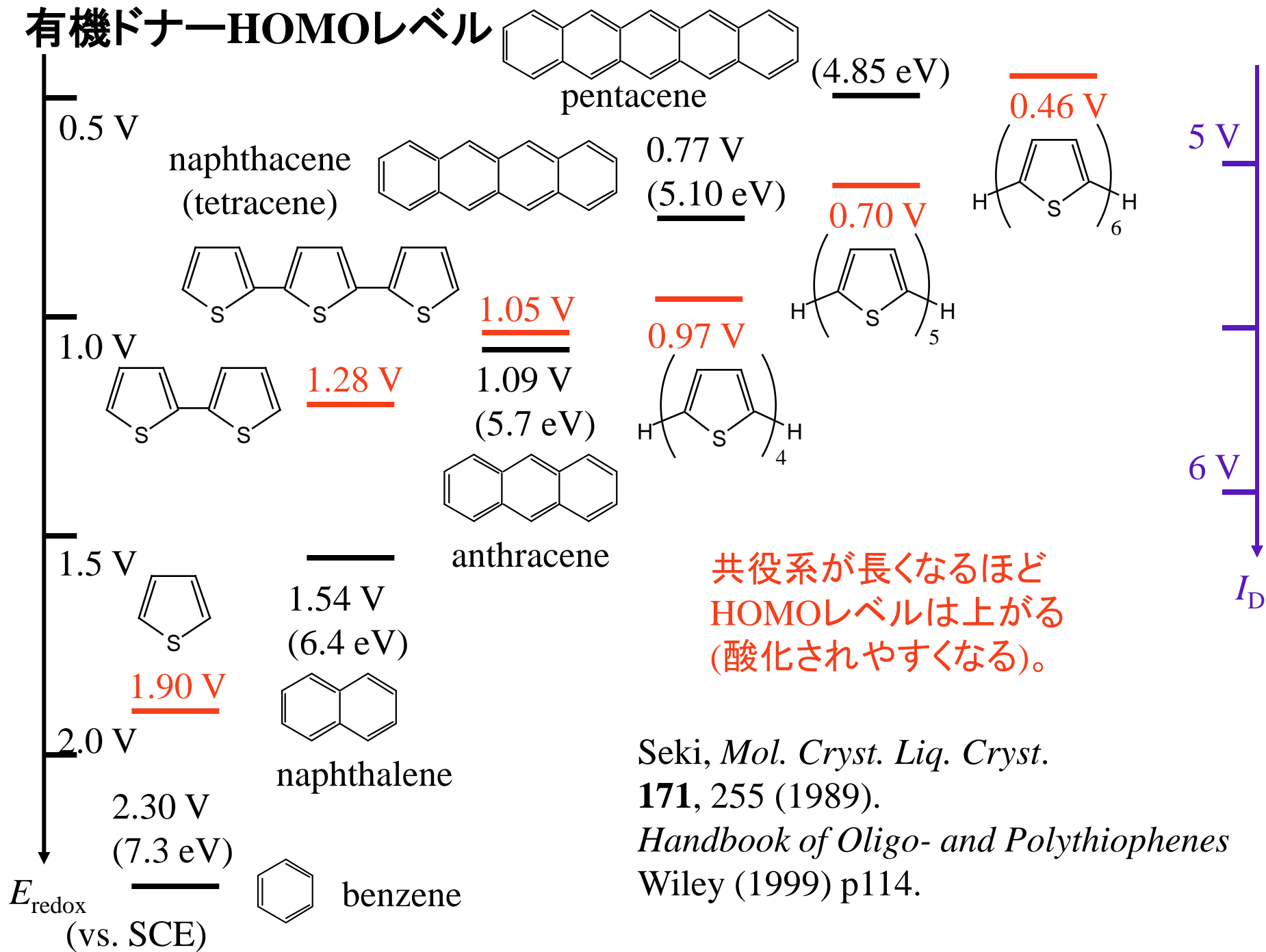


tetrathiafulvalene
TTF



tetracyanoquinodimethane
TCNQ

有機ドナーHOMOLレベル



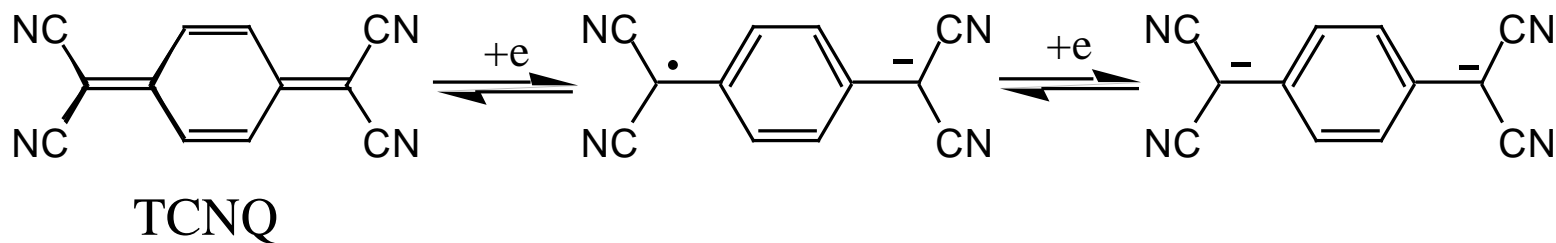
良いアクセプターTCNQ

1938年 デュポン

テトラフルオロエチレン→テフロン

→シアノ化合物合成

1960年 Tetracyanoquinodimethane



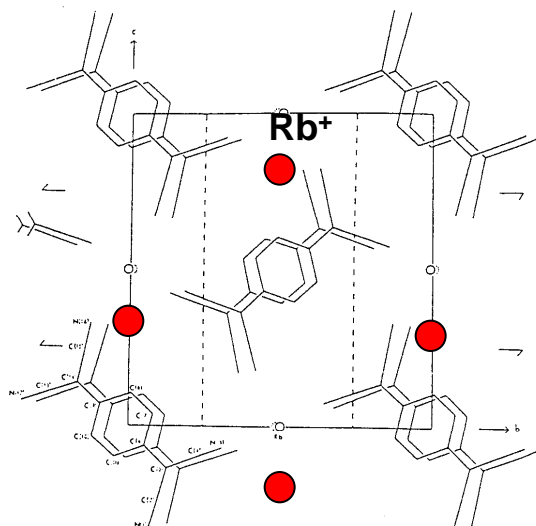
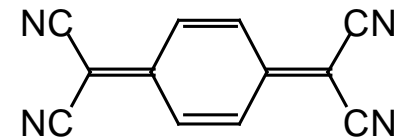
対称性が良く、平面的で、電子吸引基が遠く離れたアクセプター

D.S.Acker et al., J.Am.Chem.Soc., 82, 6408(1960). Du pontのグループ。

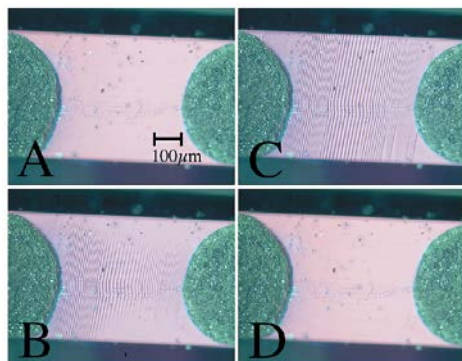
TCNQ錯体(1): 安定な電荷移動錯体

(1) M(TCNQ) (M=アルカリ金属)

$\sigma_{RT} = 10^2 \sim 10^4 \Omega\text{cm}^{-1}$ (1:1塩なのでMott絶縁体)



Rb(TCNQ)の一次元
カラム構造



K(TCNQ)の
スピンパイエルス
J.G.Veprer, Chem.
Phys. Lett.,
3,427(1969)

K(TCNQ)の**非線形伝導**
R. Kumai et al., Science
284,1645(1999).

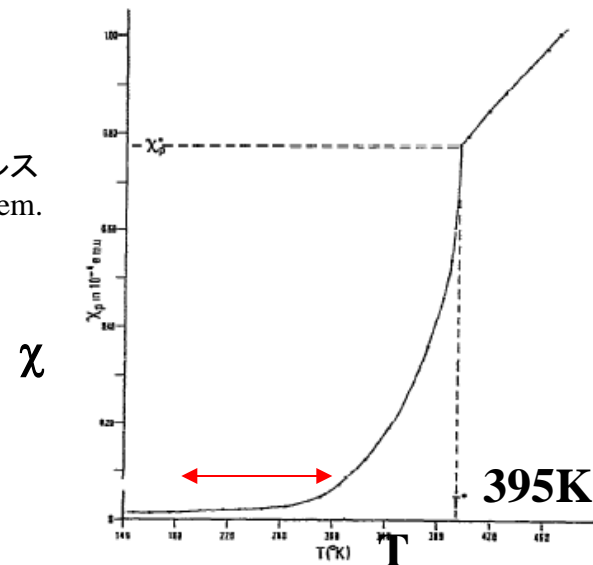


Fig. 1. Temperature dependence of the molar paramag-

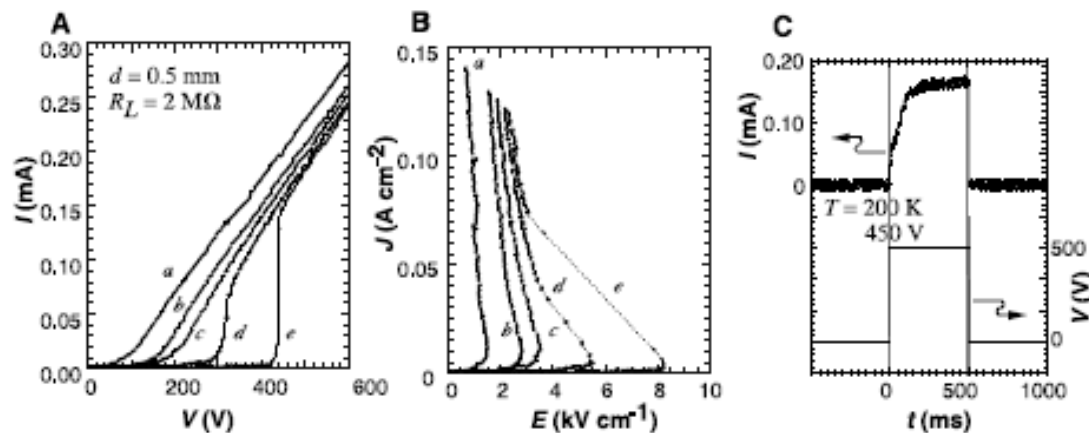
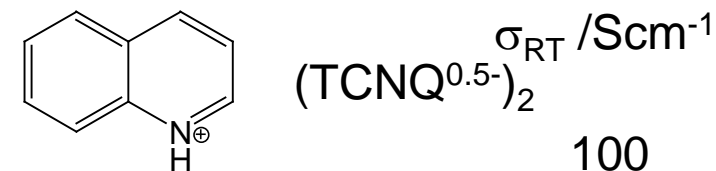


Fig. 2. (A) I - V characteristics (I vs V) of the crystal at various temperatures (curve a, 300 K; curve b, 280 K; curve c, 230 K; curve d, 180 K, curve e, 180 K) with the circuit composed of the K-TCNQ crystal with the electrode gap (d) and the load resistor (R_L) in series. (B) J - E characteristics (J , E vs E) of the crystal at the respective temperatures. (C) Temporal response of the current switching at 200 K measured with the use of a 450-V voltage pulse with a duration of 500 ms.

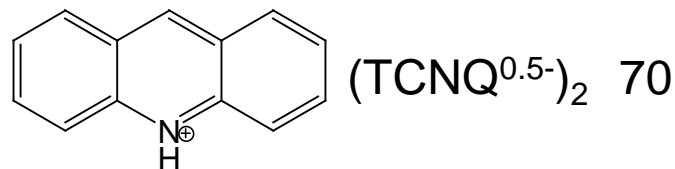
TCNQ錯体(2): 室温付近で高伝導性、金属性

(2) $M_x(\text{TCNQ})$ (M=有機カチオン)

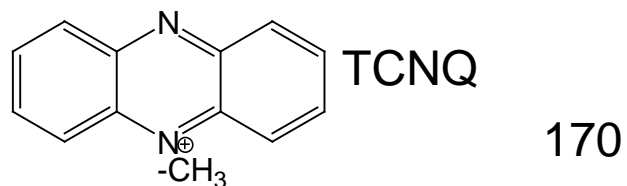


Quinolinium

100



Acridinium

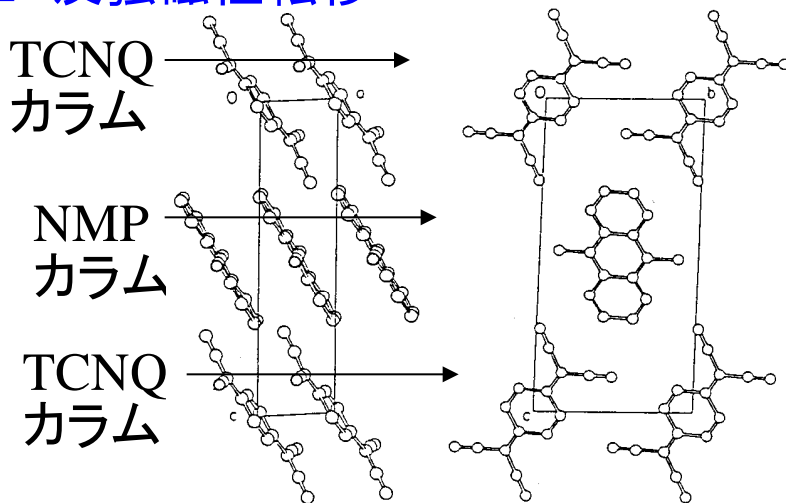


170

N-methylphenazium (NMP)

*最初の「Organic Metal」1966

* $T_N \approx 30 \text{ K}$ “反強磁性転移”

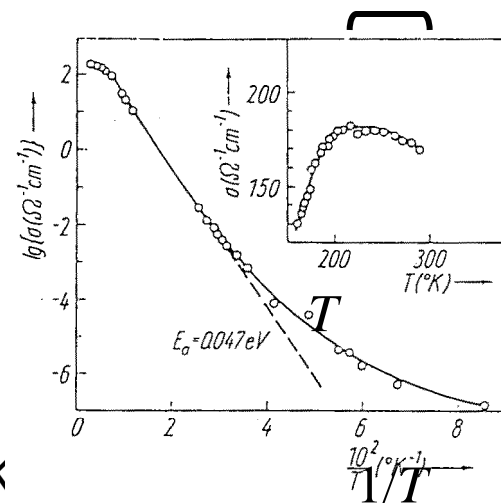


分子積層型

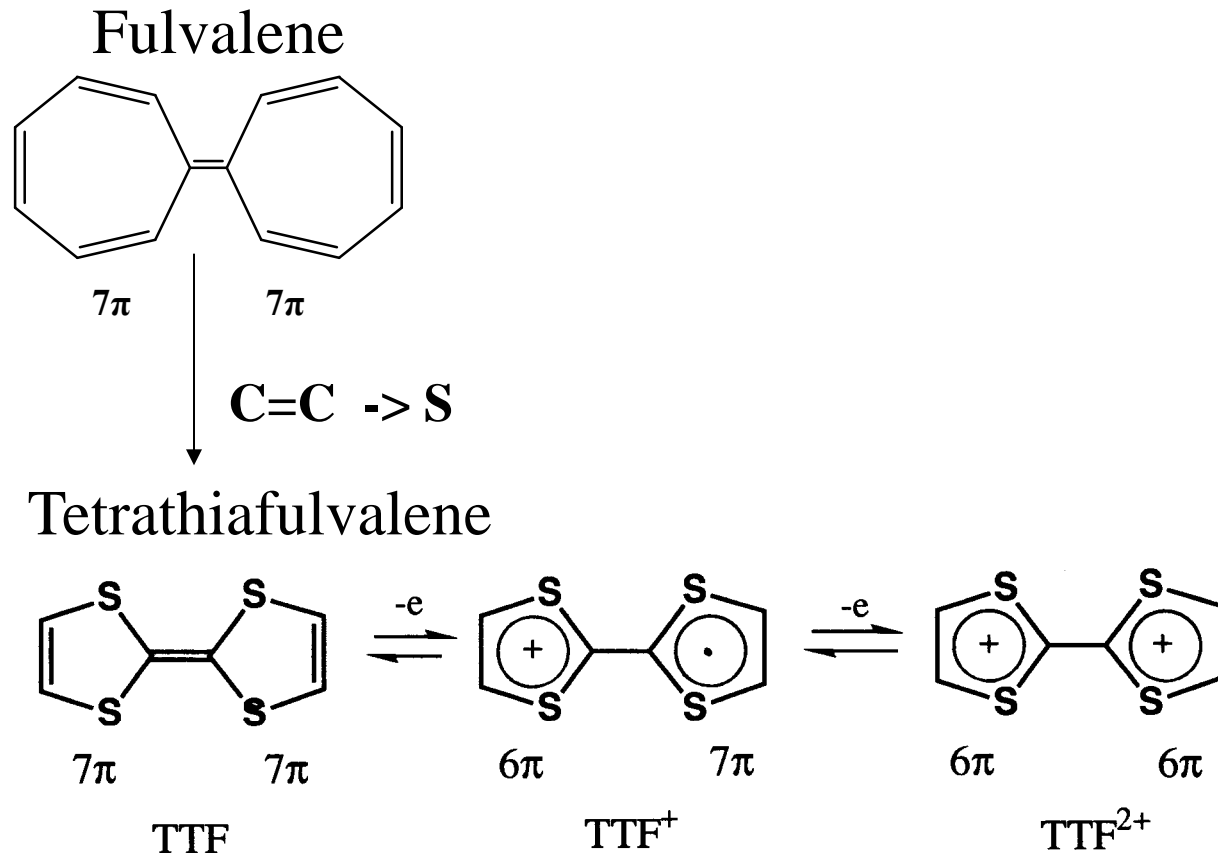
200 K ~ 室温で金属

電気伝導度

~200K



良いドナー-TTF



優れた溶解性、中性、イオン化状態の安定性
“ヒュッケル則”、“ヘテロ原子”による等電子置換

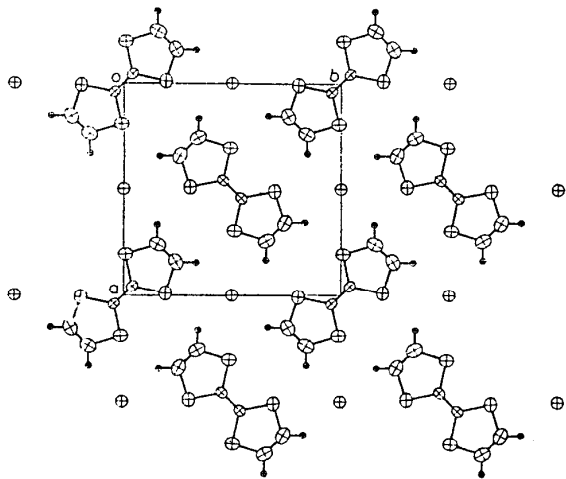
F.Wudl et al., J.C.S.Chem.Comm., 1453(1970).

D.L.Coffen et al., J.Am.Chem.Soc., 93, 2258(1971).

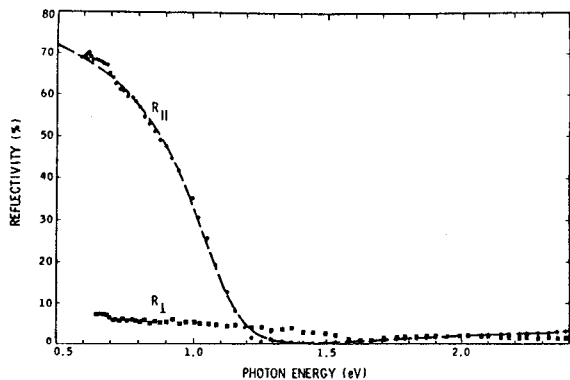
(TTF) X_x : 典型的な一次元金属 (X=Cl, Br, I, SCN, $x \sim 0.71$)

Peierls転移 ← 200 K以下で非磁性絶縁体

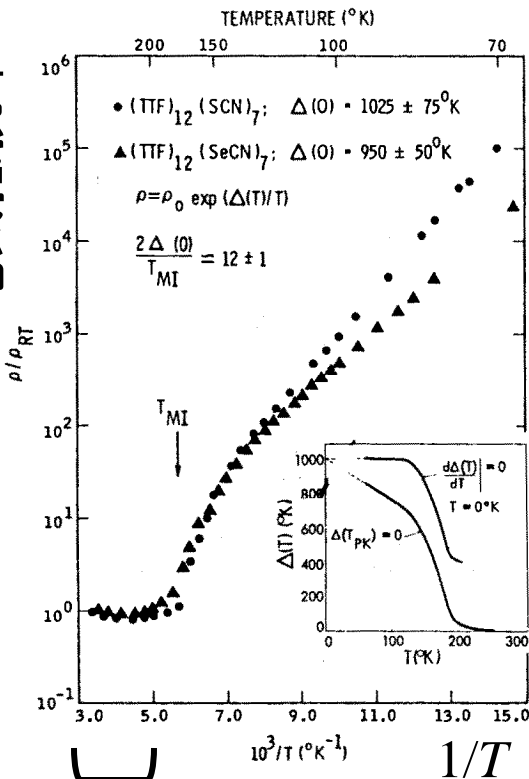
一次元カラム構造



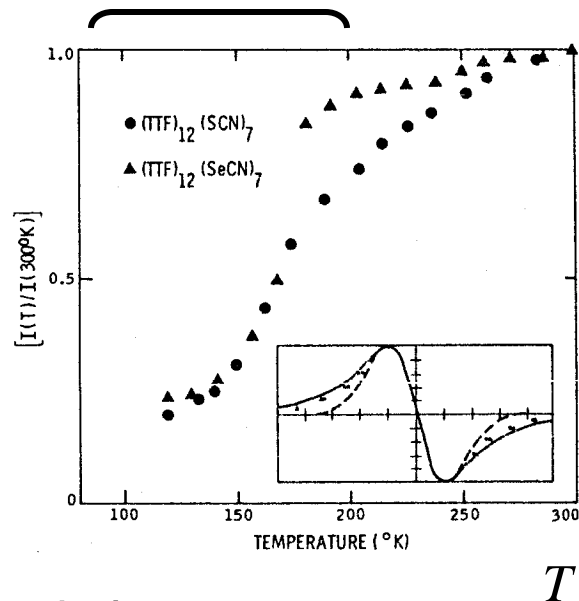
反射率:
強い一次元性



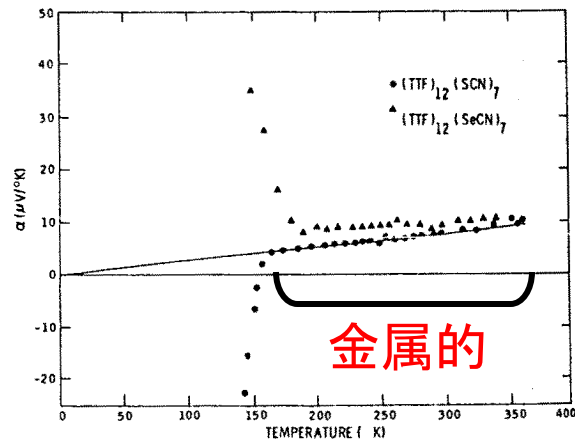
電気抵抗率



200 K以上で金属的



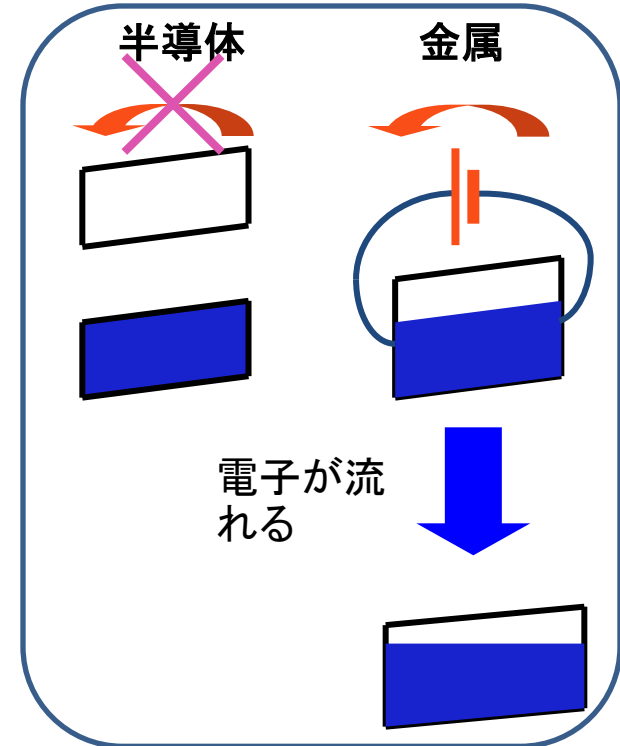
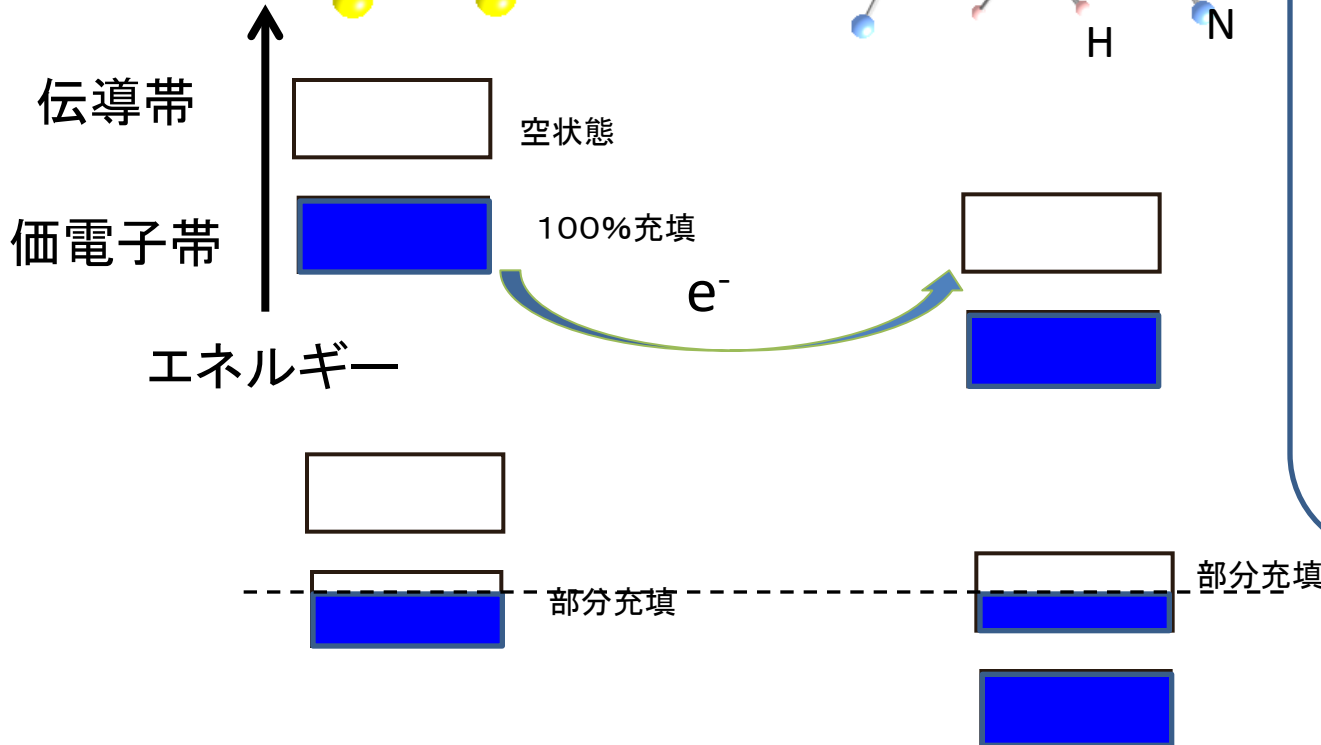
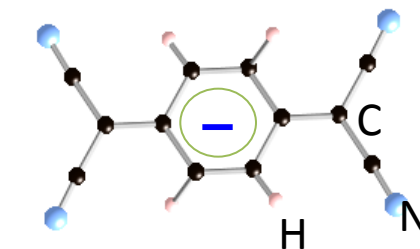
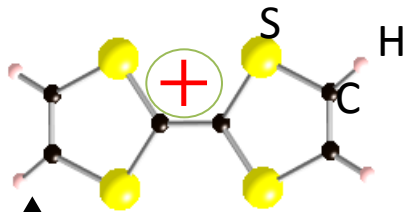
熱起電力



金属的

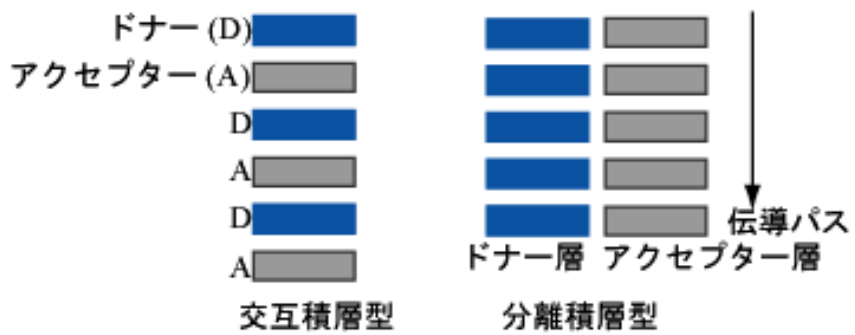
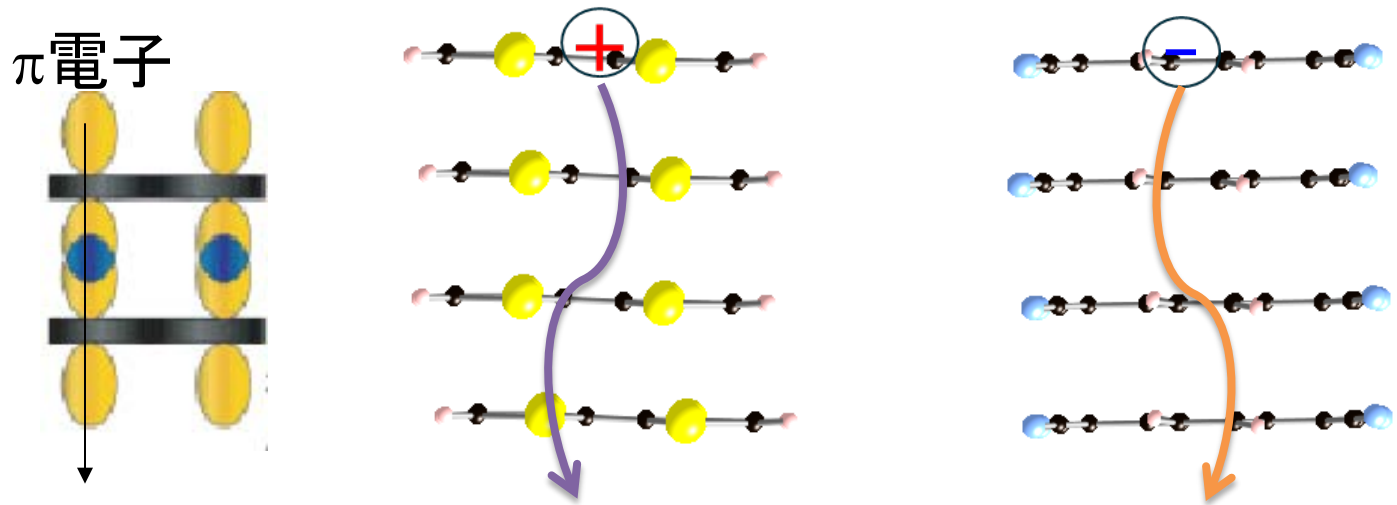
有機物に電気を流すには (1) ?

(1) 自由電子を作る—電荷移動



有機物に電気を流すには (2) ?

(2) 伝導パスの形成—分離積層

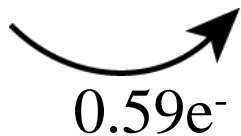


中性、イオン性; 低伝導

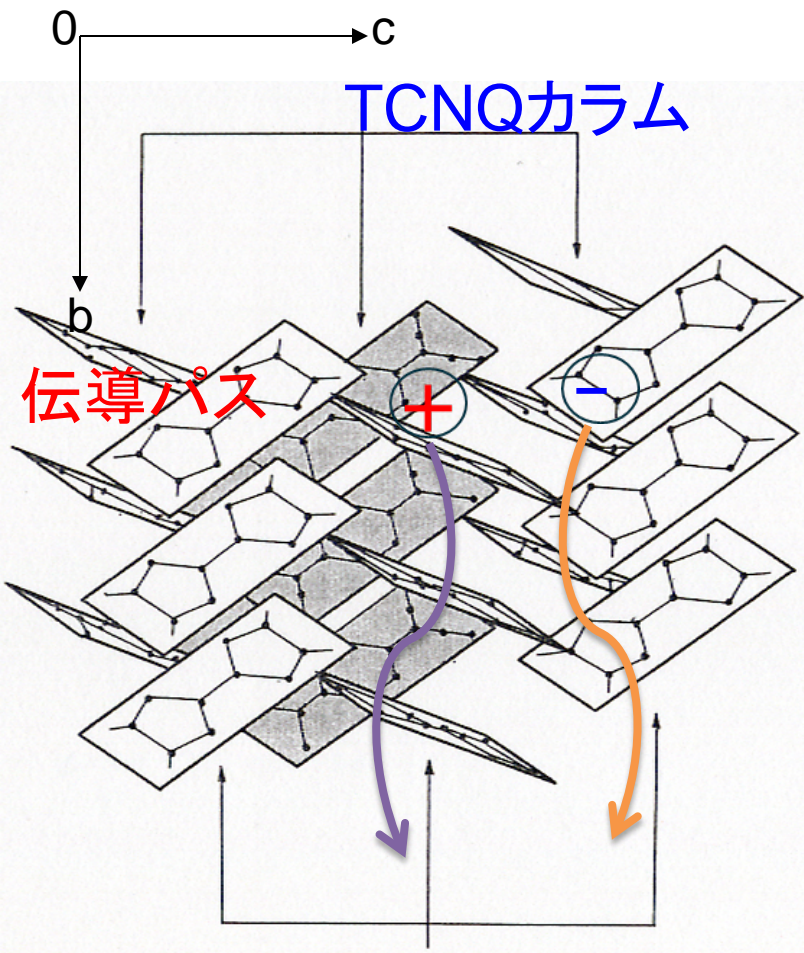
部分電荷移動; 高伝導

初の安定な一次元性有機金属

TTF · TCNQ



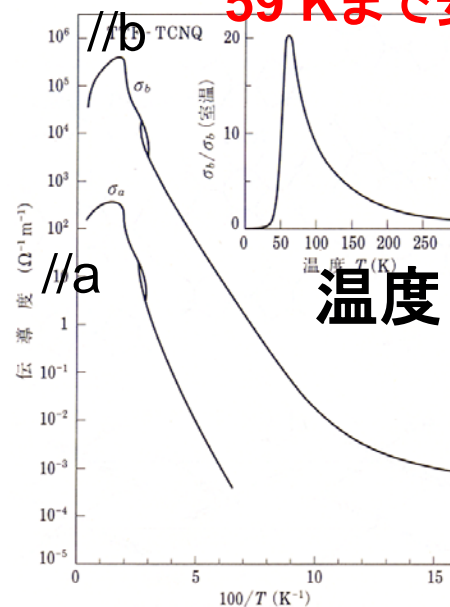
59 Kまで安定な金属



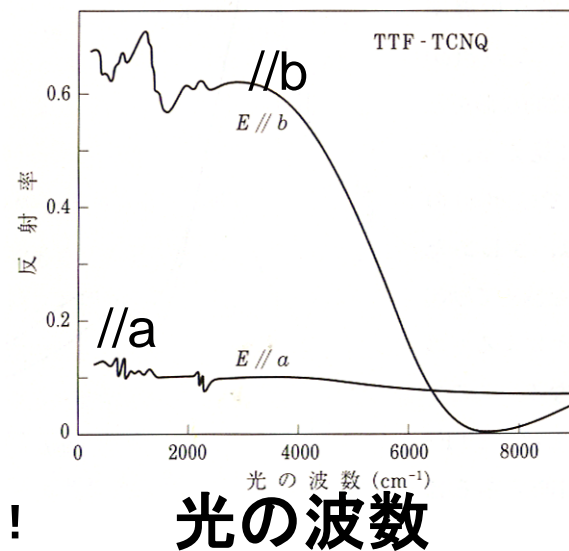
TTFカラム

1次元性ゆえの電荷揺らぎ、パイエルス絶縁化が面白い！

伝導率

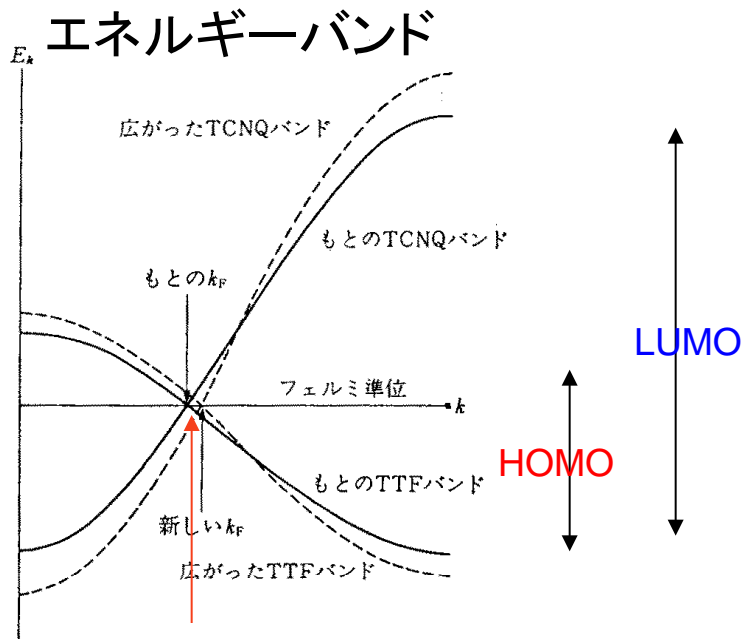


反射率



光の波数

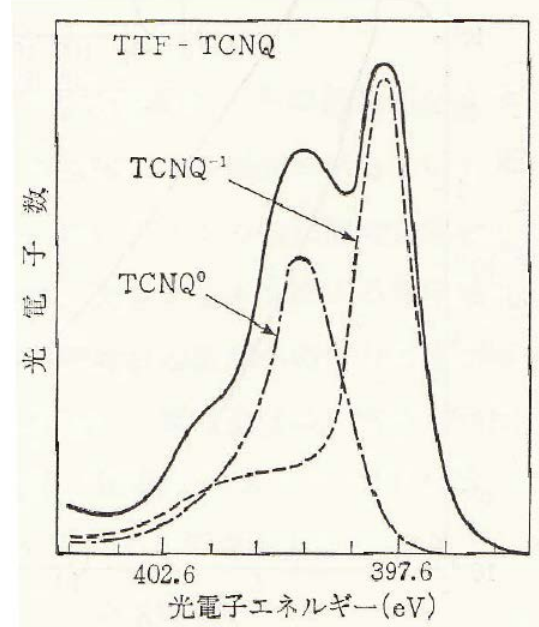
TTF・TCNQの電荷移動量 γ



TTFのHOMOバンドとTCNQのLUMOバンドが
 $2k_F = 0.59(\pi/b)$ で交差。→電荷移動量0.59電子/分子

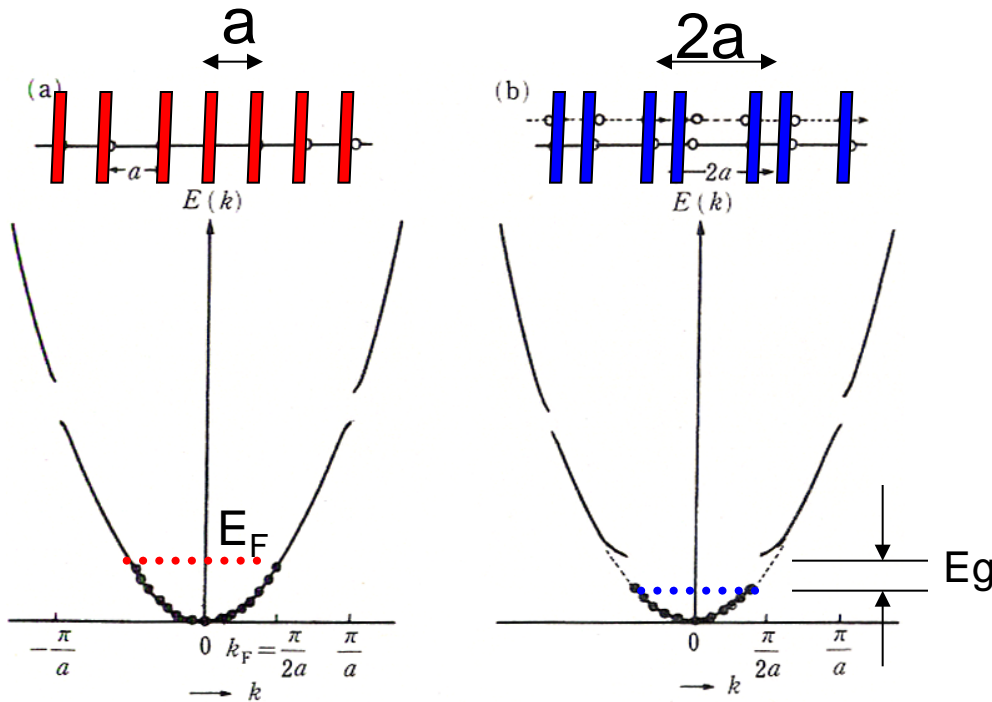
(1)精密X線構造解析による電子密度分布より
 $*\gamma = (0.48 \sim 0.60) \pm 0.15$

(2)X線光電子分光
 $*N$ 原子の1s電子
 $*\gamma = 0.56 \sim 0.67$
 $*1-$ と $2-$ 価の混成状態
 $*1$ 分子上の電子滞在時間
 $h/4t_{//} \sim 10^{-15}s > 6 \times 10^{-16}s$ (XPS)

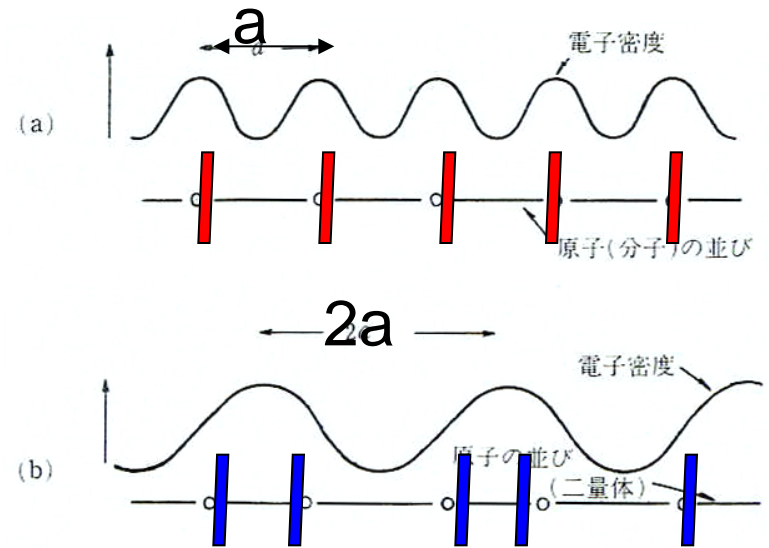


2-8 図 TTF-TCNQ の X線光電子スペクトル¹¹⁾

低次元性物質の物理(電荷) —パイエルス転移—

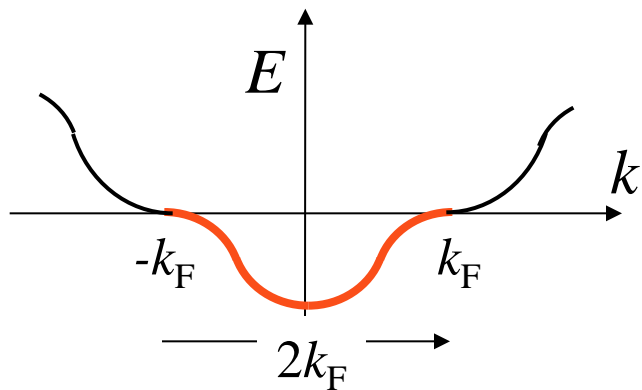


1次元鎖のエネルギーバンド

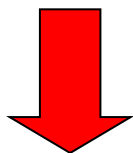


格子系 + 電子系
 → 新しい電荷密度波(CDW)
パイエルス転移

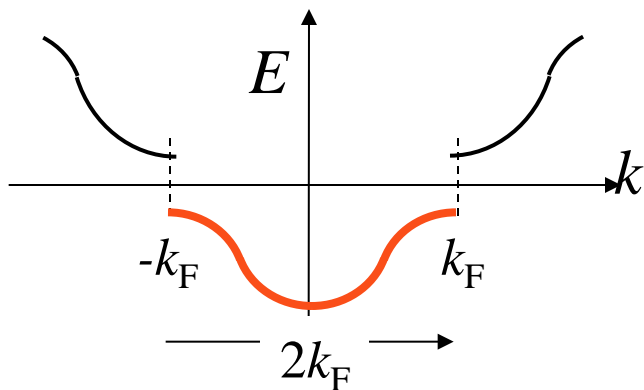
Peierls転移



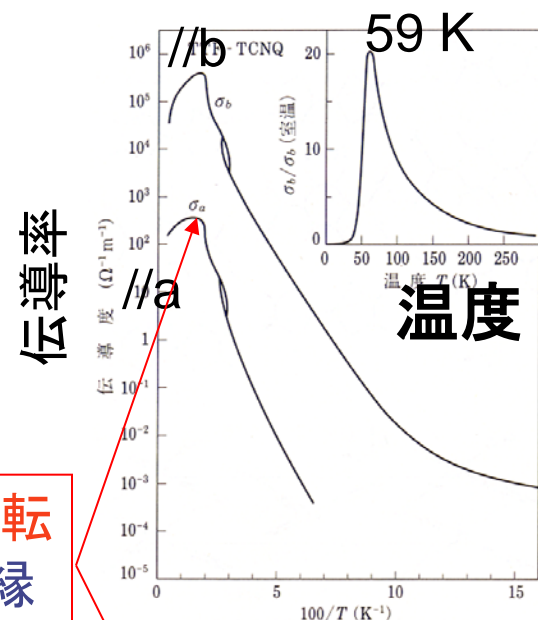
$4t = 0.5 \text{ eV}$



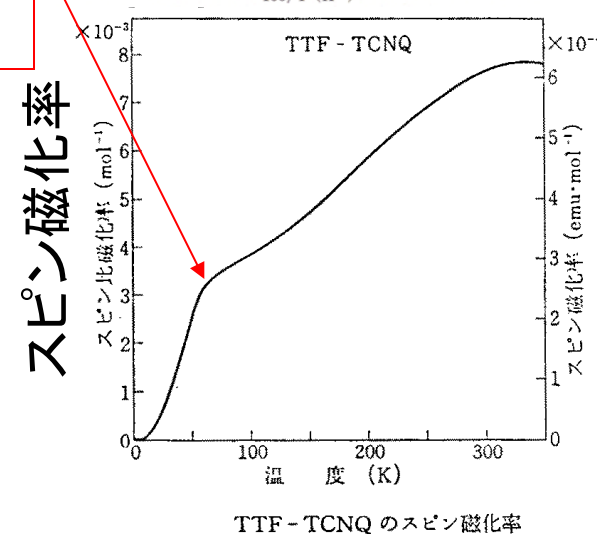
Peierls転移



$T = 54\text{K}$ でPeierls転移して非磁性絶縁体に。



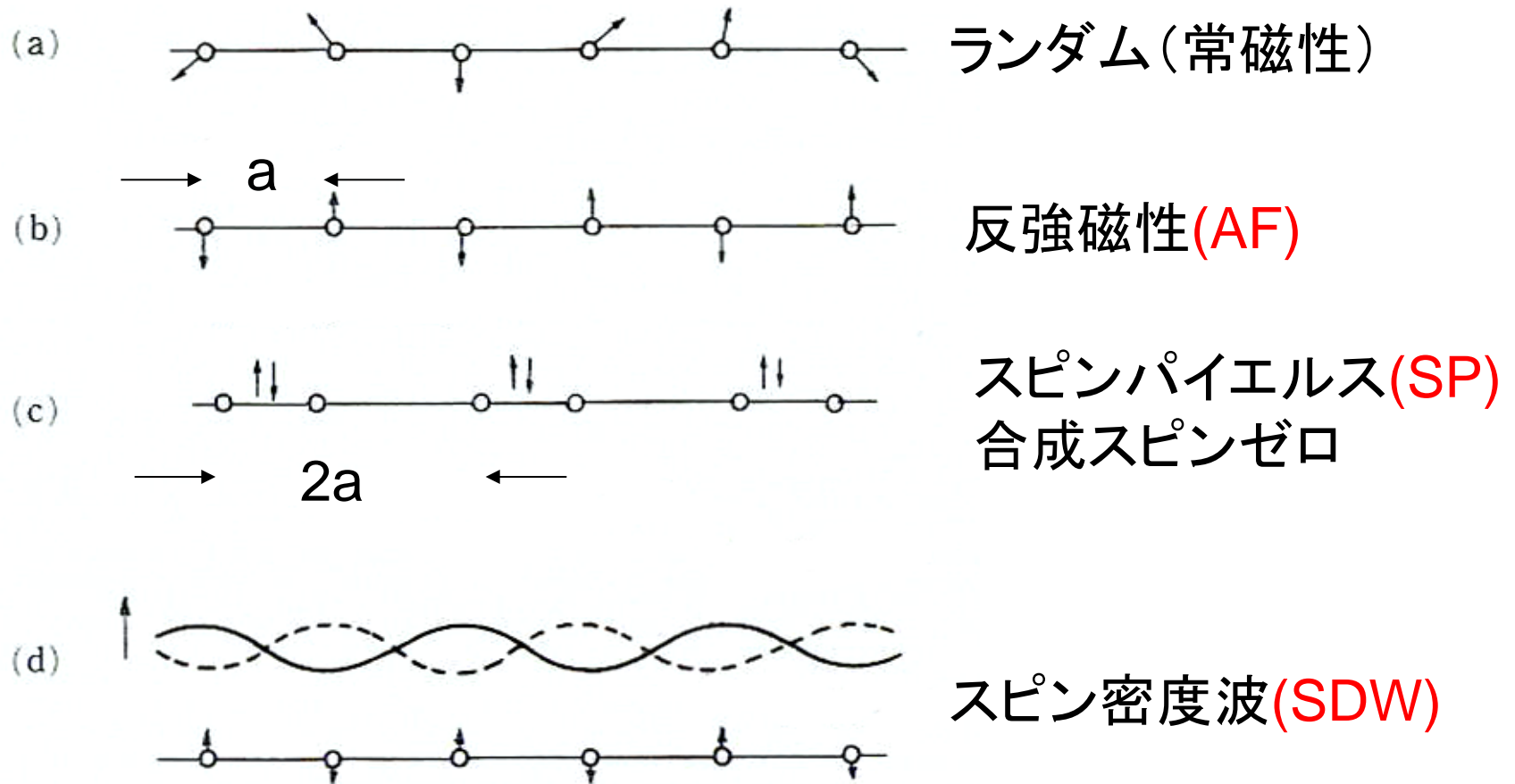
伝導率



スピン磁化率

TTF-TCNQのスピン磁化率

低次元性物質の物理(スピン)

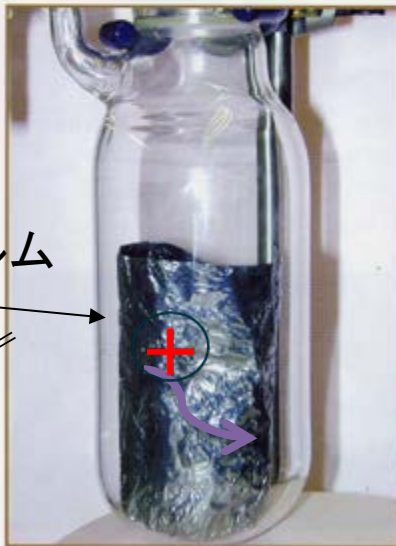
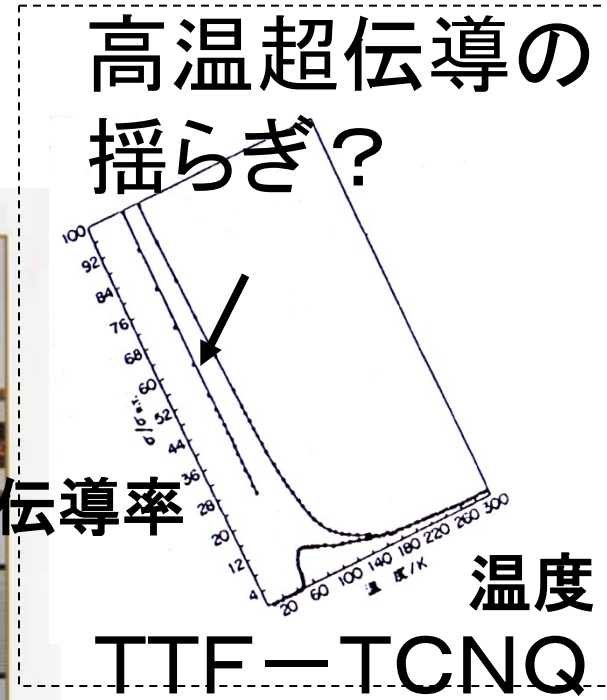


導電性高分子の発見！

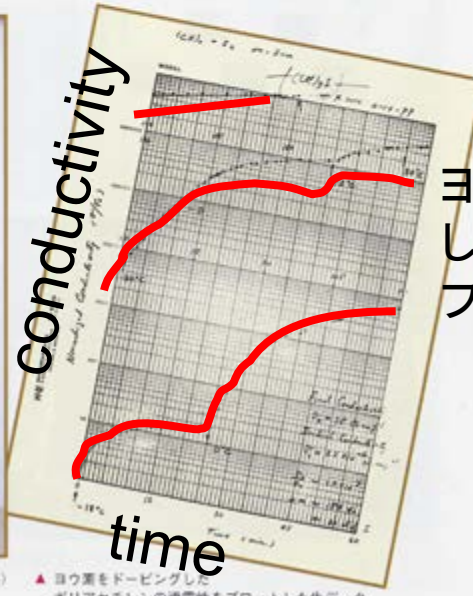
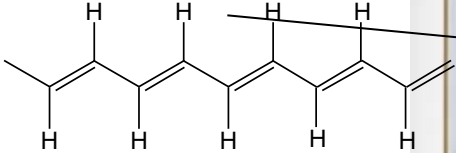
2000年ノーベル化学賞の3博士



▲ 左から白川英樹博士、ヒーガー博士、マクダイアミッド博士 (白川英樹博士提供)



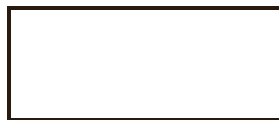
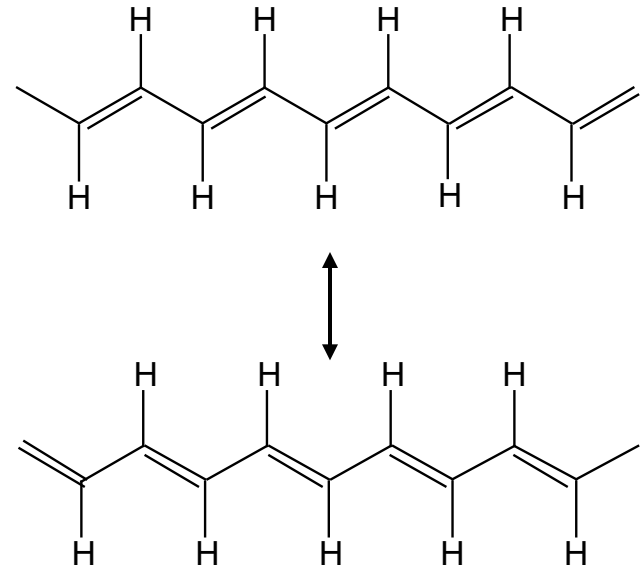
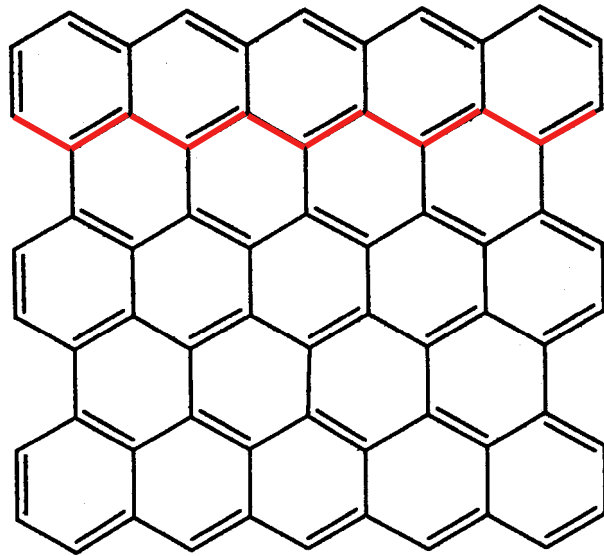
ポリアセチレンフィルム



ヨウ素をドーピングしたポリアセチレンフィルム

▲ ポリアセチレンフィルム (赤木和夫教授提供) ▲ ヨウ素をドーピングしたポリアセチレンの導電性をプロットした生データ

グラファイトから1本鎖を切り出す(両側にHをつける)
→ ポリアセチレン



$1 \times 10^4 \text{ ohm cm}$
 $E_g = 0.56 \text{ eV}$



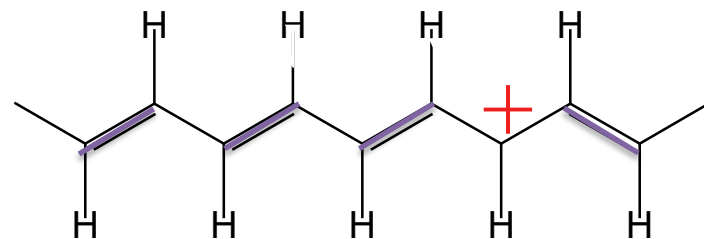
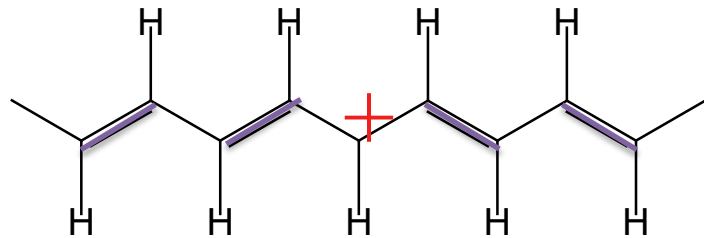
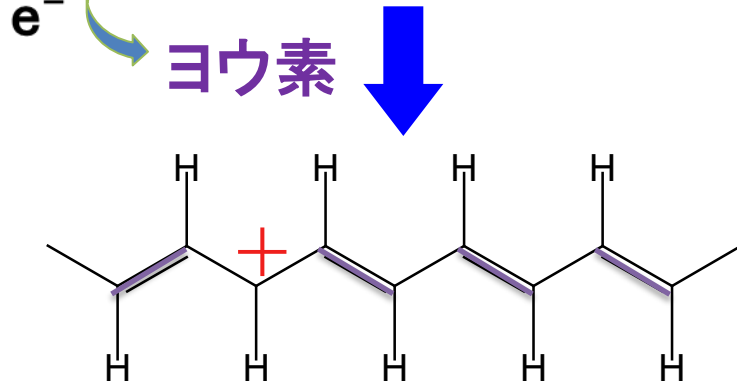
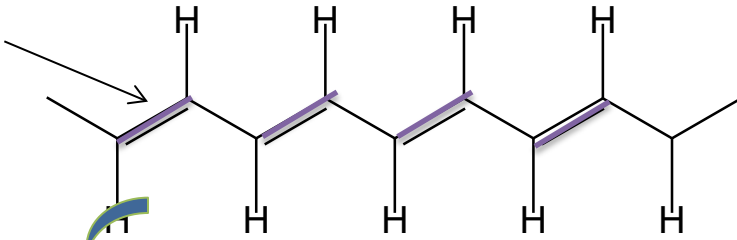
半導体

やはり二重結合の位置を動かせる
ので電気を流しやすい。

白川英樹 2000年ノーベル賞

導電性高分子の伝導機構

動きやすい
 π 電子



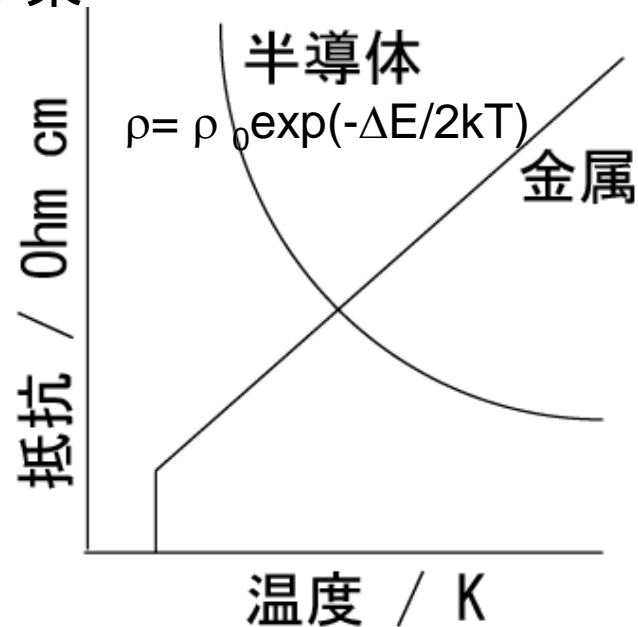
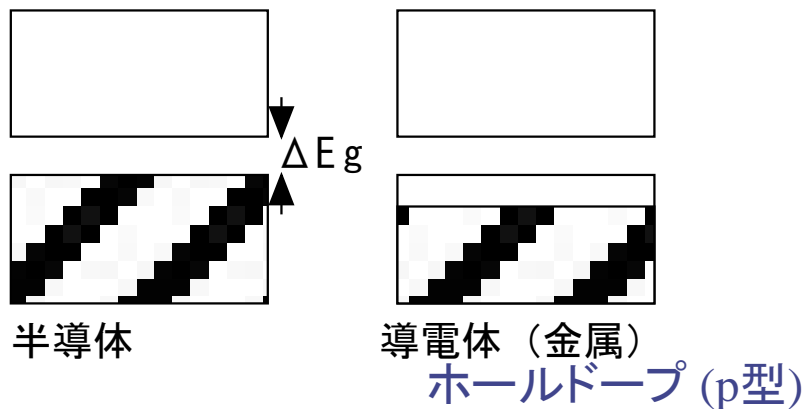
1×10^4 ohm cm
0.56 eV



電気の流れる高分子

キャリアドーピング

ポリアセチレン → ポリアセチレン・ヨウ素



導電率

$$\sigma = n \times e \times \mu$$

n ; キャリア濃度 (キャリア数)

e ; 電荷素量

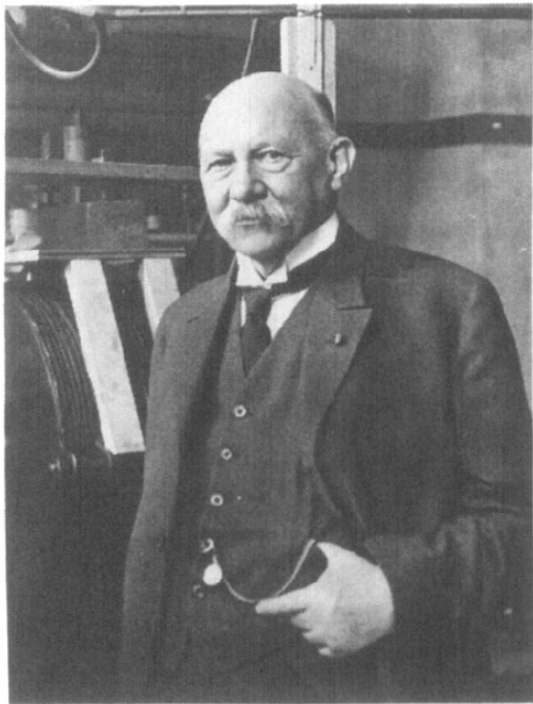
μ ; 移動度 (キャリアの走り易さ)

超伝導とは何か？

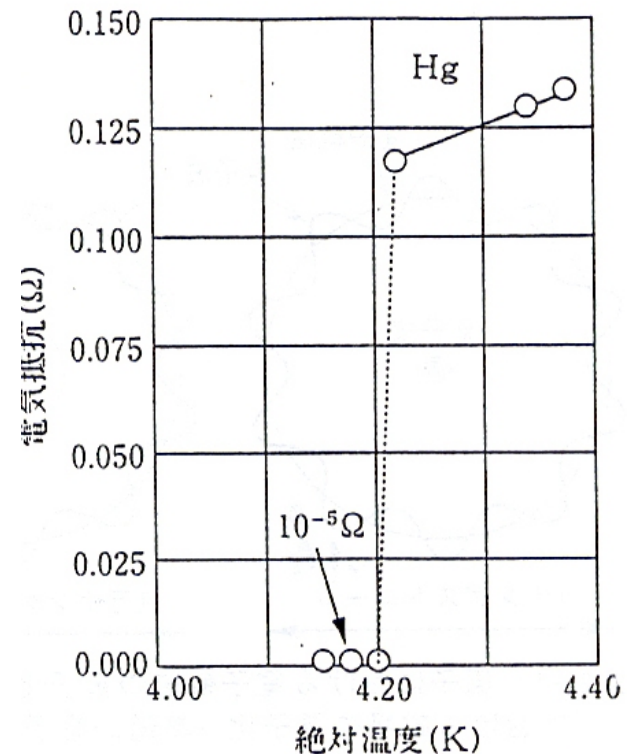
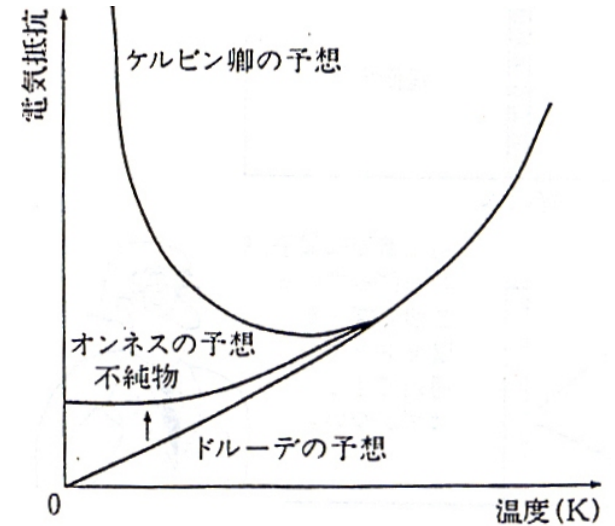
- 抵抗ゼロ

1908 ヘリウムの液化 0.7K達成

1911 水銀で超伝導発見

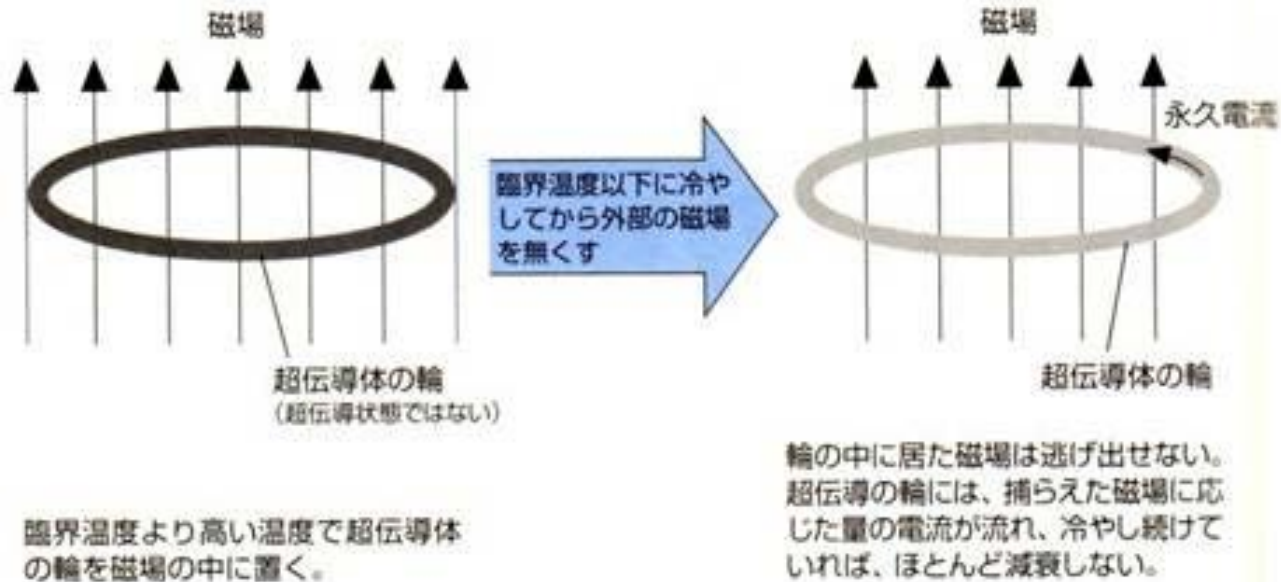


カメリン・オネス



超伝導とは何か？

- 永久電流



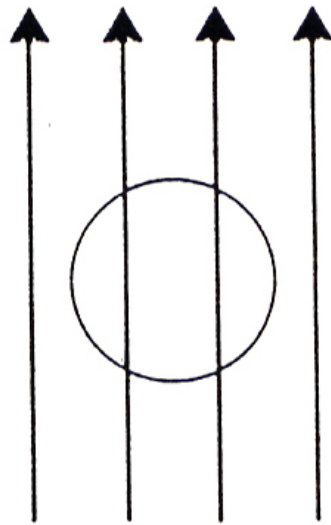
臨界温度より高い温度で超伝導体の輪を磁場の中に置く。

輪の中に居た磁場は逃げ出せない。超伝導の輪には、捕らえた磁場に応じた量の電流が流れ、冷やし続けていけば、ほとんど減衰しない。

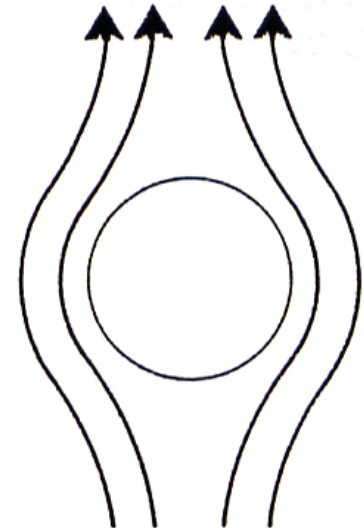
永久電流が流れる超伝導リング

超伝導とは何か？

- マイスナー効果



常電導状態
Normal conducting state



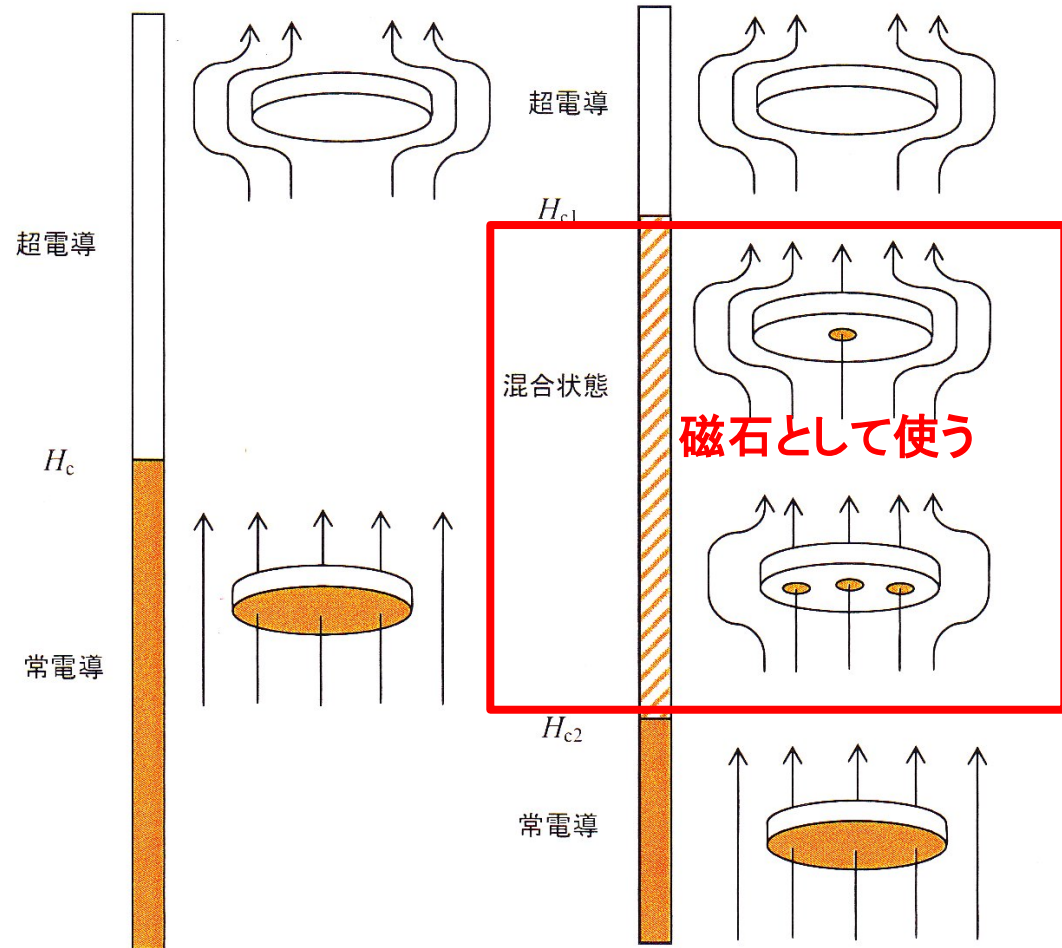
超電導状態
Superconducting state

超伝導を磁石として使う

第1種超伝導
(玉砕型)

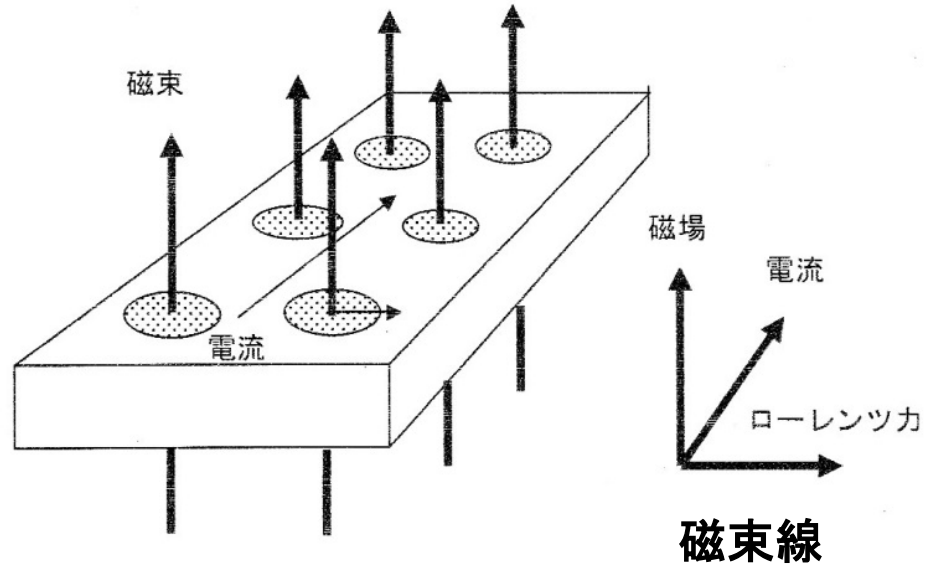
第2種超伝導
(妥協型)

- 2種類の超伝導



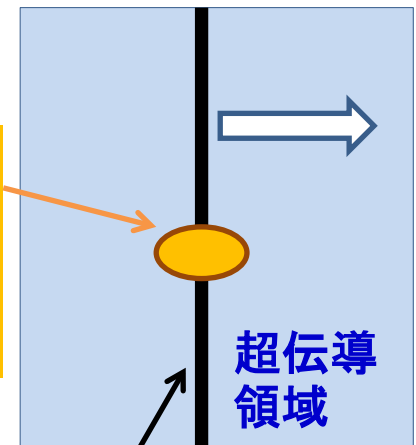
超伝導を強磁石として使う

- 磁束が流れると、
→抵抗出現し、
→超伝導が壊れる



- 磁束の動きを止める
→磁束ピンニング

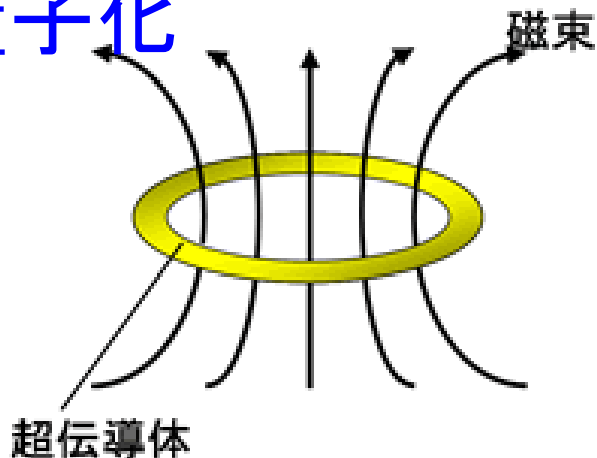
磁束ピン止め
中心
不純物など非
超伝導部分



非超伝導領域

超伝導とは(3)

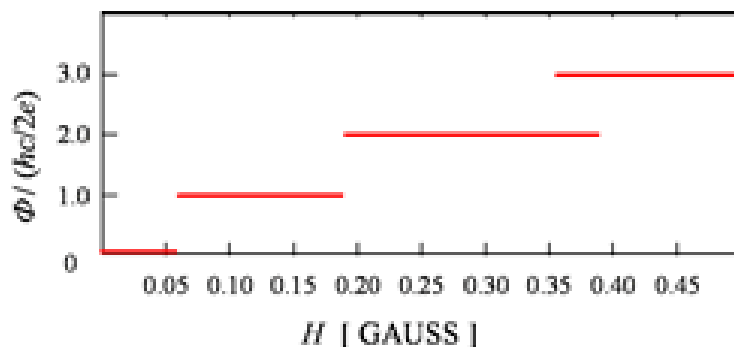
3. 磁束の量子化



$$\Phi / \Phi_0 = n(hc / 2e)$$

- h プランク定数
- c 光速 (2.998×10^8 m/s)
- e 電子の電荷 (1.602×10^{-19} C)

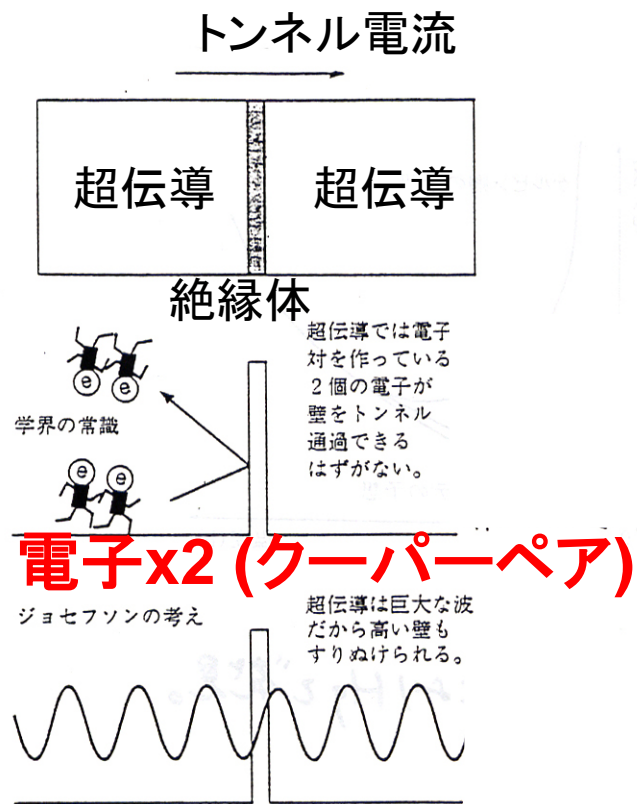
磁束が超伝導リングに捕らえられる様子



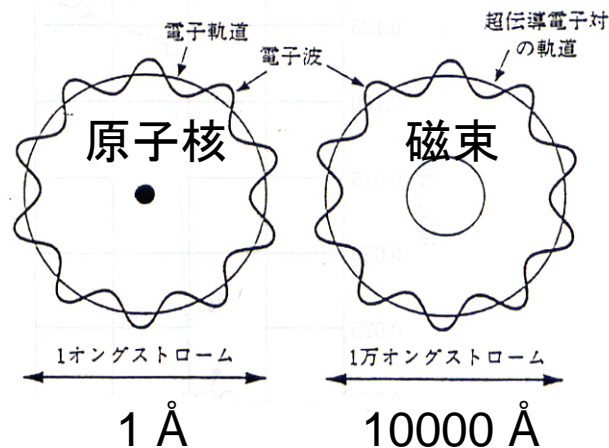
磁束の量子化の様子

超伝導とは(4)

4. ジョセフソン効果



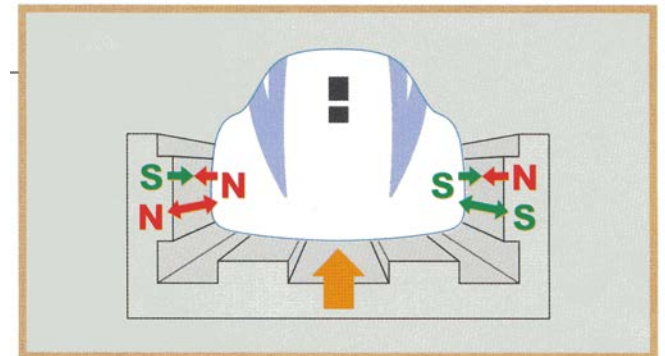
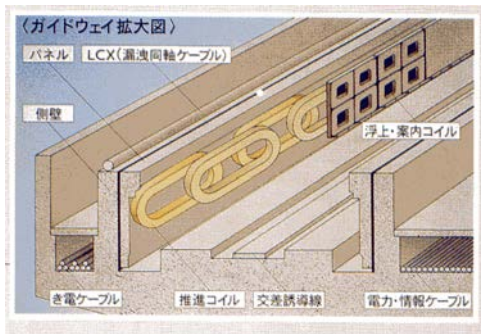
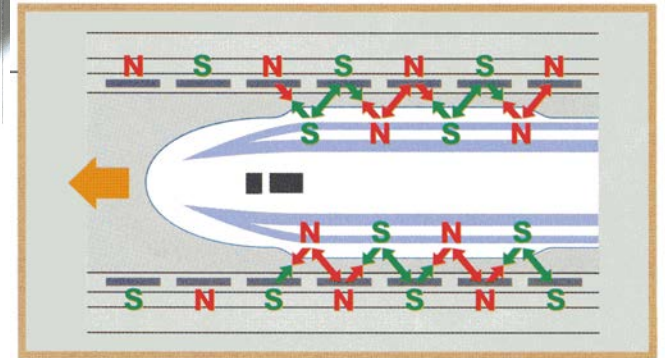
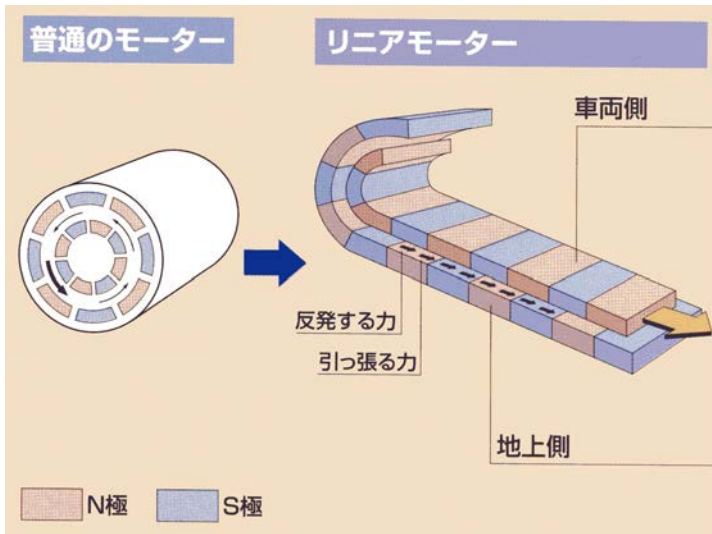
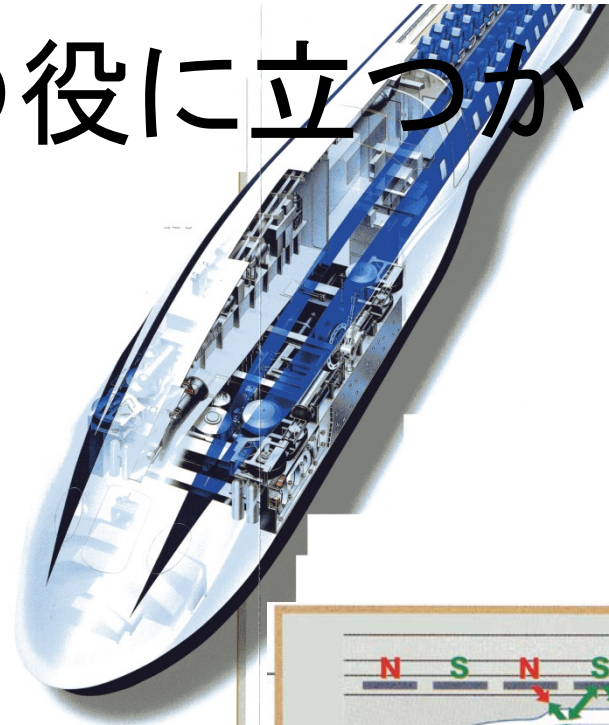
マクロの量子性



電子の粒子性と波動性

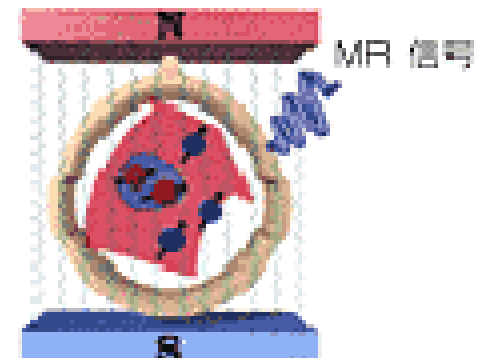
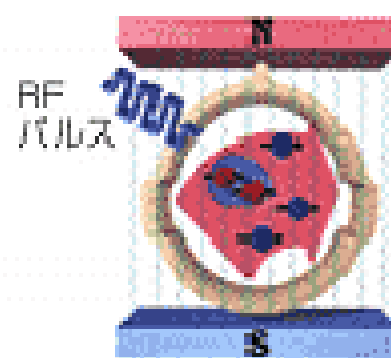
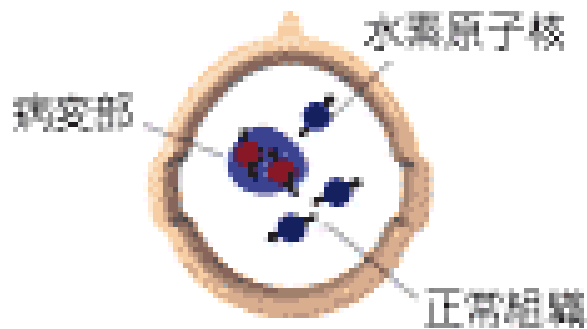
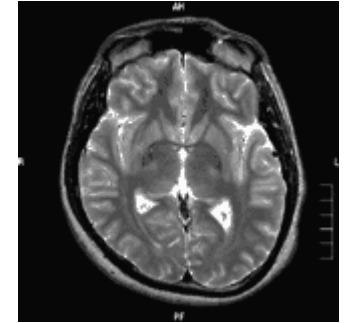
超伝導は何の役に立つか？

- リニアモーターカー



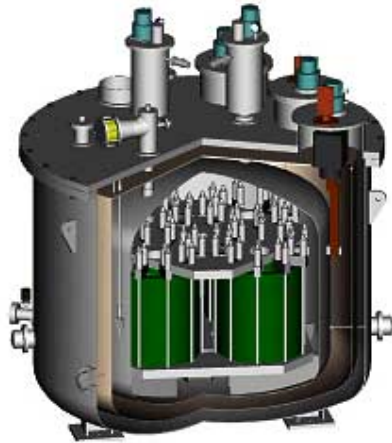
超伝導は何の役に立つか？

- 医療用MRI $1\text{ T} = 10,000\text{ G}$



超伝導は何の役に立つか？

- 超電導電力貯蔵システム SMES



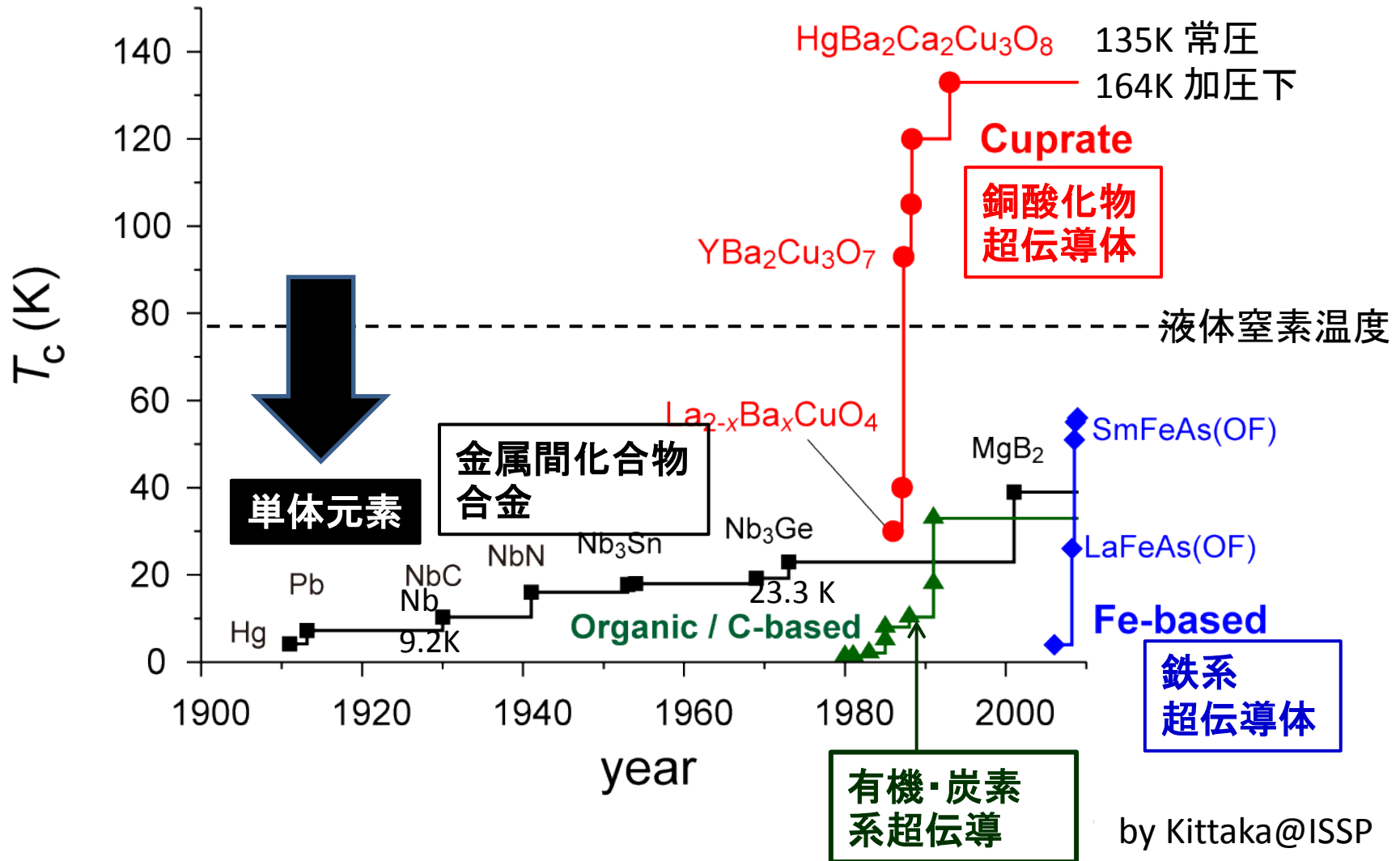
中部電力のシステム



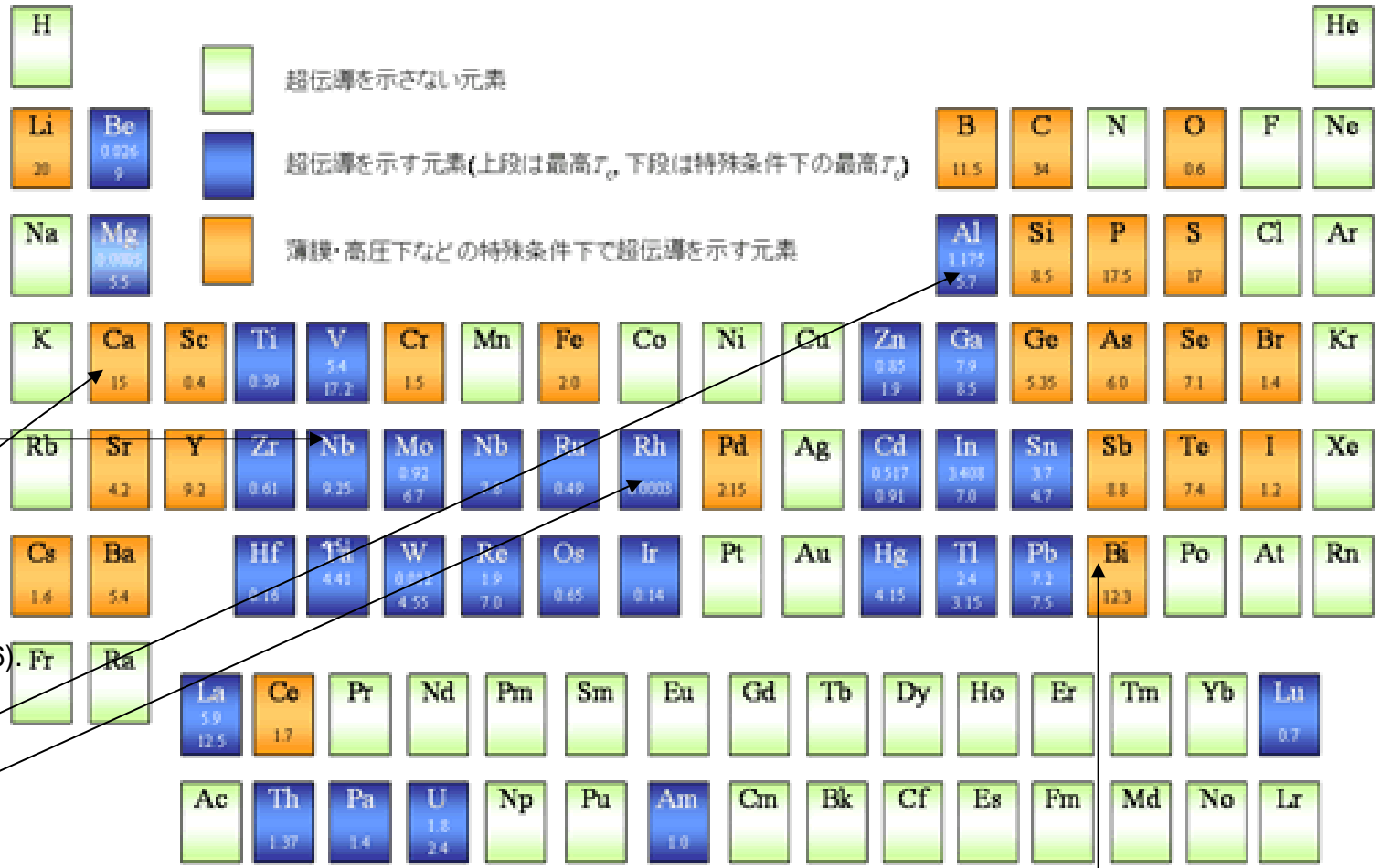
三菱重工業のシステム

超伝導コイルによって電力を蓄える。

超伝導の歴史



超伝導材料(単体元素)



SQUID素子

Tc=25 K (161GPa)
JPSJ, 75, 083703(2006)

蒸着膜はTcより高い

Tc=0.32mK
Lowest Tc

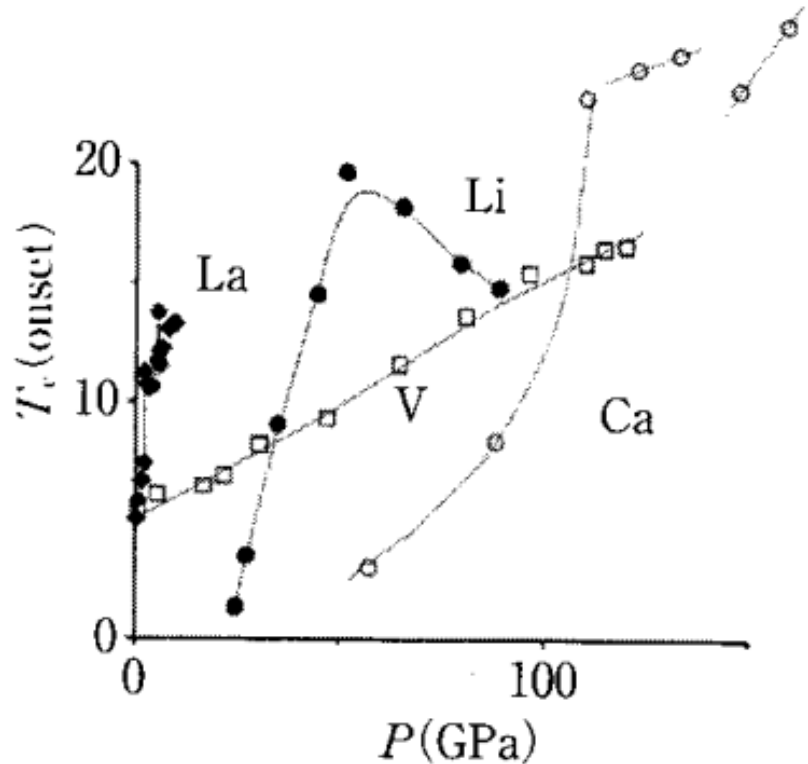
Fig.1 元素の超伝導体

結晶は半金属、アモルファスは超伝導

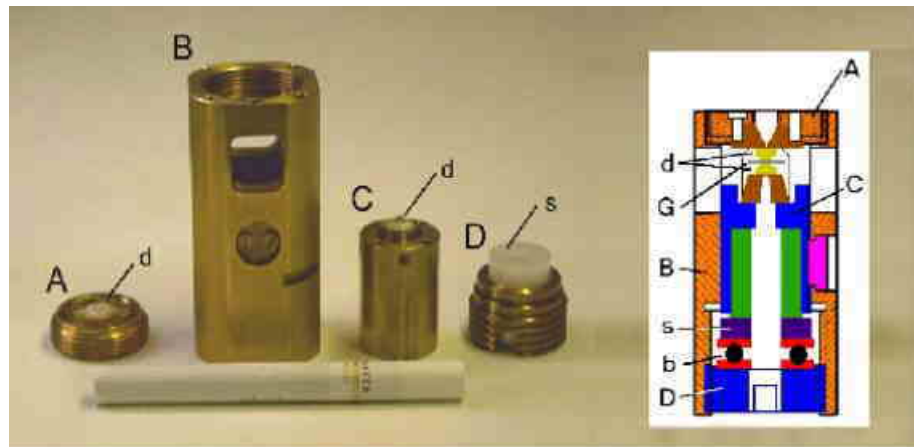
By Akimitsu lab.

- * 超伝導になりにくい金属→ アルカリ金属、貴金属、磁性を持つ遷移金属、アルカリ土類
- * Nb単体常圧で最高Tc=9.2K、市販のSQUID素子、

単体元素に超高压をかけて超伝導にする



DAC
ダイヤモンド
アンビルセル



d がダイヤモンド。DをまわすことでCが上に進み、ダイヤモンドで試料がはさまれて圧力が発生します。

by 清水研@阪大

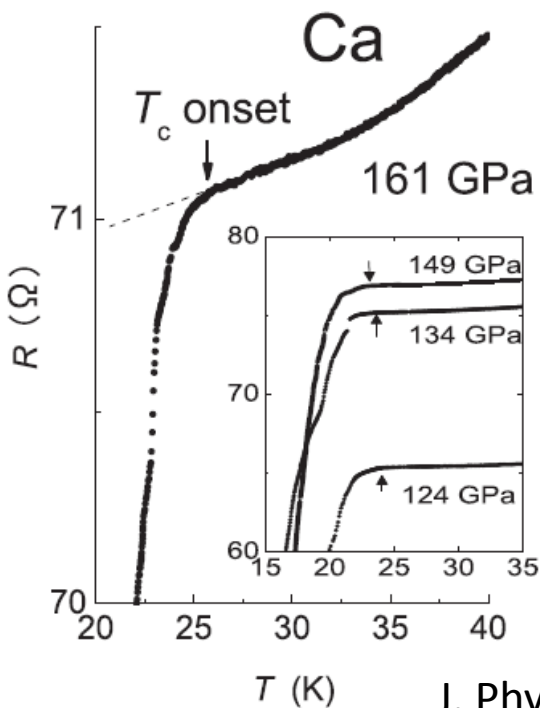
100万気圧以上
←地球の深部; 300万気圧

大阪大学清水研究室

- 元素単体で最高の超伝導転移温度

$T_c = 25\text{K}$

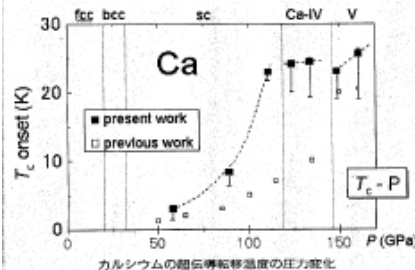
(161GPa=161万気圧)



J. Phys.Soc.Jpn., 75, 083703(2006).

The Science News 科学新聞 2006年(平成18年)9月1日(金曜日) 第3110号

カルシウムで高温超伝導



地球の深部
300万気圧

阪大グループ 実験で発見
超伝導 今後の進展に貢献期待
研究

科学新聞

週刊

(金曜刊)

発行所 科学新聞社

本社 (〒)05-0003

東京編成部印刷部1-8-1

電話 03-3434-3741

FAX 03-3434-3745

mail:edit@sci-news.co.jp

定価 00170-8-38992

購読料 1ヵ月

2,100円 (消費税別)

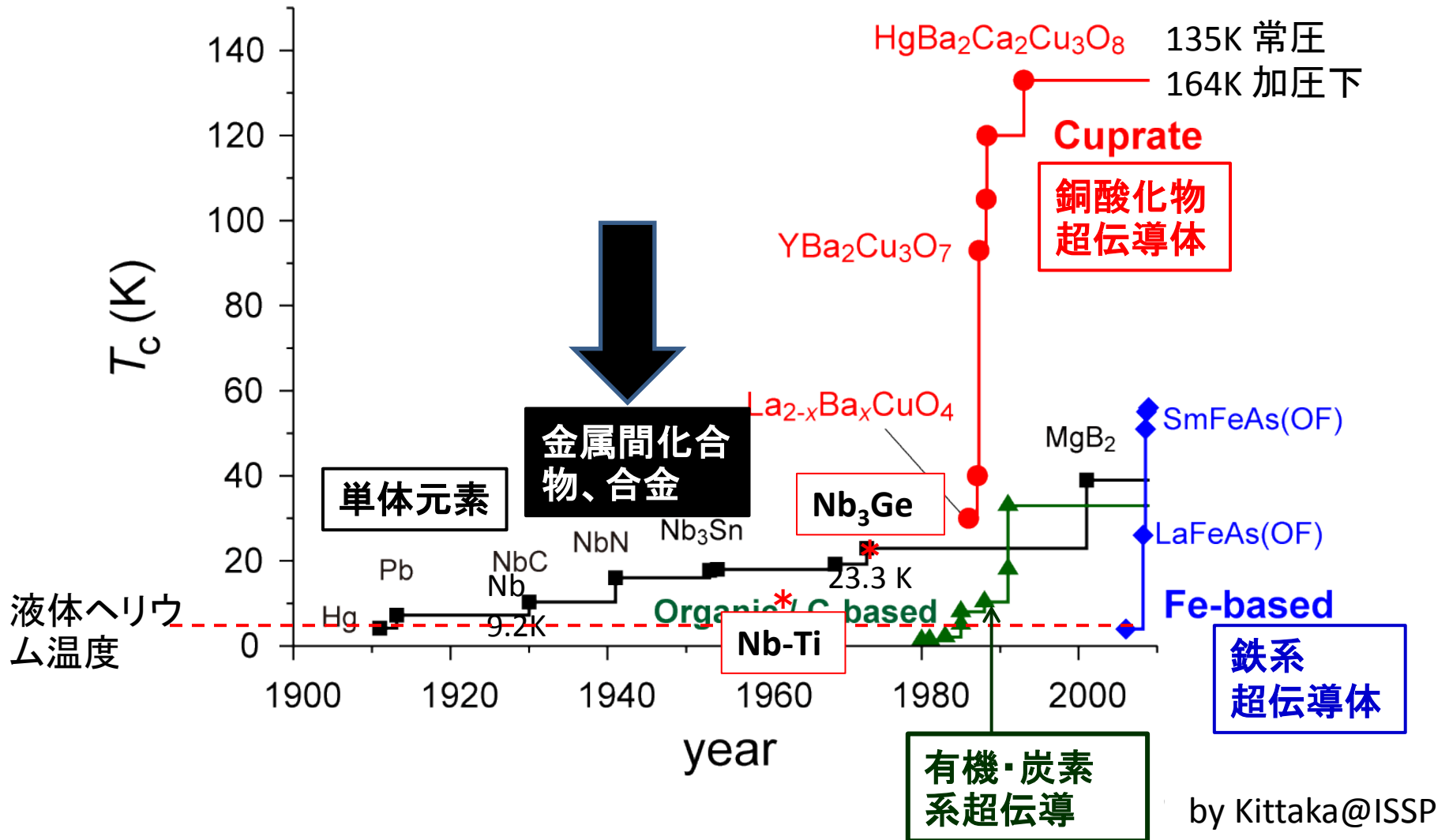
高エネ機構
一般公開
64面

大阪大学清水研究室の清水博之教授、高橋洋一教授、高橋正典教授らのグループが、元素単体のカルシウム(Ca)で、これまで知られていた元素単体の超伝導転移温度(Tc)よりも高い、約25Kの超伝導転移温度を実現した。これは、これまで知られていた元素単体の超伝導転移温度の中で最も高い値である。この発見は、地球の深部(300万気圧)で存在するカルシウムが、超伝導体であることを示唆している。また、この発見は、超伝導体の研究に重要な貢献を期待されている。

超伝導は、電流が抵抗なく流れる状態を指す。通常、超伝導は低温でしか実現しないが、元素単体の超伝導転移温度(Tc)を高くすることは、超伝導体の応用範囲を拡大する上で重要な課題である。清水博之教授らは、元素単体のカルシウム(Ca)に高い圧力を加えることで、超伝導転移温度を約25Kまで高めることに成功した。これは、これまで知られていた元素単体の超伝導転移温度の中で最も高い値である。この発見は、地球の深部(300万気圧)で存在するカルシウムが、超伝導体であることを示唆している。また、この発見は、超伝導体の研究に重要な貢献を期待されている。

この発見は、超伝導体の研究に重要な貢献を期待されている。超伝導体の研究は、エネルギー効率の向上や医療分野での応用など、幅広い分野で重要な役割を果たしている。超伝導体の研究は、今後も重要な課題の一つとして残るであろう。

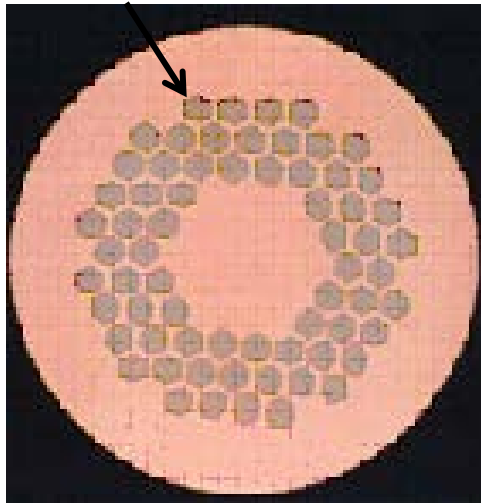
超伝導の歴史



実用に用いられている超伝導体 金属間化合物



Nb-Tiの線材



$T_c = 9.3\text{K}$ 、 $H_c = 11.4\text{T}@4.2\text{K}$

Nb_3Sn の線材



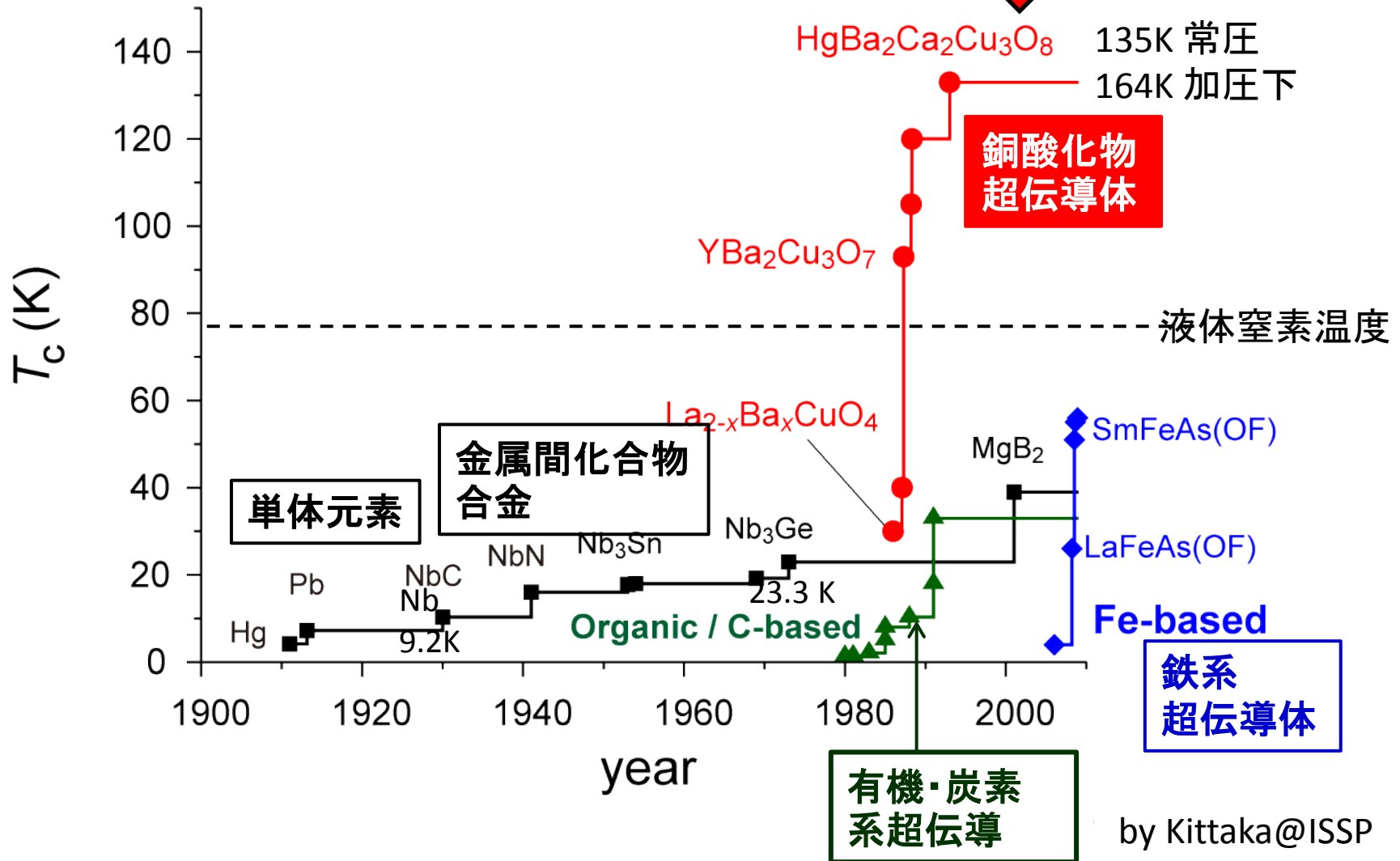
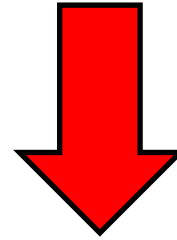
$T_c = 18\text{K}$ 、 $H_c = 20\text{T}@4.2\text{K}$

銅/銅合金の中にNbTiあるいは Nb_3Sn 超電導体のフィラメントが多数埋め込まれツイストされた形状である。

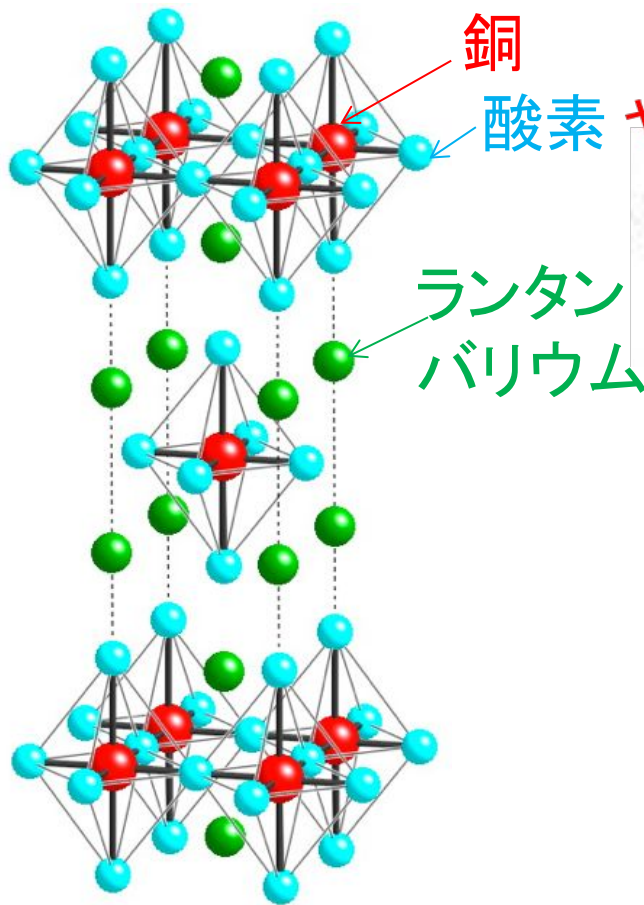
B. T. Matthias
米国ベル研

Nb_3Ge で $T_c = 23.3\text{K}$ まで達した。

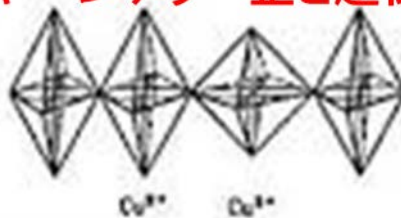
超伝導の歴史



銅酸化物高温超伝導体



ヤーンテラー歪と超伝導



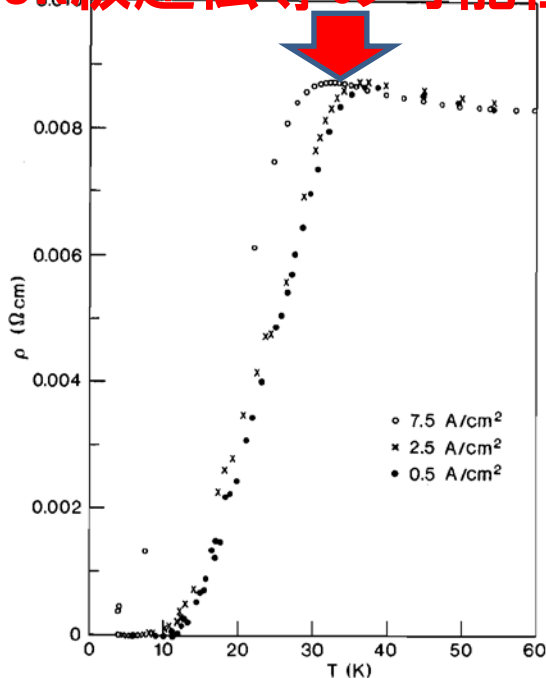
K. A. Müller

J.G. Bednorz



1987年 ノーベル物理学賞

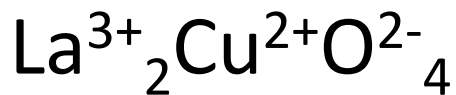
30K級超伝導の可能性！



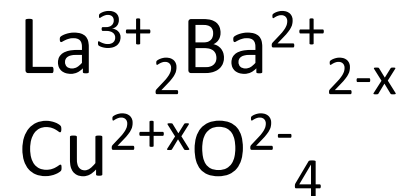
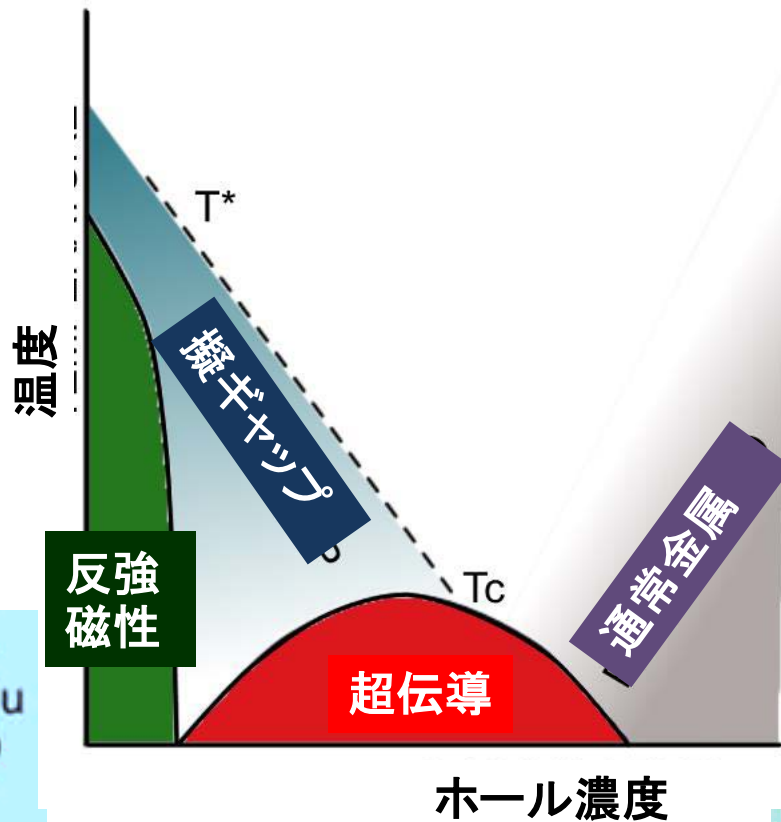
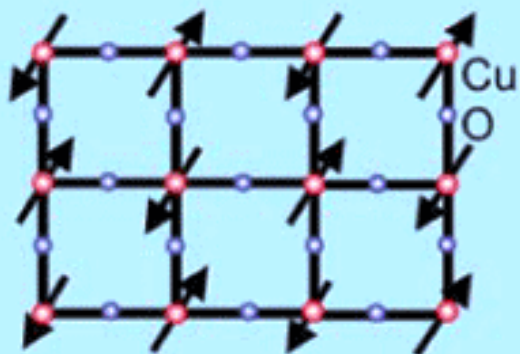
Possible High T_c
Superconductivity
In the La-Ba-Cu-O system
J. G. Bednorz and
K.A.Müller, Z. Physik B, 64,
189(1986).

高温超伝導フィーバー

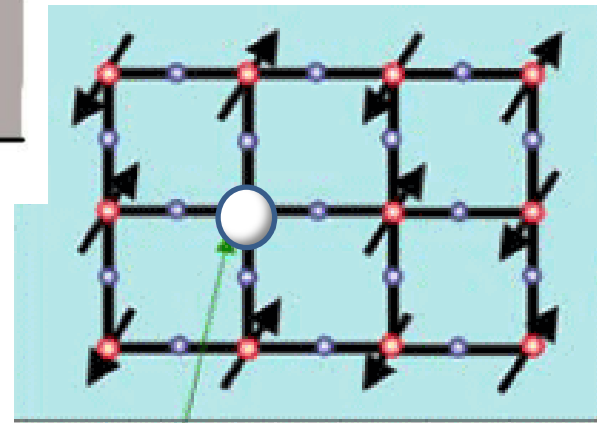
銅酸化物高温超伝導体



反強磁性相

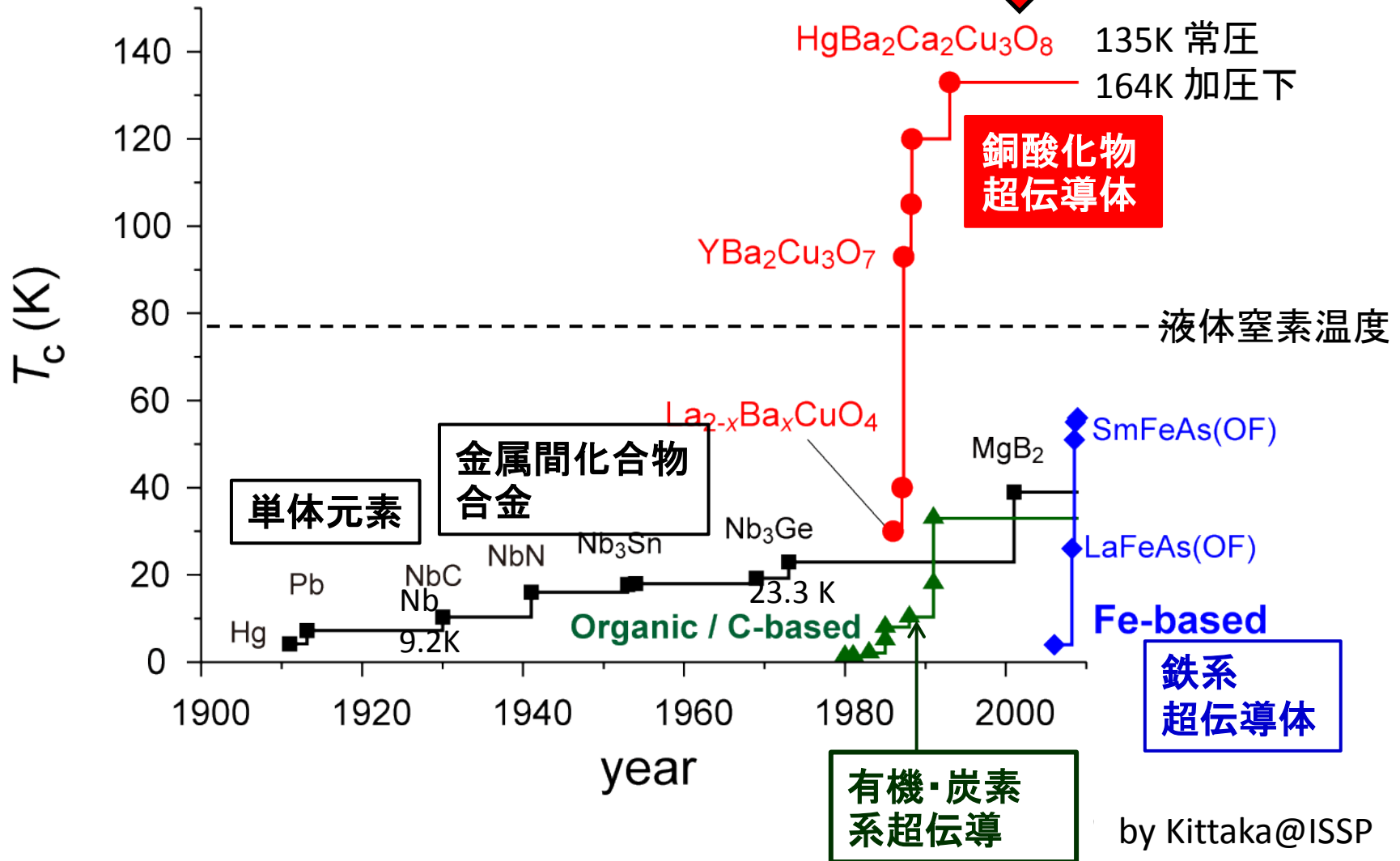
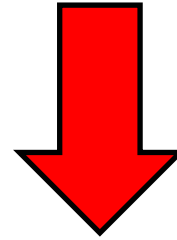


超伝導相



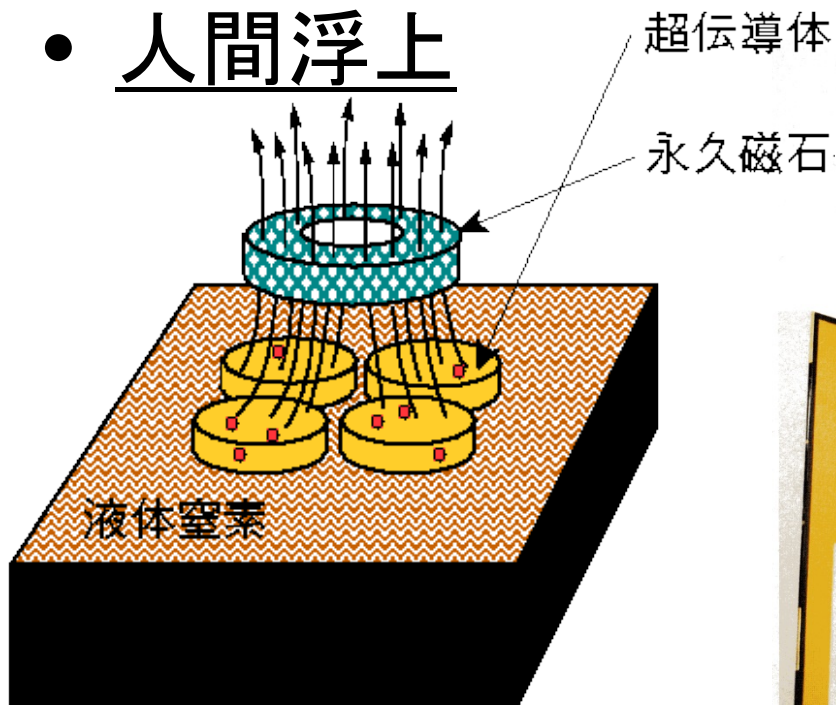
ホールの導入

超伝導の歴史



超伝導で人間浮上

● 人間浮上



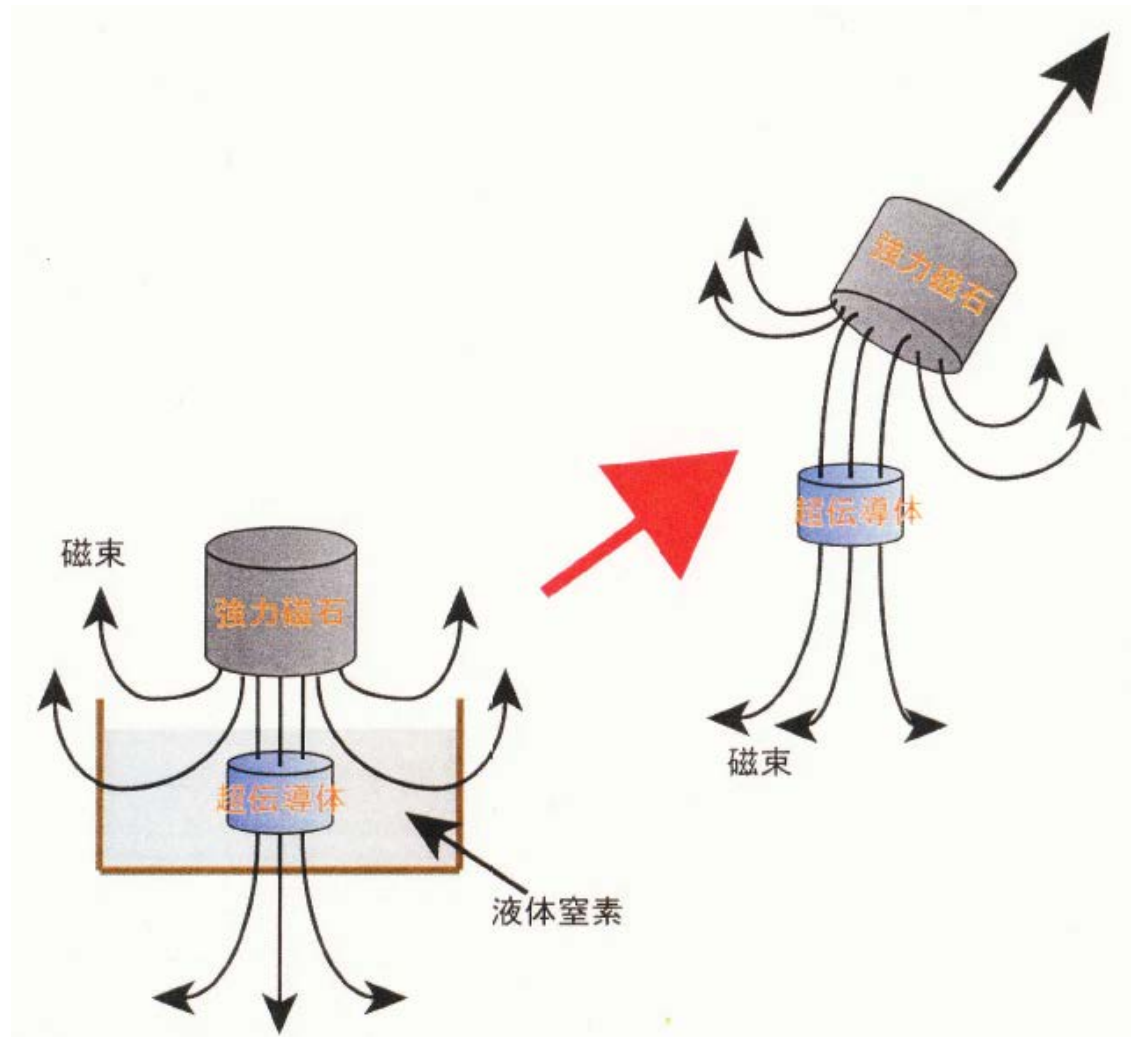
ピン止め効果

1986 高温超電導体
フィーバー(セラミック超
伝導体)
1987 ノーベル物理学賞



フィッシング効果

- ピン止め効果
→磁気浮上
- フィッシング
→レンツの法則



送電ケーブル

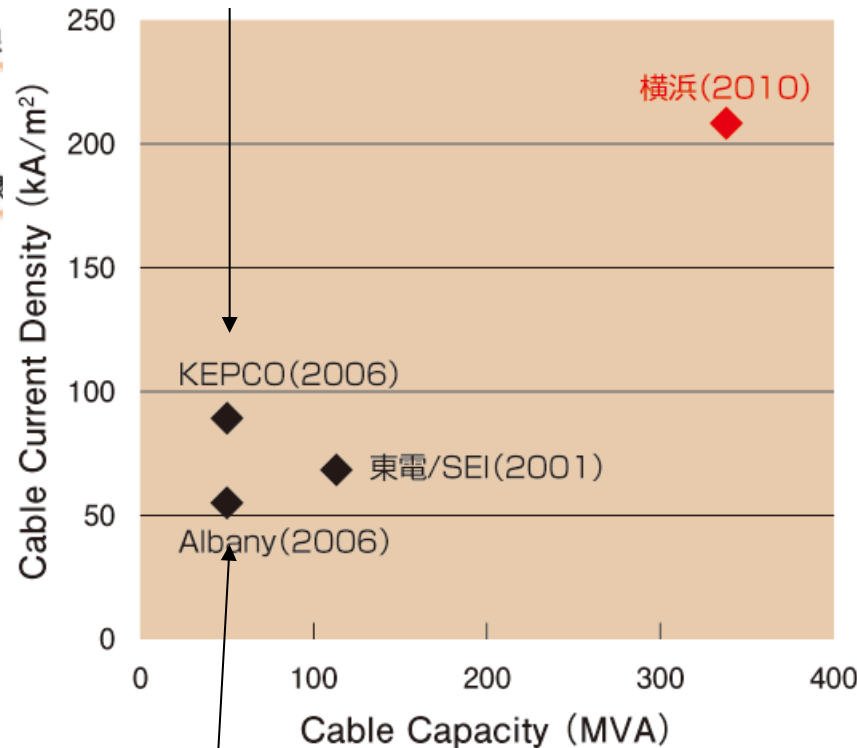
I. 酸化物超伝導体 液体窒素温度

超電導ケーブル



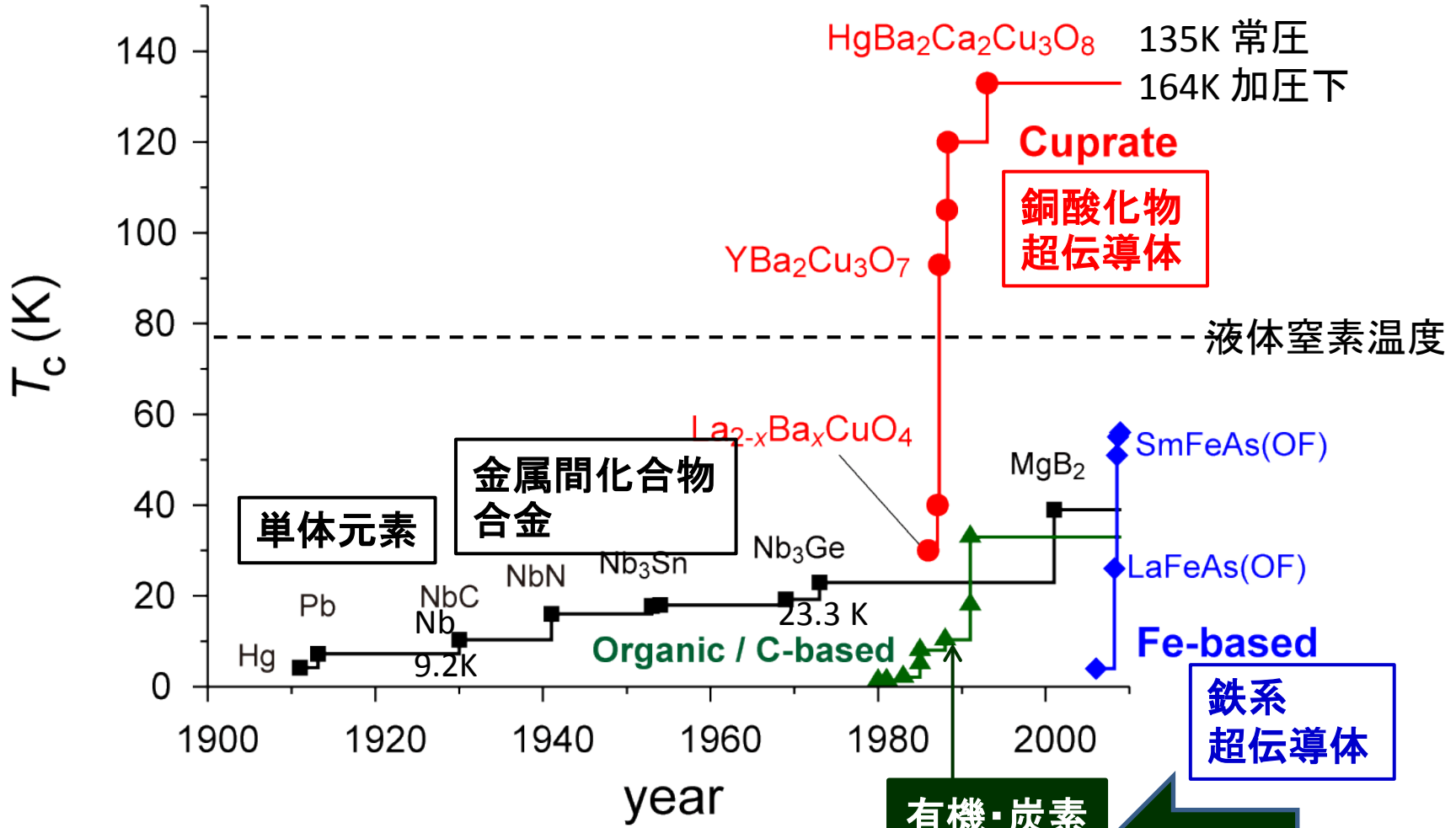
(注) 安定化材: 事故時の電流分担

韓国電力 100m



米国NewYork州350m

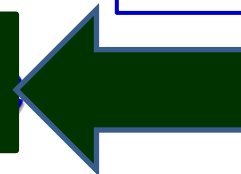
超伝導の歴史



by Kittaka@ISSP

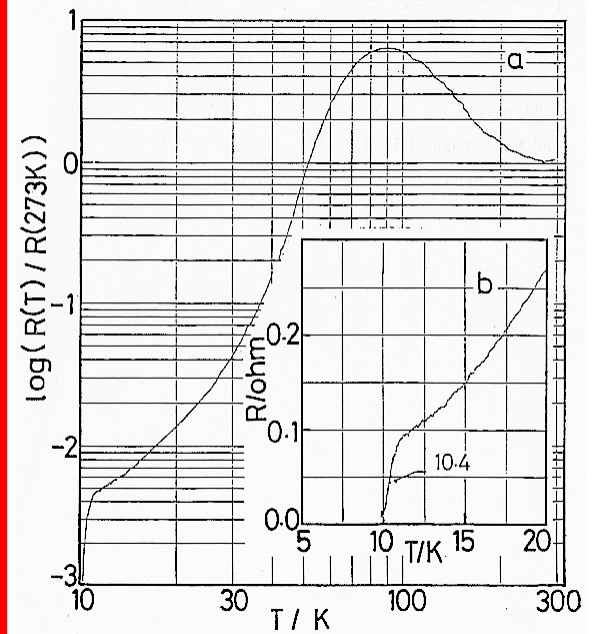
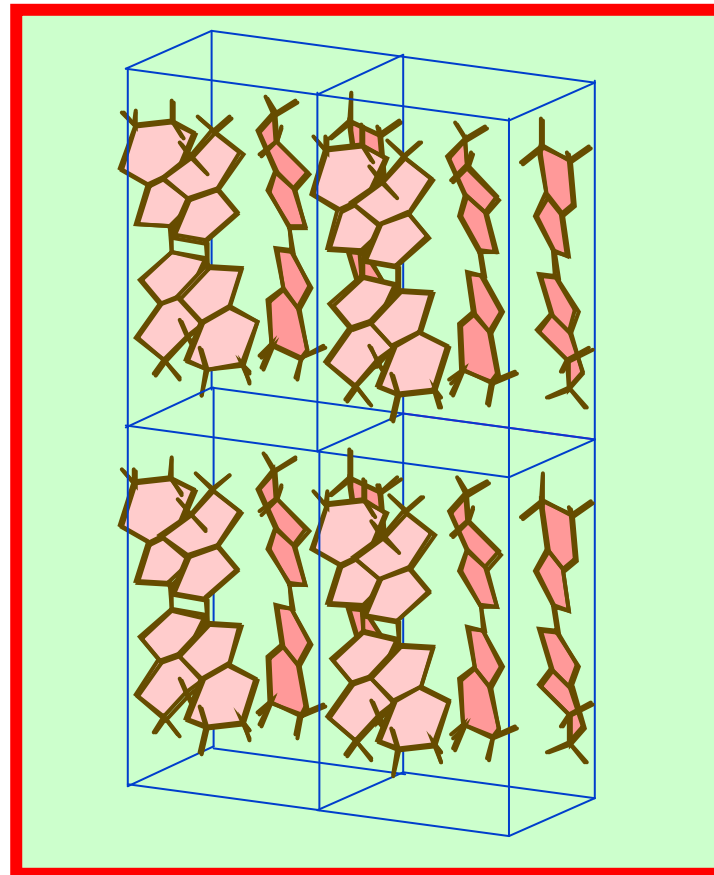
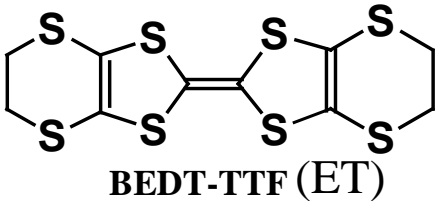
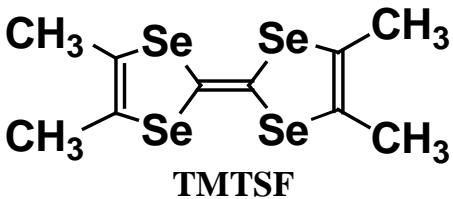
有機物も超伝導になる !!!

有機・炭素系超伝導



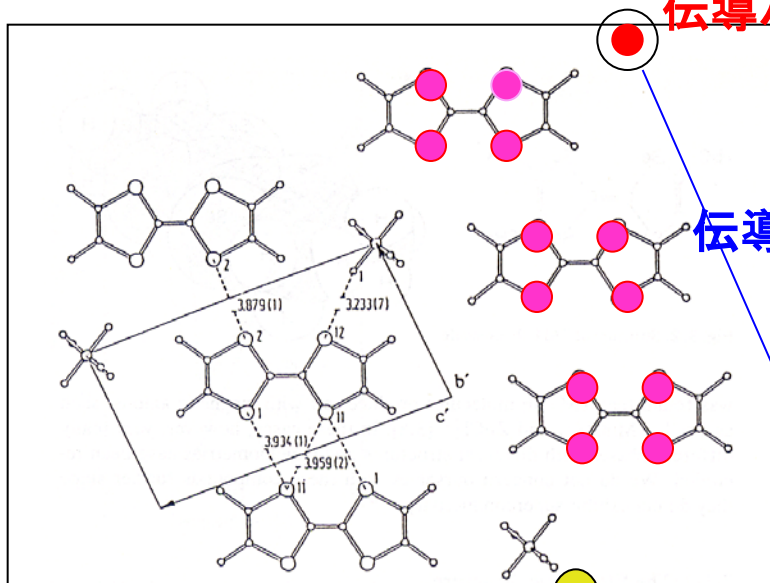
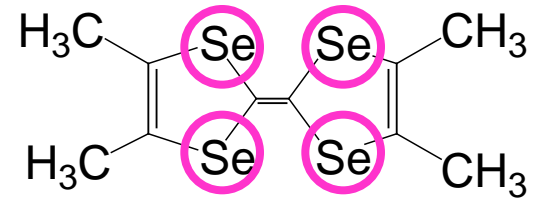
有機超伝導体

分子を組み立てて作る超伝導体



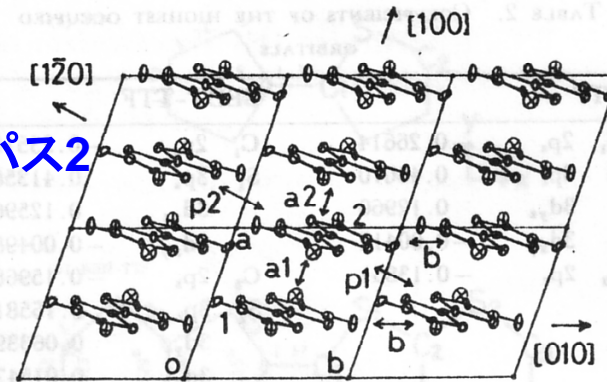
κ -ET₂Cu(NCS)₂ [$T_c = 10.4$ K] H.Mori-Urayama et al., Chem. Lett., 58(1988)

初の有機超伝導体: TMTSF₂PF₆



伝導パス1

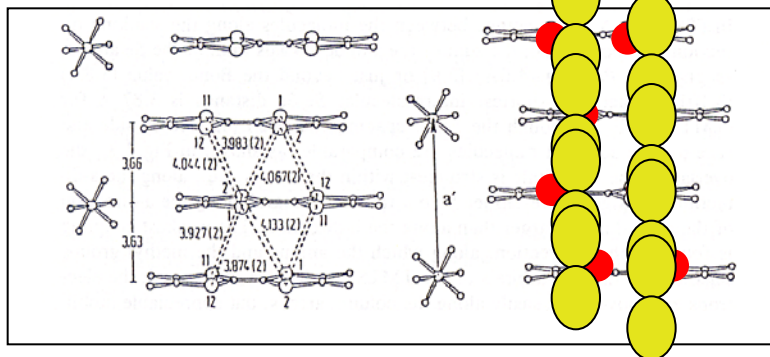
伝導パス2



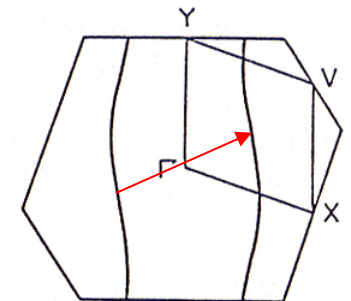
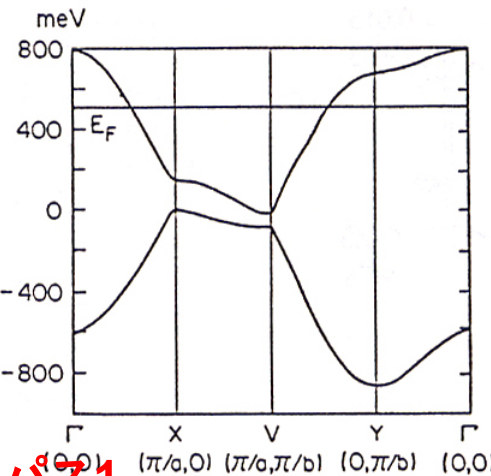
トランスファー
積分(meV)
方向 HOMO

a1	200
a2	230
b	35
p1	20
p2	7

分子軌道計算
からの計算値



伝導パス1

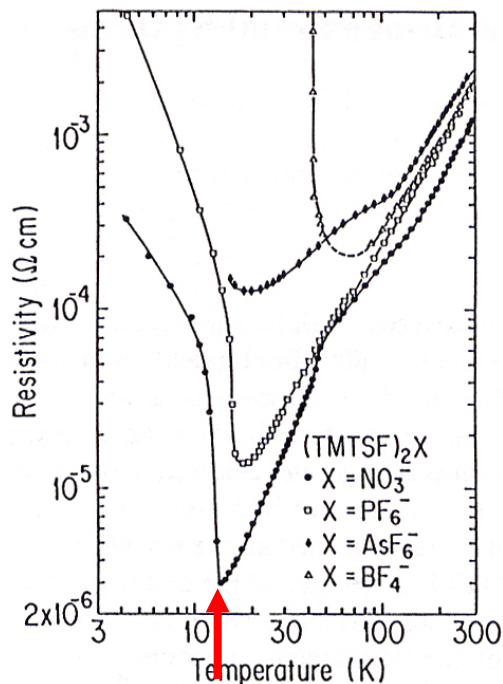


擬1次元性伝導体

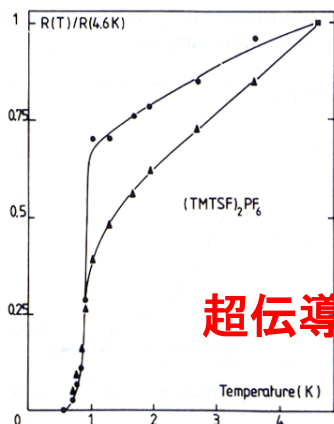
a

初の有機超伝導体: TMTSF₂PF₆

電気抵抗率



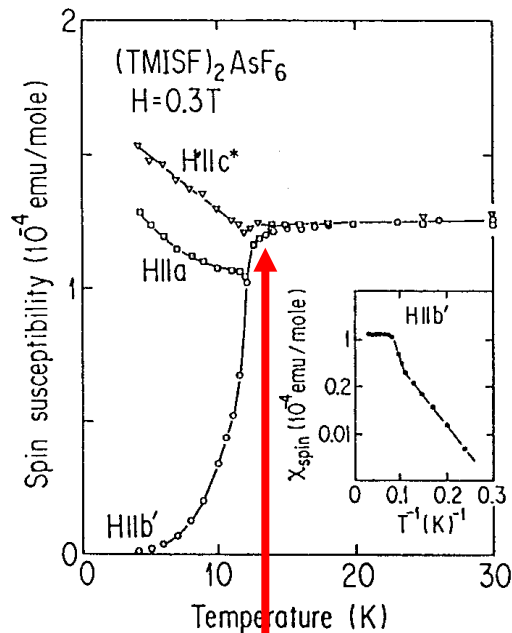
$T_{MI} = 12 \text{ K}$



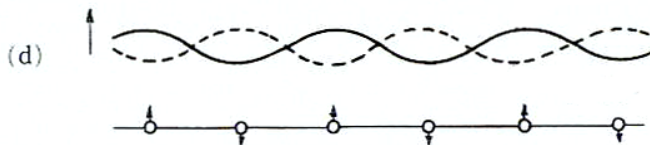
超伝導転移(圧力下)

$T_C = 1 \text{ K (6.5 kbar)}$

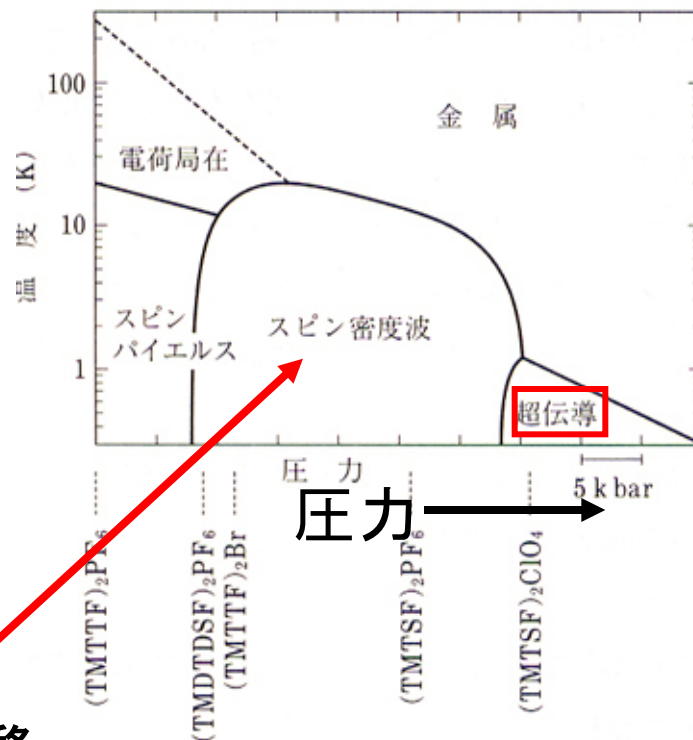
磁化率



スピン密度波(SDW)転移

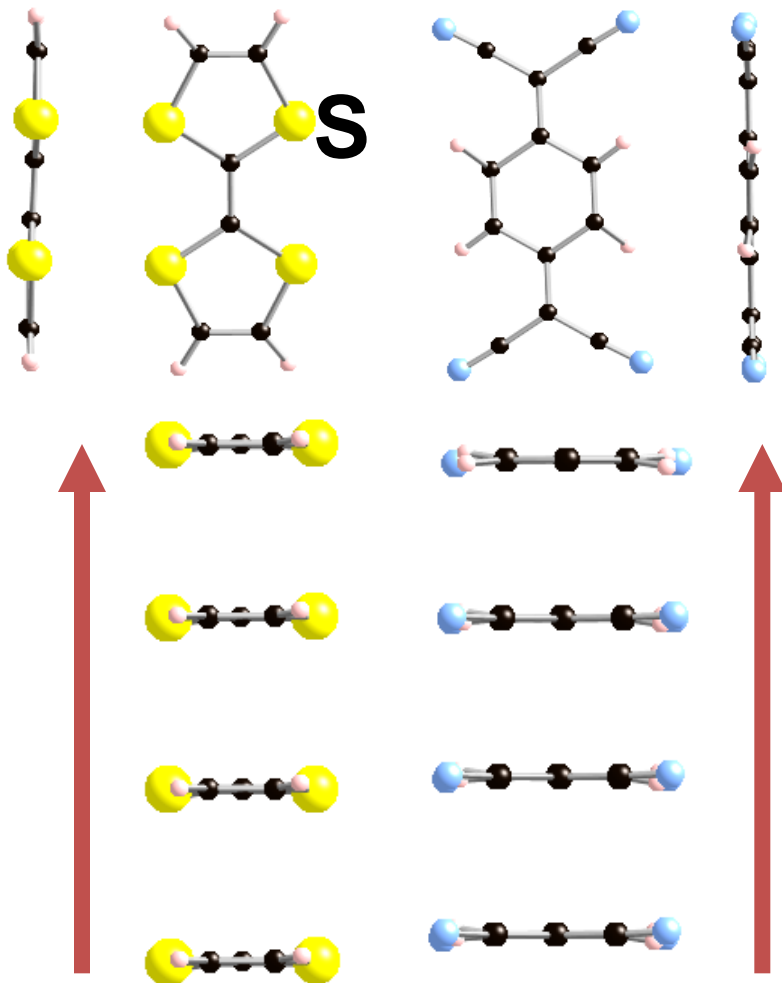


相図



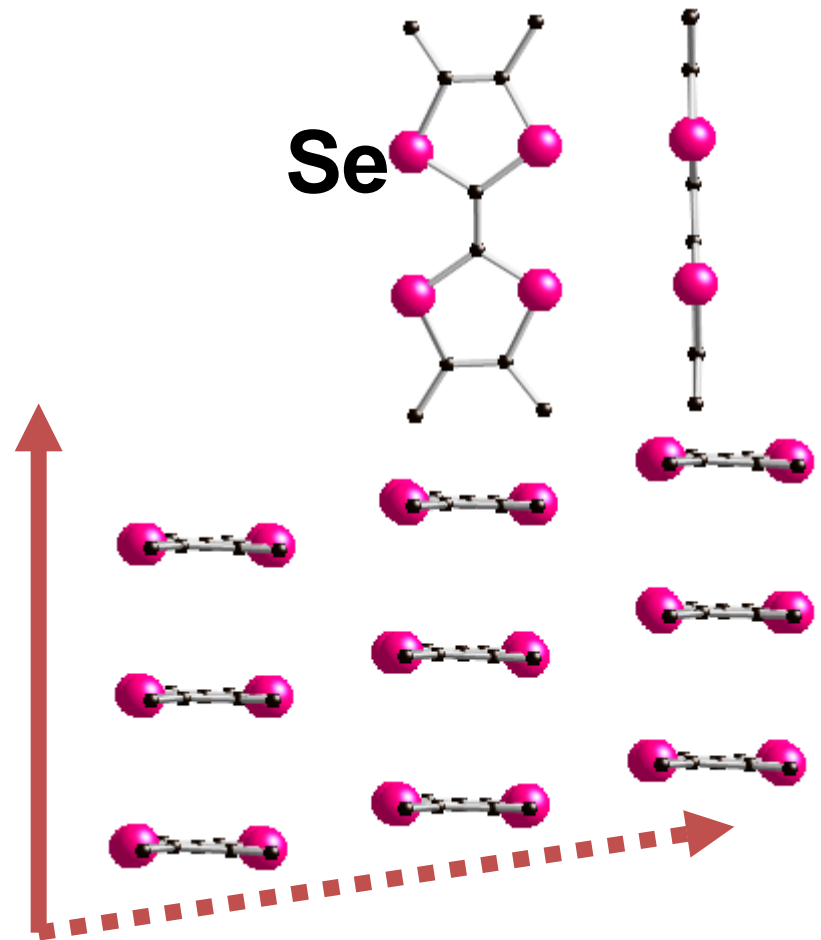
分子の構造、次元性と物性

1次元



(TTF)(TCNQ) 安定な有機金属

擬1次元

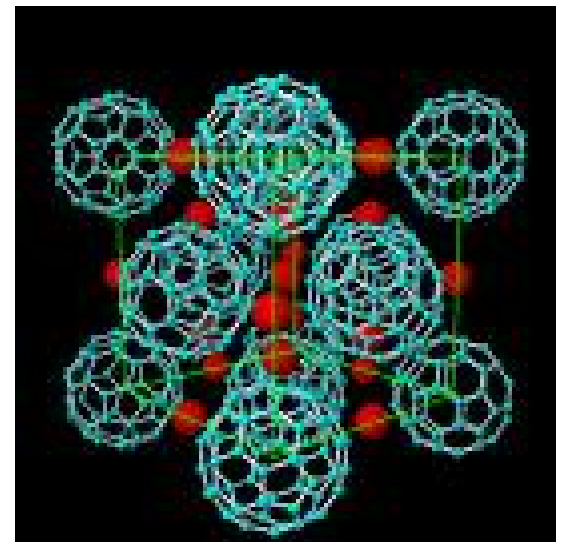
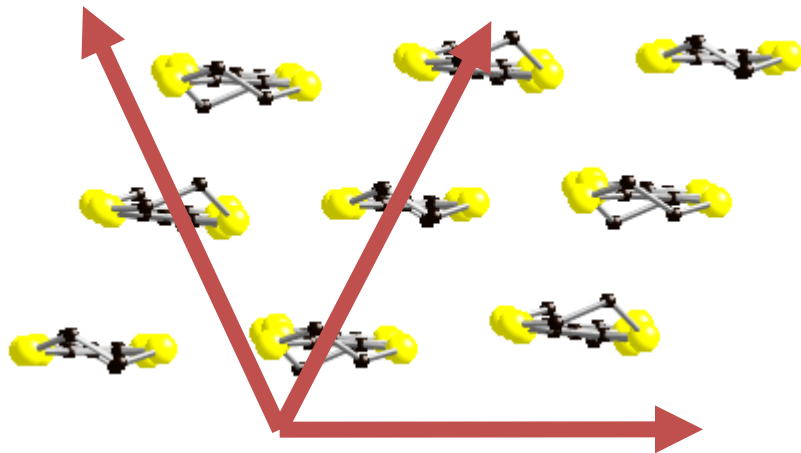
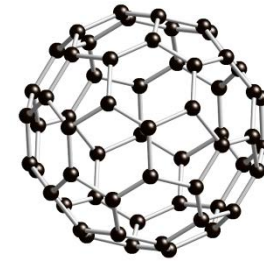
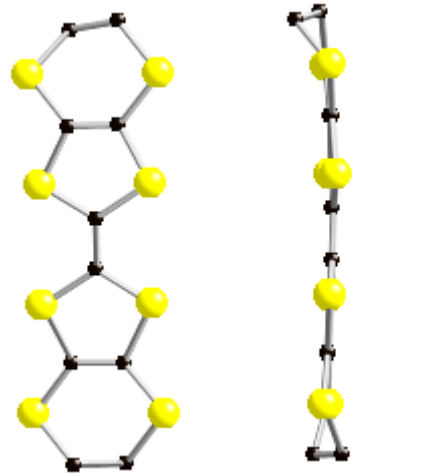


(TMTSF)₂X 初の有機超伝導

分子の構造、次元性と物性

2次元

3次元

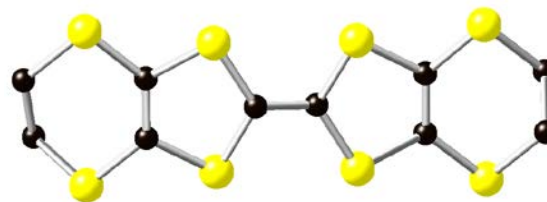


$\text{ET}_3(\text{ClO}_4)_2$ 2次元有機(超)伝導体

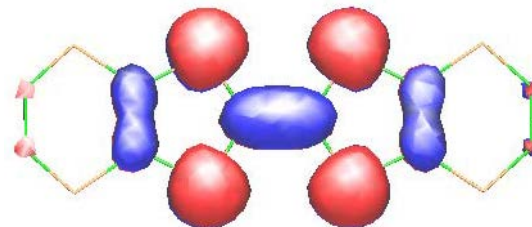
K_3C_{60} 分子性超伝導体

分子軌道から結晶軌道(バンド構造)へ

* ET分子



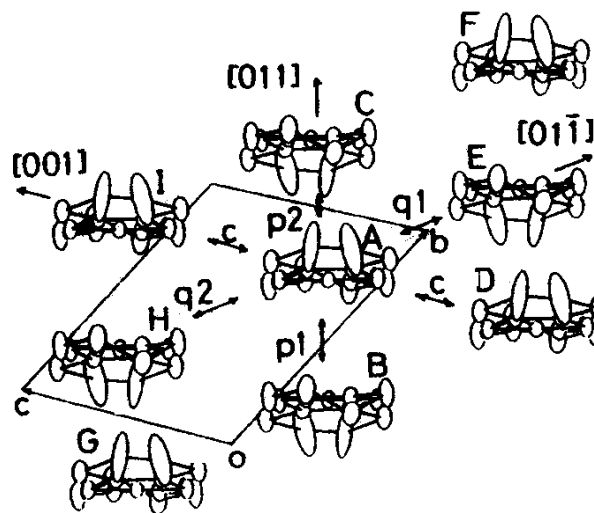
* ET分子軌道
(Extended Hückel法)



* ET分子間相互作用

重なり積分 $S = \int \varphi_1 \varphi_2 dr$

移動積分 $t = E \int \varphi_1 \varphi_2 dr$



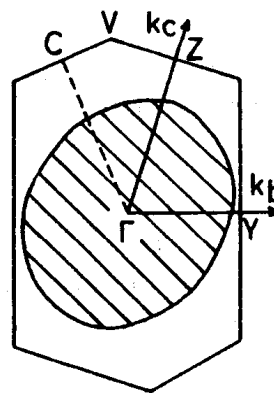
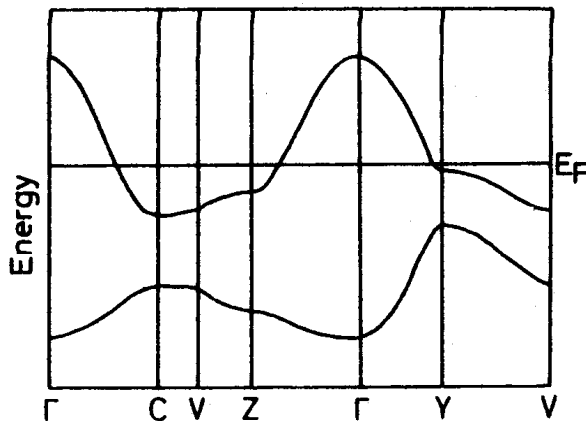
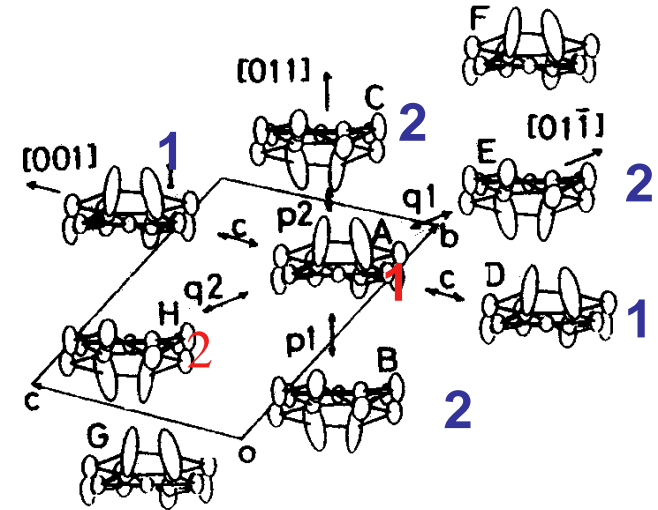
移動積分 (meV)	方向	HOMO
p1		245
p2		84
c		50
q1		127
q2		68

* 結晶軌道(バンド構造)

強結合近似→永年方程式を解く



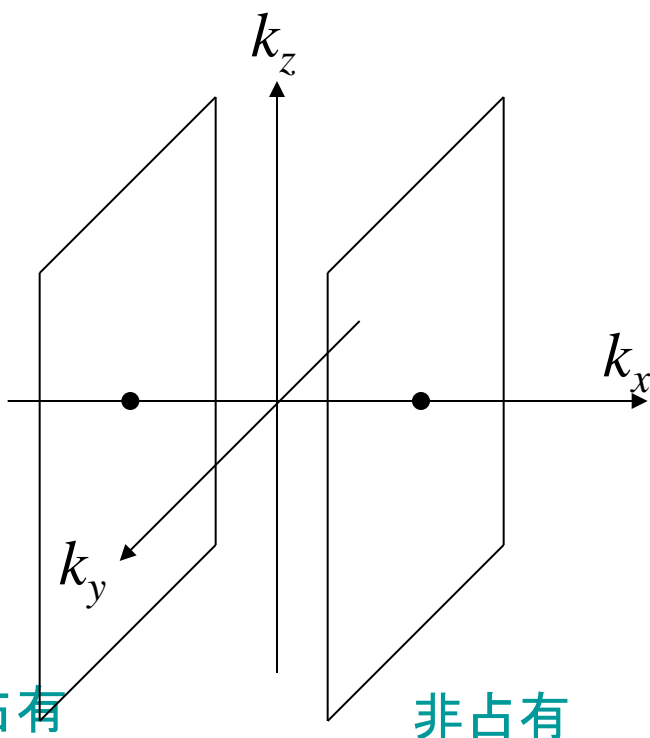
$$\begin{vmatrix} \alpha_{11}(k) - E & t_{12}(k) \\ t_{21}(k) & \alpha_{22}(k) - E \end{vmatrix} = 0$$



2次元伝導体

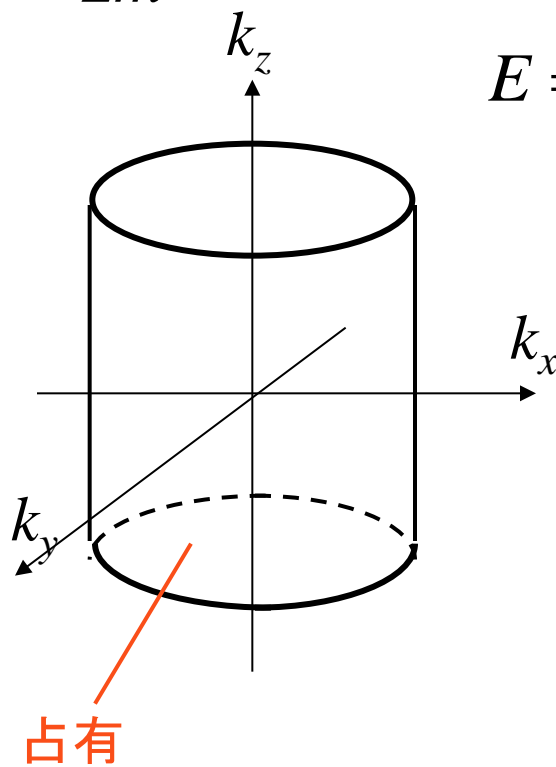
フェルミ面

$$E = \frac{h^2 k_x^2}{2m}$$

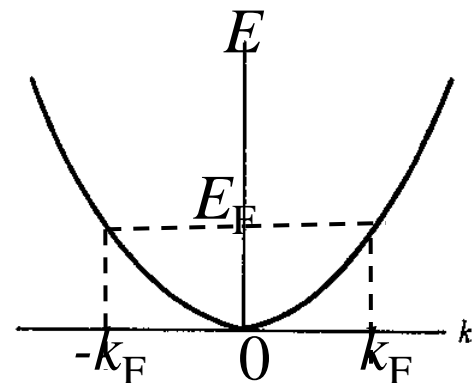


1次元 1対の平面

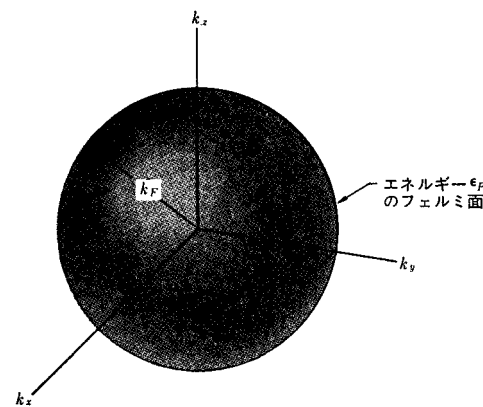
$$E = \frac{h^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2)$$



2次元 円筒

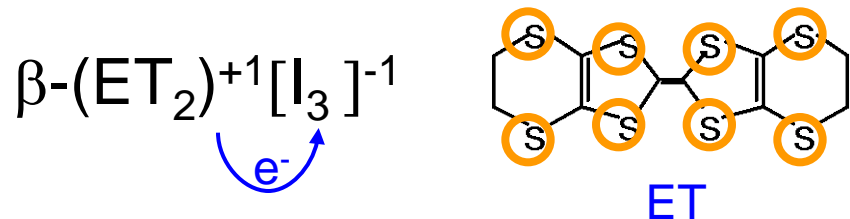


$$E = \frac{h^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

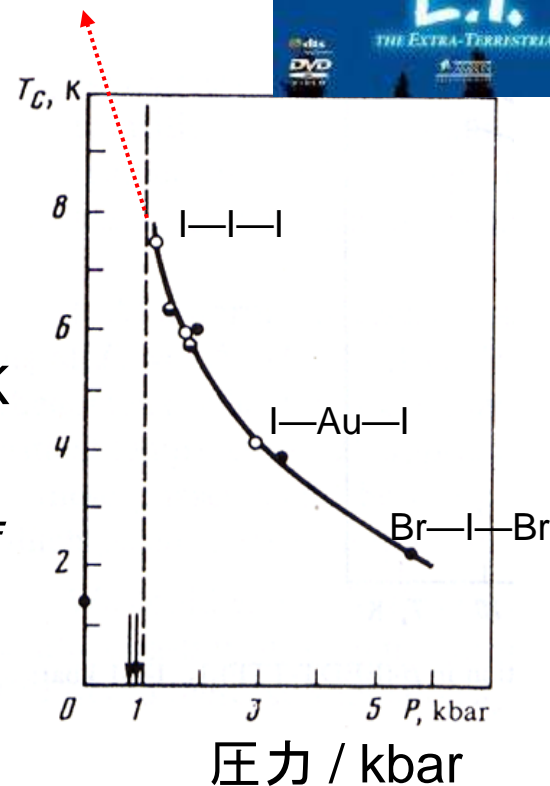
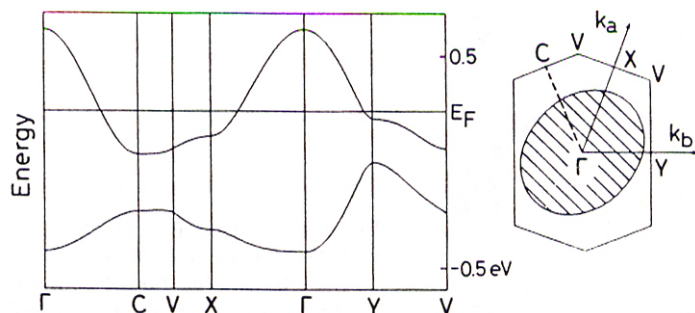
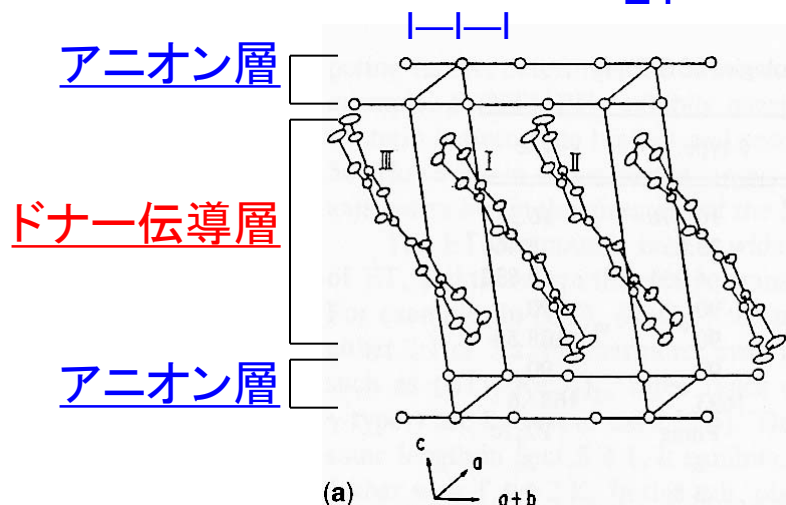


3次元 球

2次元性有機伝導体



•(E. B. Yagubskii et al.,
JETP Lett., 39, 12(1984))



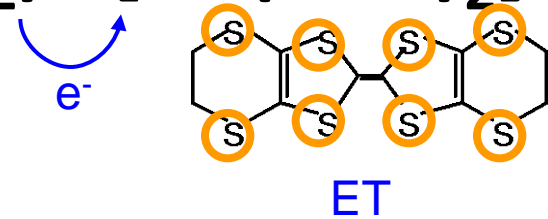
$$k_B T_c = 1.13 h \omega_D \exp(-1/D(E_F)V)$$

格子振動 状態密度 引力



初めて $T_c = 10\text{K}$ を超えた 有機超伝導体: $\kappa\text{-(ET}_2\text{)}^{+1}[\text{Cu(NCS)}_2\text{}]^-$

(H. Mori et al., Chem. Lett., 1988, 55)

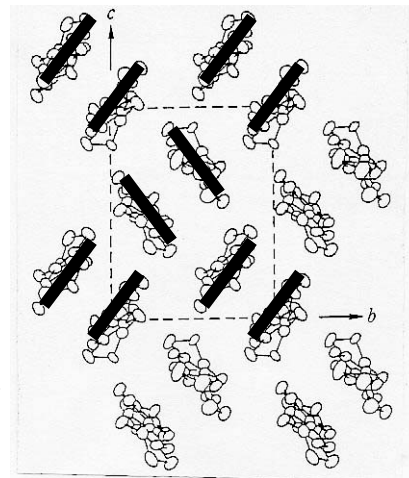
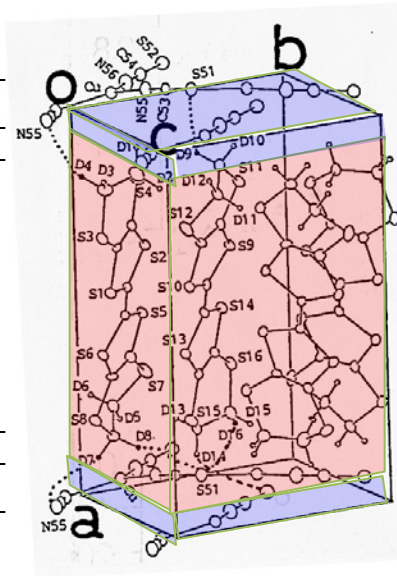


1. 層状構造 ~ 15.2 Å

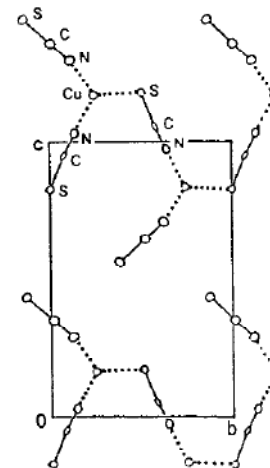
アニオン層

ドナー伝導層

アニオン層

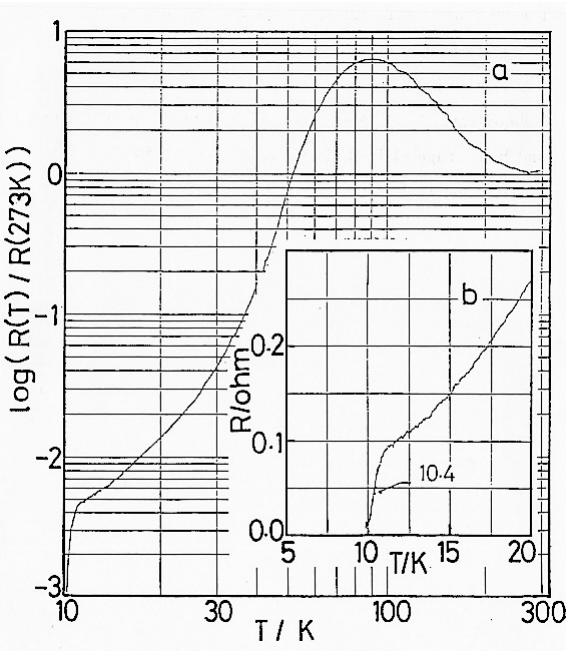


κ -type



超分子構造
アニオン層

κ -ET₂Cu(NCS)₂の超伝導パラメーター



1. 常圧有機超伝導体

$T_c = 10.4$ K

-> $T_c = 12.8$ K (0.3 kbar, κ -ET₂Cu[N(CN)₂]Cl)

-> $T_c = 14.2$ K (82 kbar, β' -ET₂ICl₂)

-> $T_c = 38$ K (7 kbar, Cs₃C₆₀) Nature Mater. 7, 367(2008)

2. 大きな異方性

(a) $\gamma = (m_{\perp} / m_{\parallel})^{0.5} \sim 200 \sim 350$ (torque)

cf. Bi2212 $\gamma \sim 100$

(b) $\xi_{\perp} \sim 5.2$ Å ($s = 15.2$ Å), $\xi_{\parallel} \sim 53$ Å

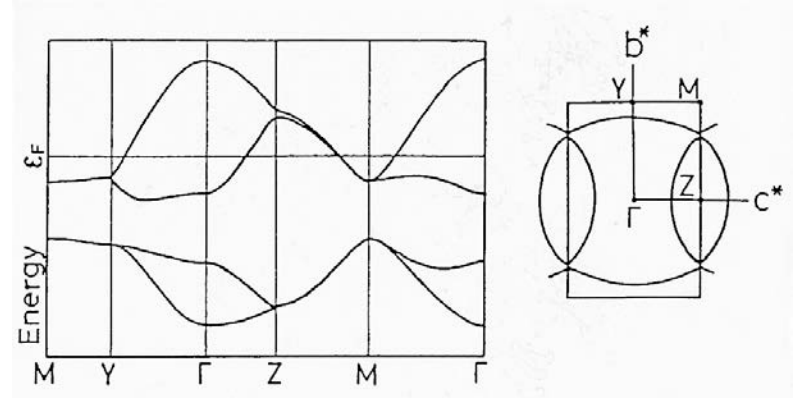
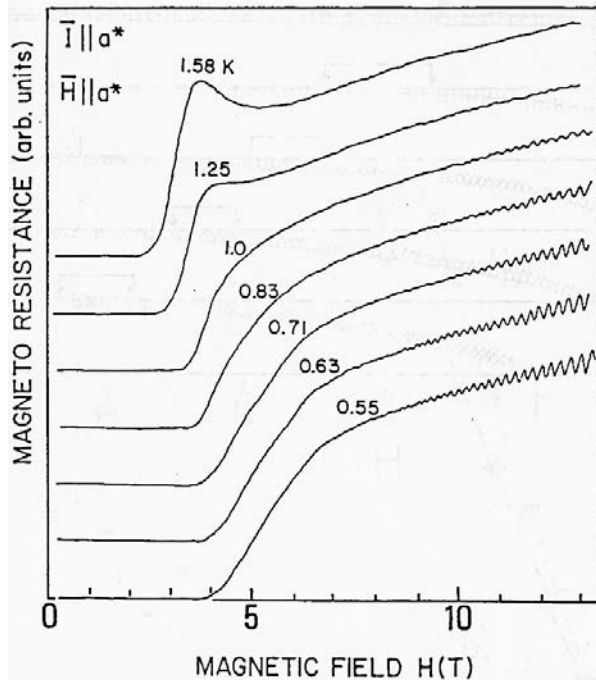
cf. Bi2212 $s \sim 15$ Å

Josephson coupled supercon.

3. 大きな κ ($\lambda \sim 5000$ Å ($H \perp 2D$ -plane))

$\kappa\text{-ET}_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ のフェルミオロジー

4. クリーン (初めて量子振動(シュブニコフ・ドハース信号) を観測した, $d\text{HvA}$, $t \sim 3\text{psec}$, $l > 1000 \text{ \AA}$)



分子軌道計算
(HOMO, 拡張ヒュッケル法)

→ 強結合近似

18% of the 1st BZ

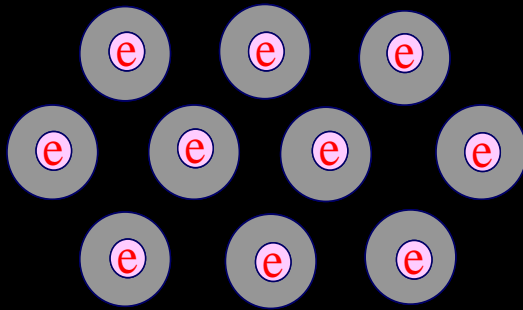
フェルミオロジー ($U/W \sim 1$)

K.Oshima et al., Phys. Rev. B38, 938(1988).

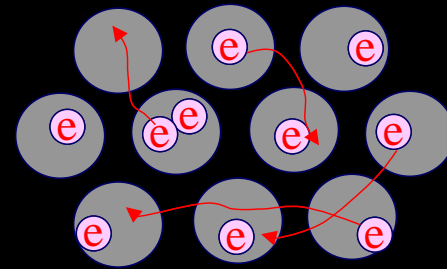
$m \sim 3.5m_0$, $T_D \sim 1\text{K}$,

18% of the 1st BZ

強相関電子系：電子の粒子性と波動性



(モット)絶縁体
電子の粒子性



金属
電子の波動性

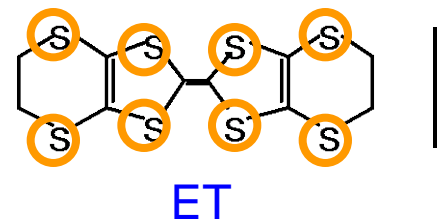
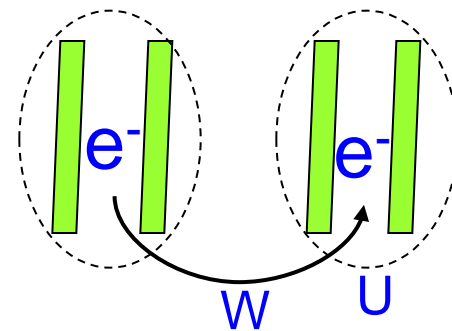


Nevil Mott

金属では居られなくなることがある； 粒子性と波動性の葛藤

強相関電子系の特徴

(1)ダイマー型 1/2-filled系
($W \sim 1\text{eV}$, $U \sim 1\text{eV}$)

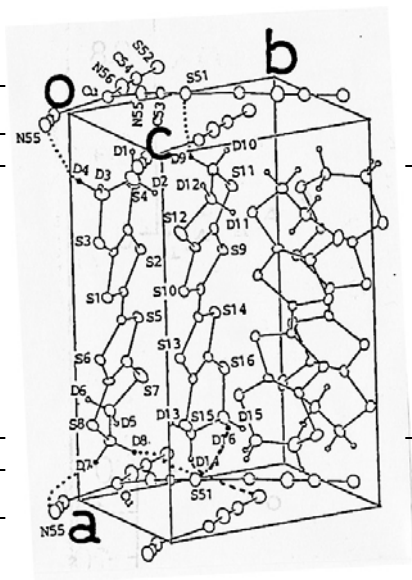


1. 層状構造 $\sim 15.2 \text{ \AA}$

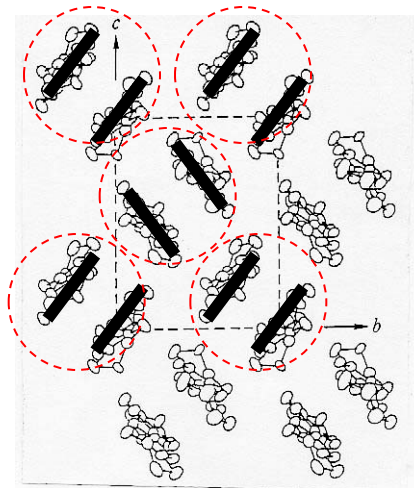
アニオン層

ドナー伝導層

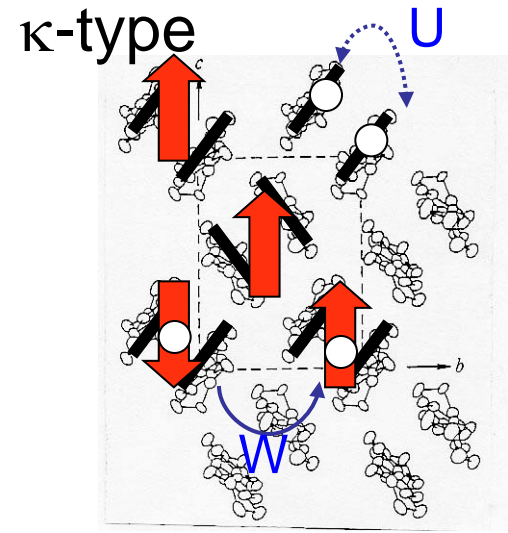
アニオン層



κ -type

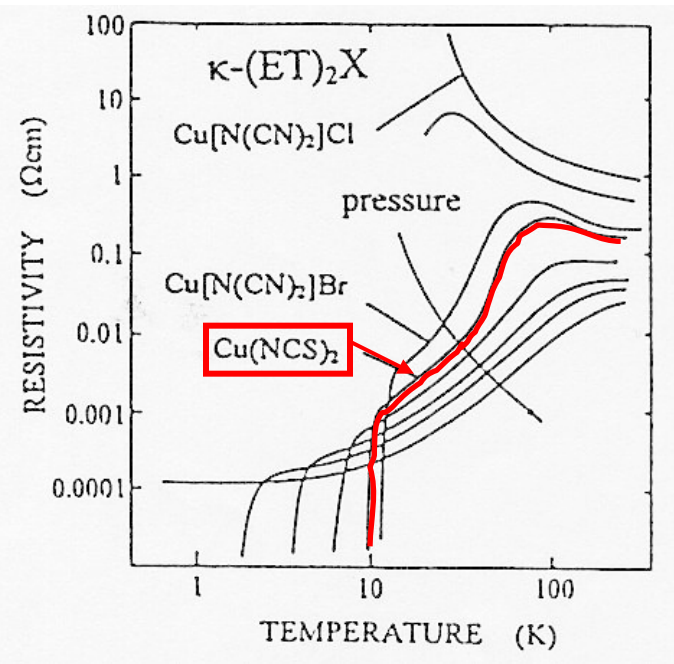


(H. Urayama-Mori et al., Chem. Lett., 1988, 55)

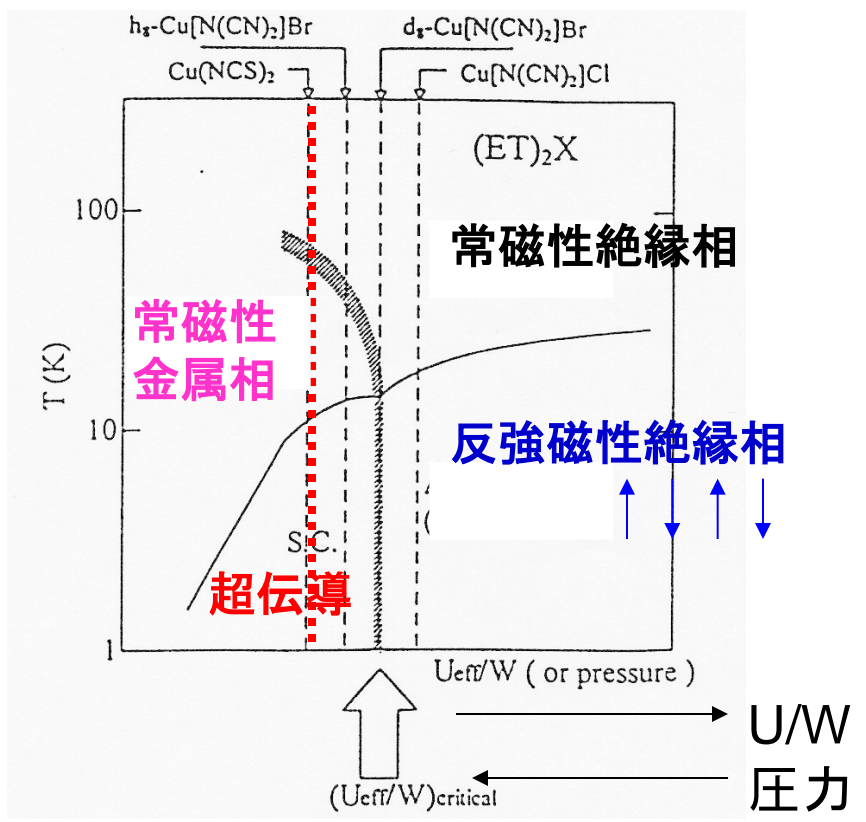


κ 系ET塩の統一的相図

K.Kanoda et al., Physica C 185-189, 2667(1991).



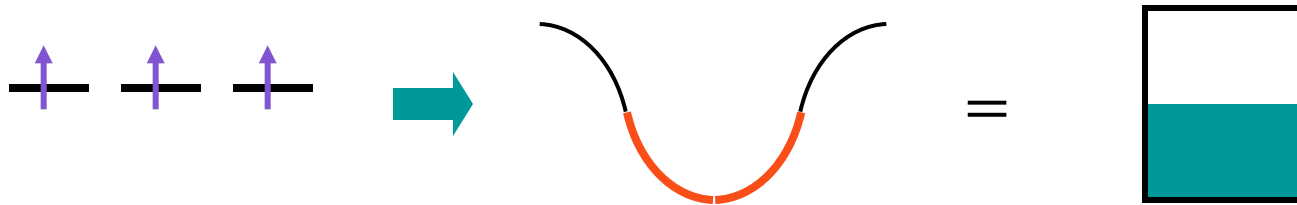
$dT_c / dP \sim -1\text{K} / \text{kbar}$



U/W control

固体における電子相関

電子が1個ずつつまった状態でエネルギーバンドを考えると



Mott絶縁体

$$\rho \propto \exp(E_a/k_B T)$$

磁性体(Curie-Weiss則)

$$\chi = C/(T - \theta)$$

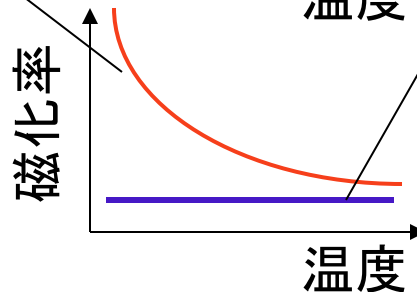
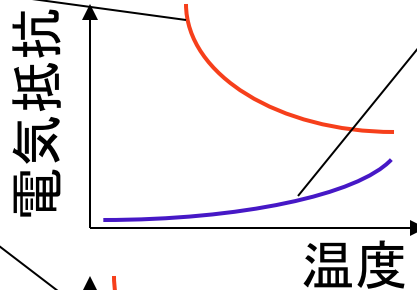
局在(localized)
イオン性の寄与小
原子価結合法的

電子相関によるポテンシャル
エネルギー > 運動エネルギー

電子密度小 バンド幅小
電子雲の重なり小 t 小



half-filled band



金属

$$\rho \propto T$$

磁性なし(Pauli常磁性)

$$\chi = \text{一定}$$

非局在(遍歴性itinerant)
イオン性の寄与大
分子軌道法的

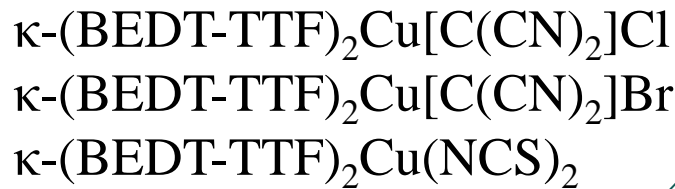
電子相関によるポテンシャル
エネルギー < 運動エネルギー

電子密度大 バンド幅大
 t 大 電子雲の重なり大



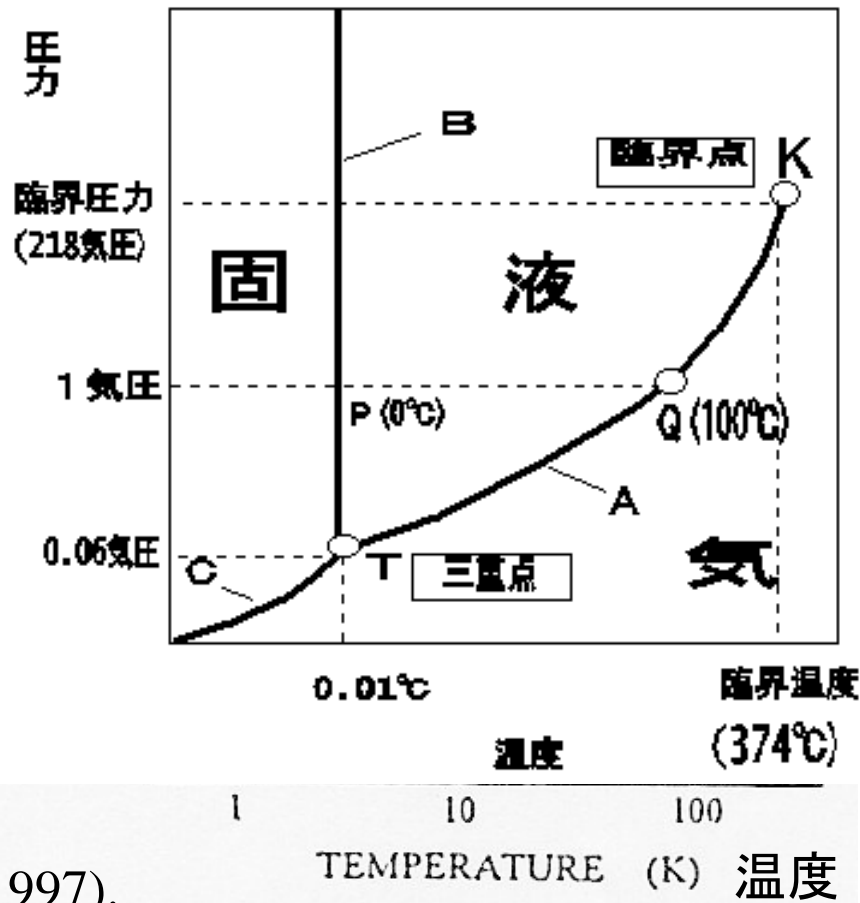
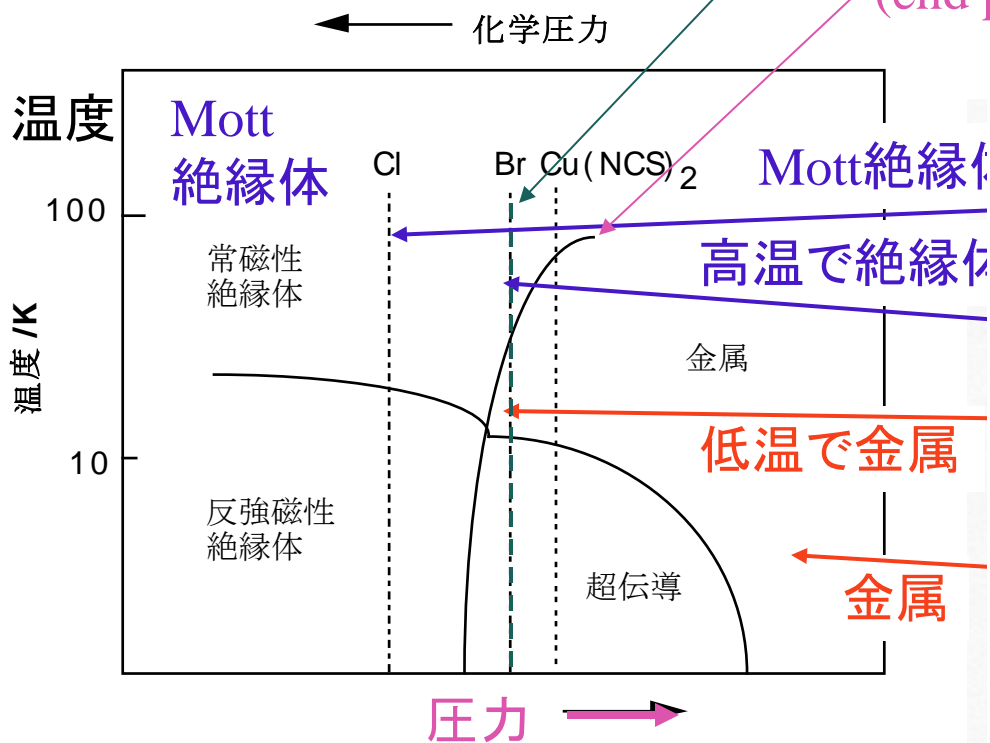
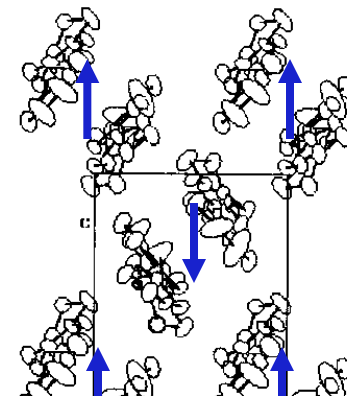
圧力などで t を大きく
していくと絶縁体から
金属へ転移(Mott転移)

κ相有機伝導体の金属-絶縁体転移



熱収縮のため
境界が右にシフト

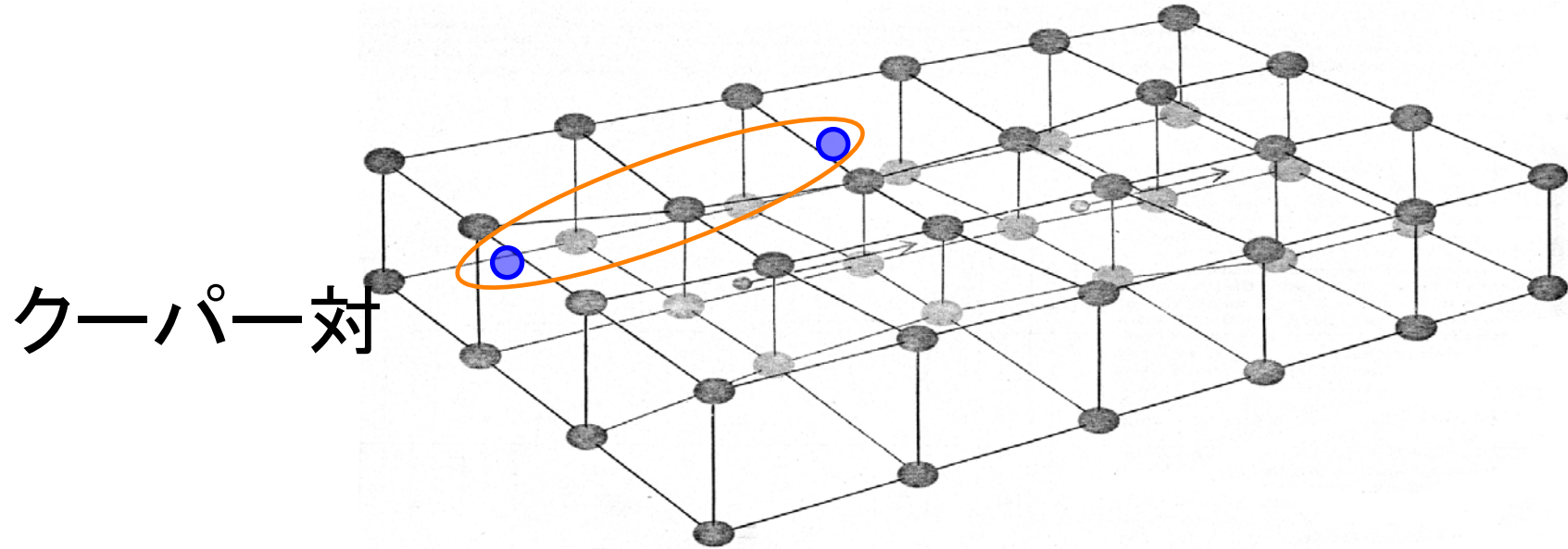
液-気線と同様臨界点
(end point)がある。



κ相の統一的相図(鹿野田ダイアグラム)

K. Kanoda, *Hyperfine Interact.* **104**, 235 (1997).

超伝導「電子対」をつくる立役者（グルー）

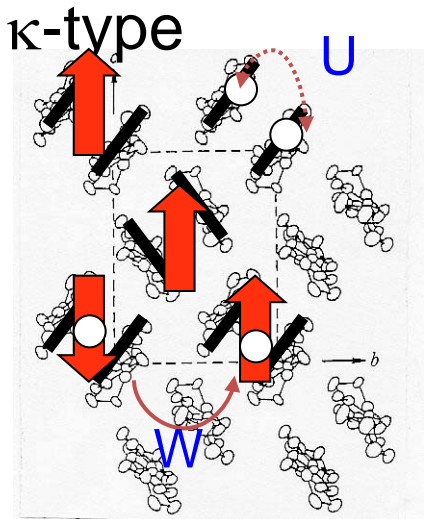


* イオンの格子振動が「引力」をつくる（BCS理論）

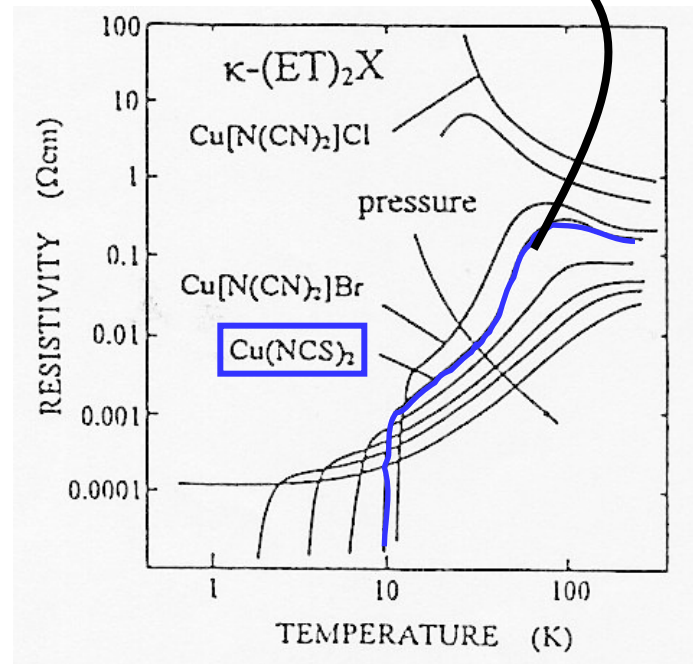
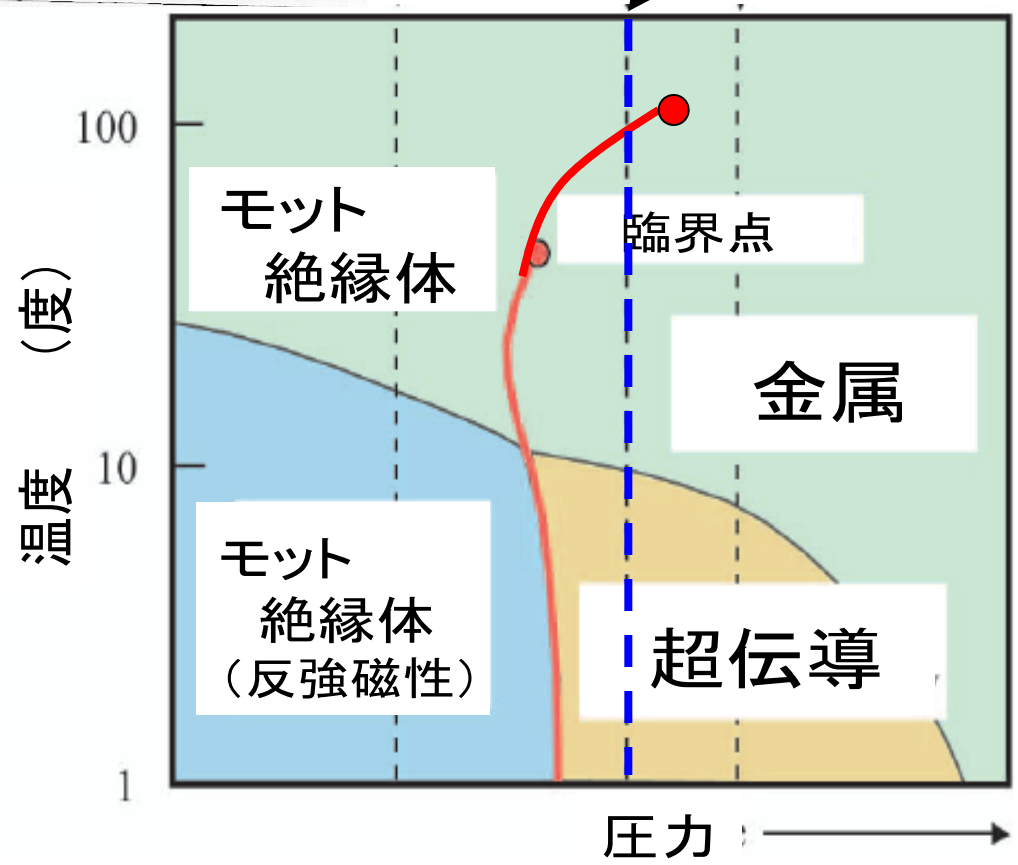
さらに強いクーパーペアの糊グルー

* スピン揺らぎ（磁性の糊）

* 電気分極

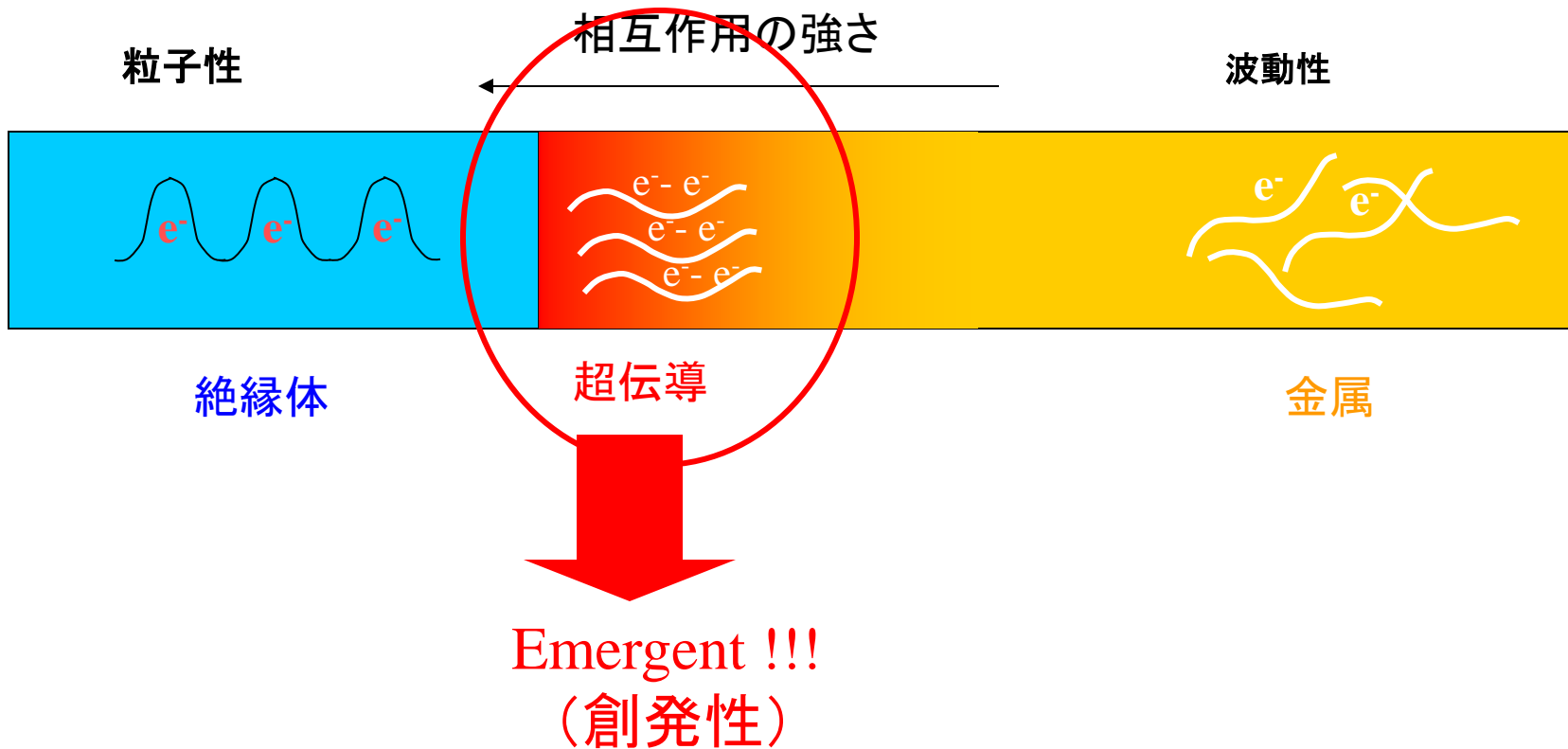


超伝導はどこに現れる？



$$dT_c / dP \sim -1\text{K} / \text{kbar}$$

超伝導は、波動性と粒子性をもつ



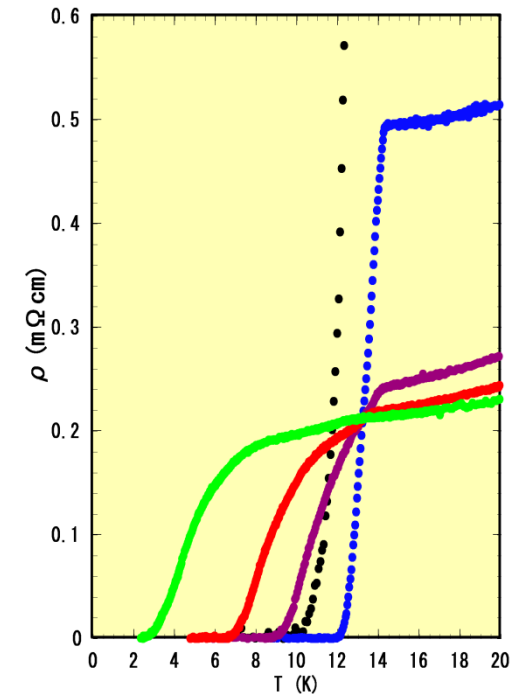
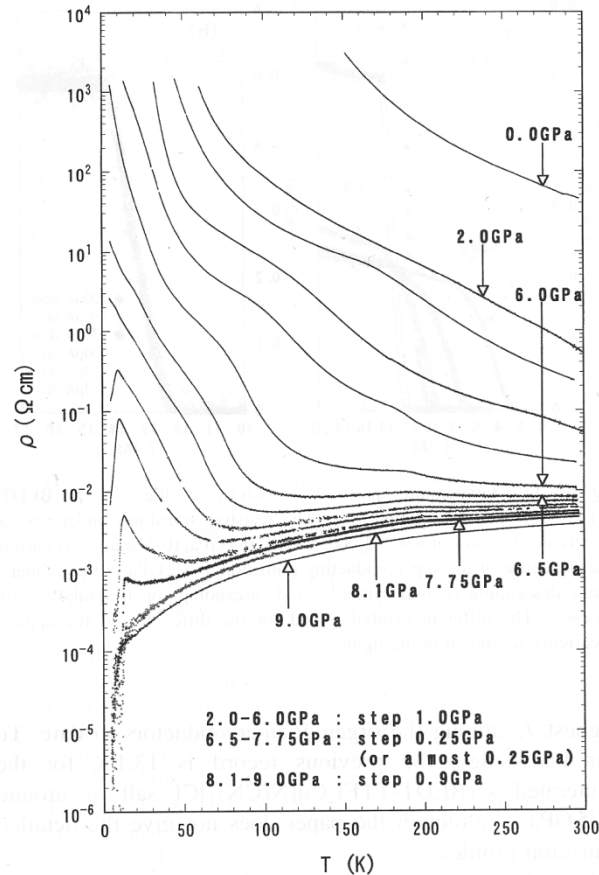
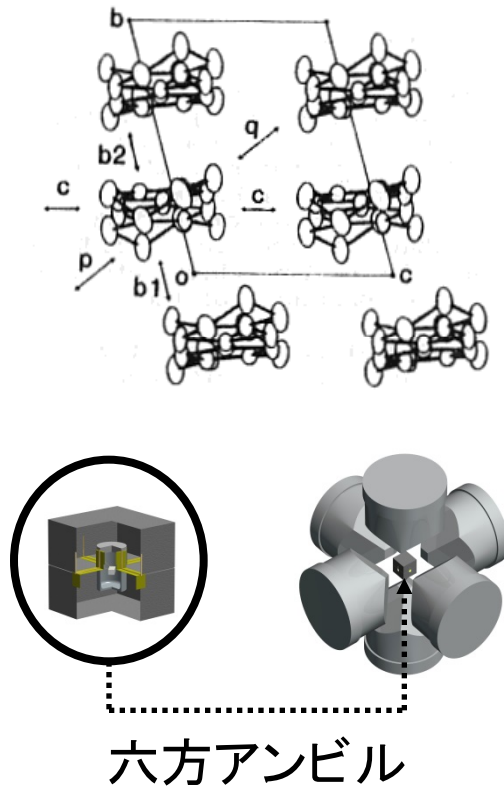
More is different !



P. W. Anderson
1977年
ノーベル物理学賞受賞

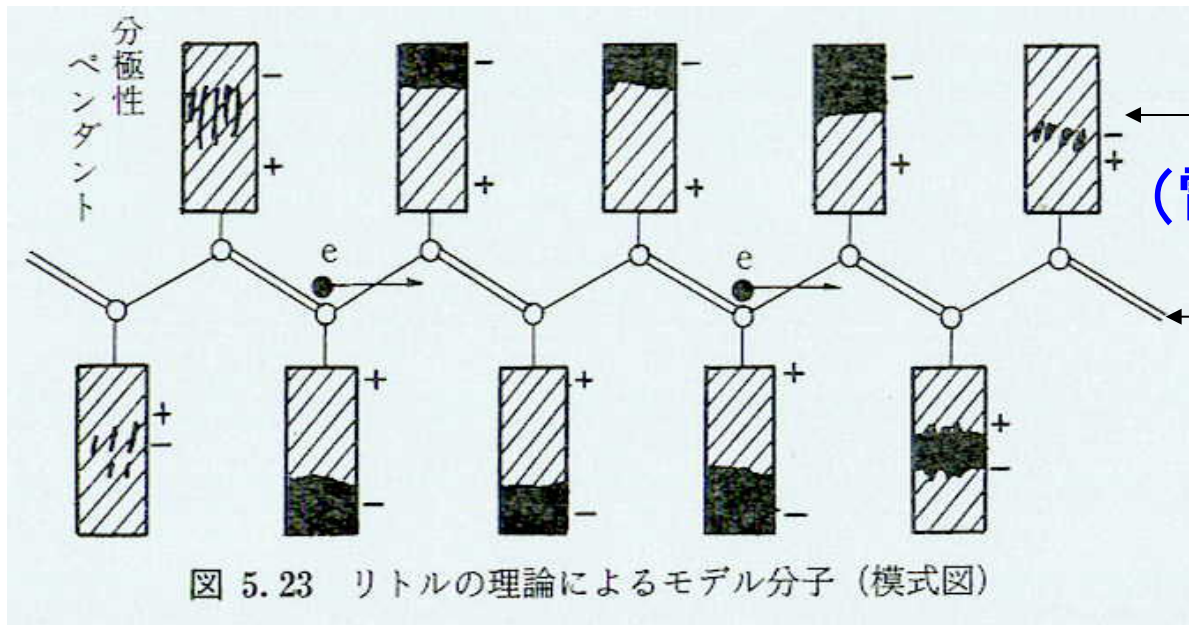
超高压下の β' - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ICl}_2$ の超伝導 $T_c=14.2\text{ K}$ (82 kbar)

Taniguchi, et al. *J. Phys. Soc. Jpn*, **72**, 468 (2003).



室温で半導体のモット絶縁体に超高压をかけて T_c の記録を更新。

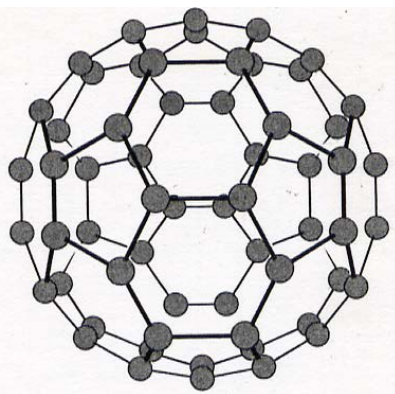
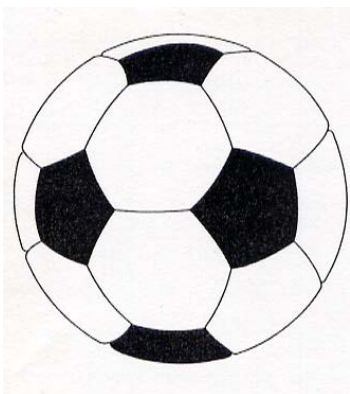
室温超伝導への夢 ; Littleのモデル



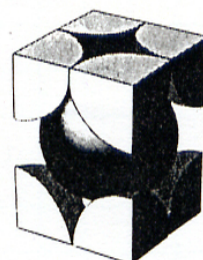
電子対(クーパーペア)をつくる立役者
格子振動 -> 動的な電気分極
~数eV
-> $T_c \sim 1000K$

W. A. Little: Phys. Rev. 134 (1964) A1416.

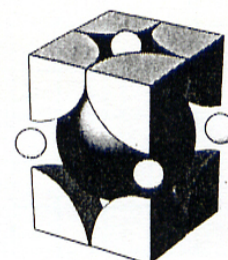
3次元の分子性超伝導体： K_3C_{60}



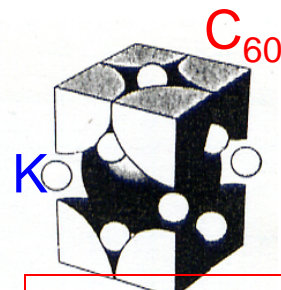
C_{60}



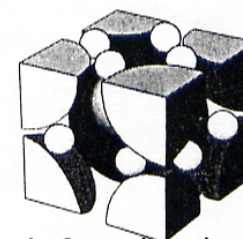
C_{60} (fcc)



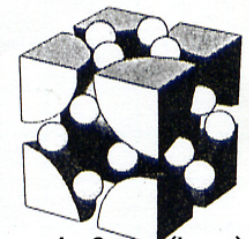
AC_{60} (fcc)



A_3C_{60} (fcc)



A_4C_{60} (bct)



A_6C_{60} (bcc)



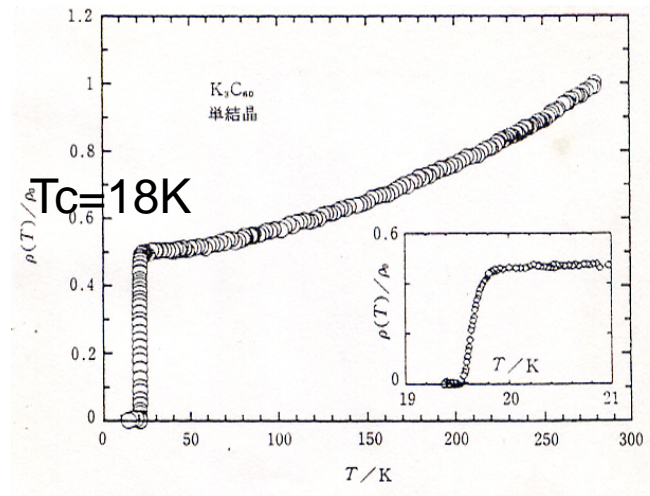
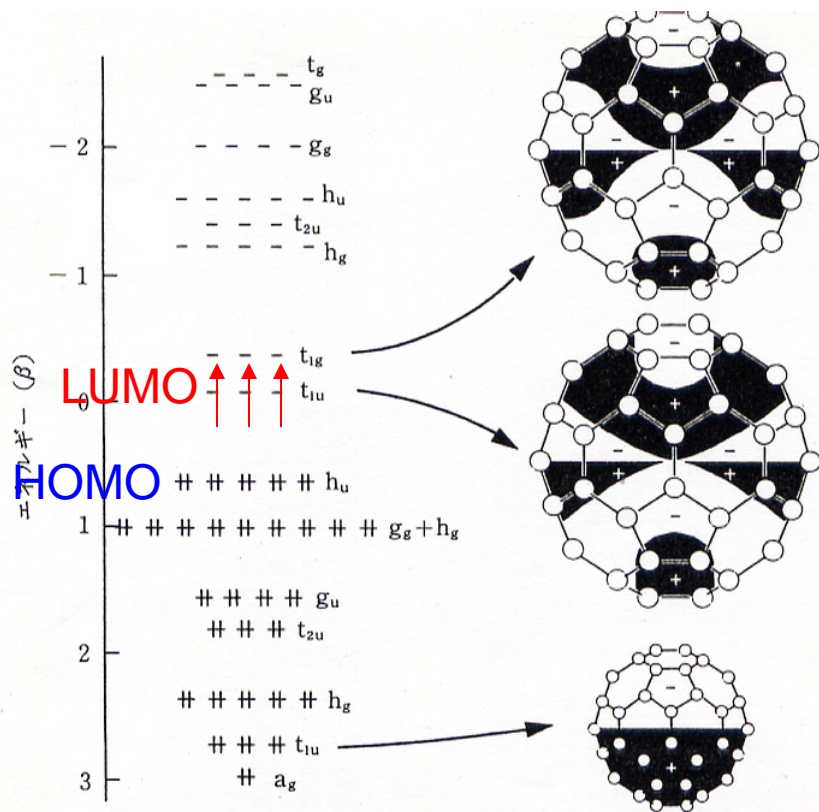
Buckminster Fuller制作ドーム

Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. (1985). " C_{60} : Buckminsterfullerene". *Nature* 318: 162–163. ノーベル化学賞1996

Kraetschmer, W.; Lamb, L.D.; Fostiropoulos, K; Huffman, D.R. *Nature* 1990, 347,354-358.

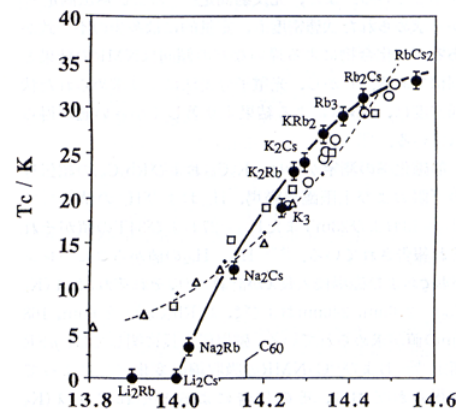
K₃C₆₀の分子軌道と超伝導

A. F. Hebard et al., Nature 350 600 1991.



cf. $T_c = 38K$ (Cs₃C₆₀)

A. Y. Ganin et al., Nature Mater., 3507 467 2008.

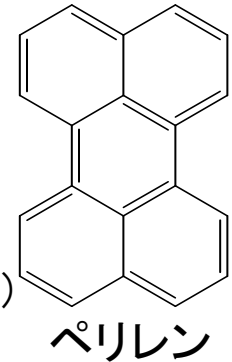


弱結合BCS

$$T_c = \omega_{ph} \exp(-1/VN(E))$$

電気が流れる有機物

—有機半導体から有機超伝導体まで—



1950年代 有機半導体の開発期

1954 良導性電荷移動錯体:ペリレン・臭素の発見 ($1 \Omega\text{cm}$, $E_a=0.055 \text{ eV}$)

赤松、井口、松永

1957 BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer)の超伝導理論(1972年ノーベル物理学賞)

1960年代 有機良導体の開発期

1960 アクセプター(TCNQ)の合成と良導性($\sim 10^1 \text{ Scm}^{-1}$)

1964 W.A.Littleの超伝導理論(有機室温超伝導体の可能性を示す)

1970年代 金属的有機物の開発期

1970ドナーTTFの合成

1971ポリアセチレンフィルムの合成

1972有機金属(Organic Metal)TTF・TCNQの発見

1D

1977 ポリアセチレンのドーピングによる高伝導性の発現

1980年代 有機超伝導体の発展期

1980 初の有機超伝導体 (TMTSF) $_2$ PF $_6$ の発見 ($T_c=0.9\text{K}$, 6kbar下)

擬1D

1988 初めて T_c が10Kを越えた有機超伝導体の発見(物性研森ら)

2D

1991 C60系3次元分子超伝導体の発見($T_c \sim 18\text{K}$) \rightarrow 2008 Cs $_3$ C60 38 K

3D

1990, 2000年代

2000導電性高分子の発見と開発で白川英樹博士らノーベル化学賞受賞

2001磁場誘起超伝導体 λ -BETS $_2$ FeCl $_4$

有機エレクトロニクス

電解
コンデンサー

LED素子



導電性高分子の応用

カラーディスプレイ

◀ ポリフルオレンを発光素子に使った
カラーディスプレイ
(セイコーエプソン提供)

▲ ポリピロール電解コンデンサ (NEC提供)

▲ ポリピロールを表面に被覆したデバイス容器など
(アキレス提供)

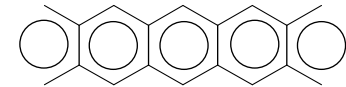
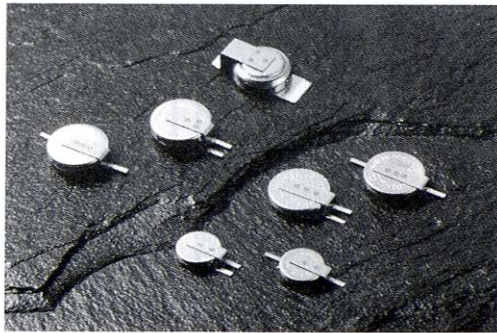
▲ ポリフェニレンピレン系のLED素子 (住友化学工業提供)

▲ ポリアセンを両極に使った二次電池 (カネボウ提供)

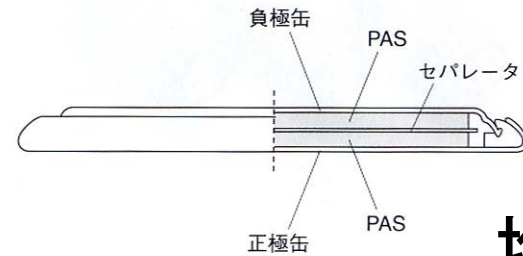
2次電池

導電性分子の応用

1. 2次電池(バックアップ電源)

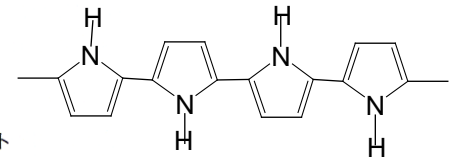
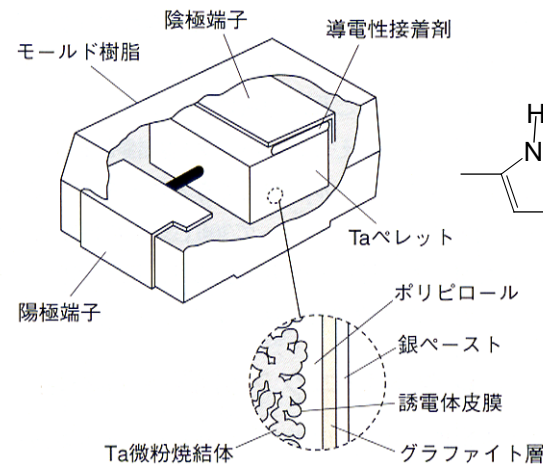
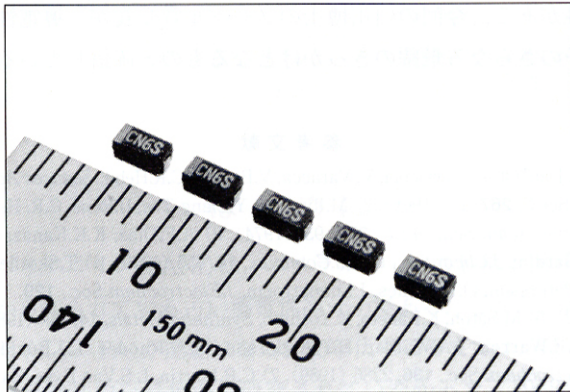


ポリアセン系



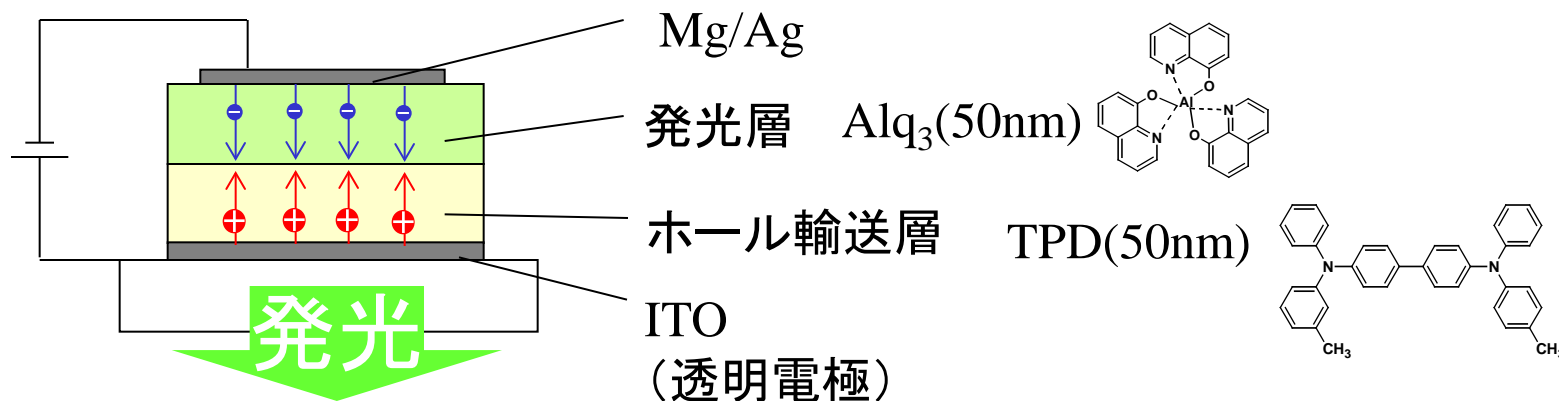
携帯電話

2. 電解コンデンサ



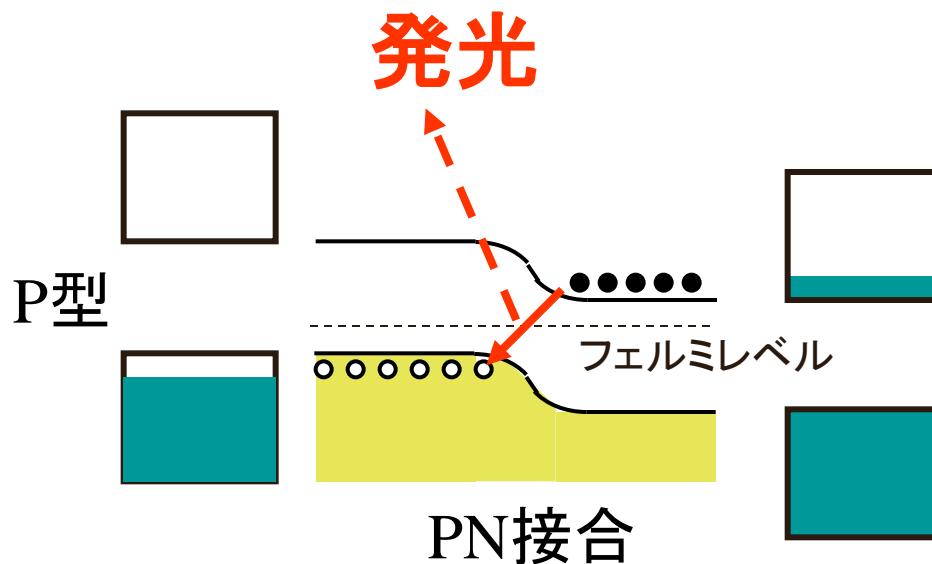
ポリピロール
高周波特性

3. 有機EL(Electroluminescence)

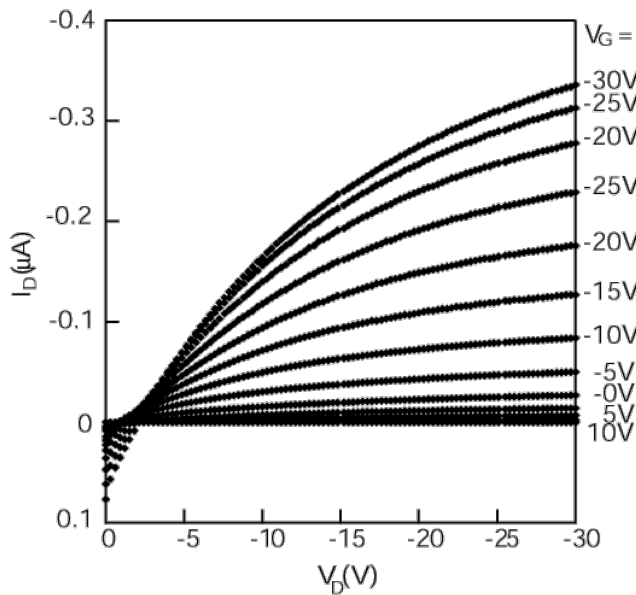
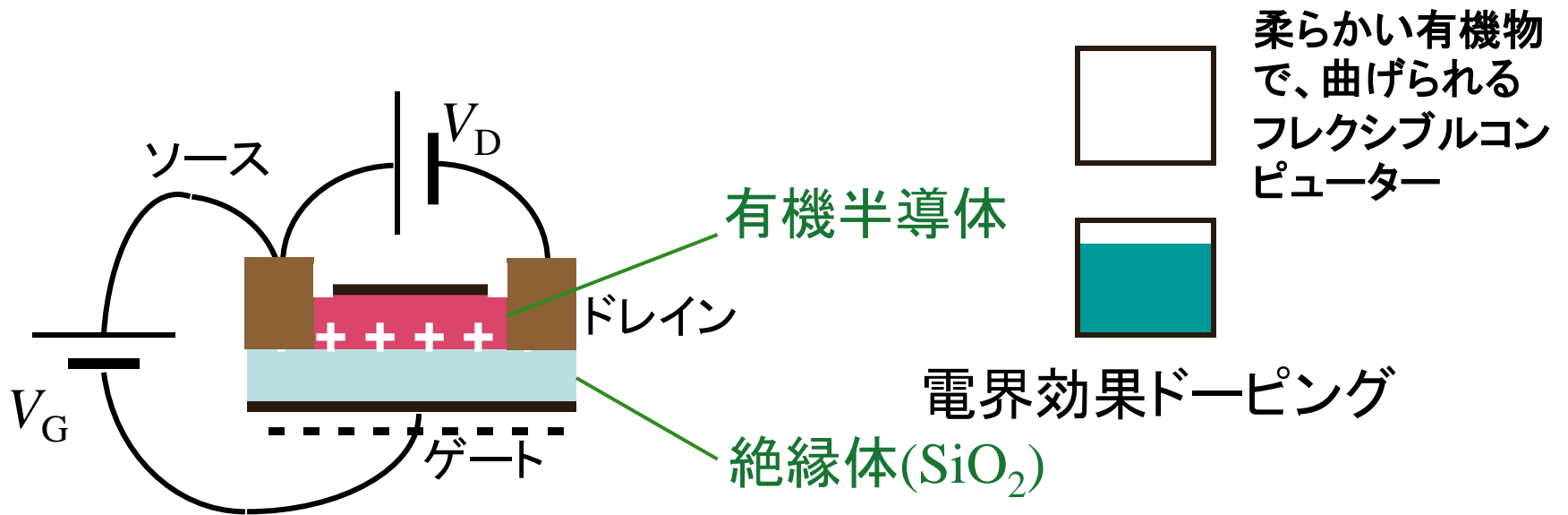


1987年コダック Tang氏

カーオーディオ
携帯電話ディスプレイ
天井一面明かり

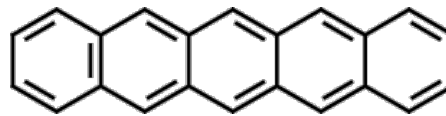


4 有機電界効果トランジスタ(FET) ← Field Effect Transistor

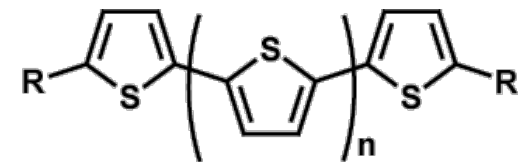


有機FETに使われる有機半導体

P型



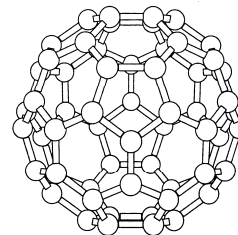
ペンタセン



ポリチオフェン

N型

C₆₀



なぜ、有機電子材料なのか？

メリット

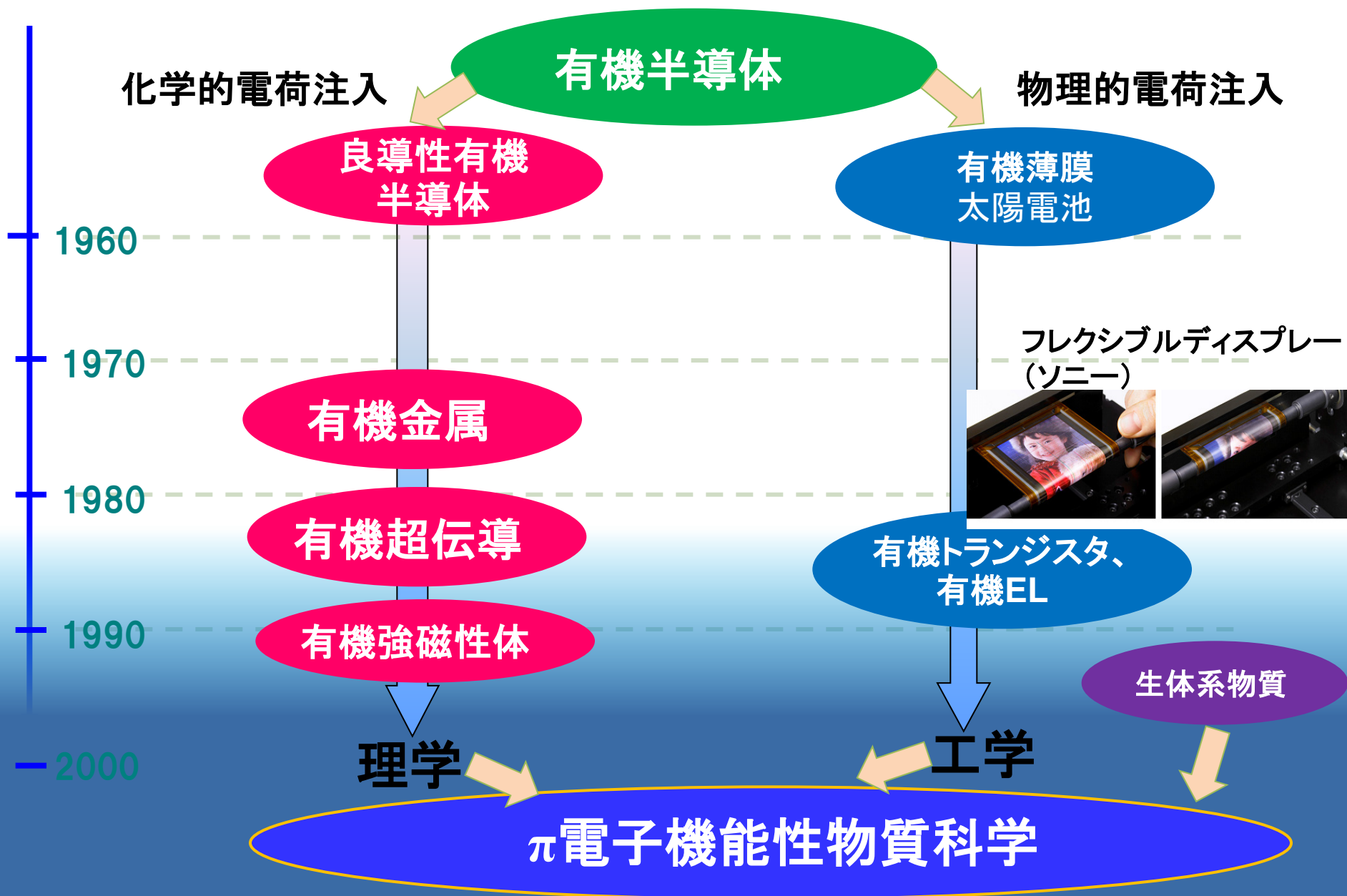
- 1 有機分子の多様性(2016/4で約1億種類)、
設計、制御可能
- 2 溶媒に溶けて、ペイントが可能
(真空蒸着不要)
- 3 元素戦略 レアアース不要(炭素、水素他)

課題

温度、酸素に対する安定性
→封止技術



有機半導体の研究



まとめ

1. 有機半導体から有機超伝導まで

1D TTF·TCNQ 有機金属

-> 擬1D TMTSF₂PF₆ 有機超伝導

-> 2D κ-ET₂Cu(NCS)₂ 強相関系有機超伝導

-> 3D A₃C₆₀

2. 有機エレクトロニクス

有機EL、有機トランジスタ