

有機超伝導：過去、現在、未来

埼玉大学大学院理工学研究科 谷口弘三

概要

このテキストでは、まず、有機超伝導体の開発の歴史を概観し、次に、多くの有機超伝導体を輩出しているダイマー系 $(\text{BEDT-TTF})_2X$ (X は 1 価のアニオン) の物理について説明したあと、筆者らの、 κ -型 BEDT-TTF 塩、 β' 型 BEDT-TTF 塩、ドープ型 BEDT-TTF 塩の研究成果を紹介する。 κ -型 BEDT-TTF 塩に関しては、部分重水素化という手法を用いて、超伝導-Mott 絶縁体相境界近傍を、常圧下において極めて精密に制御した結果を紹介する。さらに、この手法を用いて相境界近傍に fine tuning した超伝導相において観測された、**磁場誘起超伝導-非金属転移**を紹介する。二番目として、近年、筆者らが行ったキュービックアンビルを用いた有機伝導体の超高压下研究の中での成果として、 β' -(BEDT-TTF) $_2\text{ICl}_2$ の **8.2 GPa の圧力下における転移温度 14.2 K の超伝導**を紹介する。三番目として、天然のドープ型超伝導体 κ -(BEDT-TTF) $_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ の高压下物性研究の中で観測された**超伝導相の双こぶ構造**を紹介する。最後に、有機超伝導体の将来展望に関して、筆者の私見を述べたい。

1 はじめに

有機超伝導体の開発研究は、錬金術に似ているかもしれない。そもそも、有機超伝導体は、金属とは程遠い有機分子を原料としている。これらを有機溶媒に溶かし、溶液に電流を流すなどの操作をすれば、黒光りした、極めて良質な単結晶がによきによきと生えてくる。これで、超伝導体の出来上がりとはいかない場合が多く、そこに圧力セルという魔法の道具を使って、高い圧力をかけてみる。うまくいけば、もともと絶縁体であったものが、電気抵抗が何桁も減少し、金属化する場合がある。これを冷やせば、突然、電気抵抗がゼロになったりもする。ひとたび超伝導が見つければ、似たような材料で同じことをすれば、超伝導の金脈に遭遇するがごとく、ざっくりと見つかることも、極く稀にある。このような錬金術を通して、今では、110 種類以上の有機超伝導体が見つっている。もちろん、有機超伝導体における研究対象は、新物質開発のみにあるのではなく、超伝導のメカニズムに関する研究も重要である。これは、強相関電子系の深遠なる物理の理解という崇高な目的があるとともに、得られた知見は超伝導開発にも活かされると信じられている。一方、有機伝導体は理想的な低次元電子系であるため、擬一次元、擬二次元電子系に興味を持つ研究者も、これらを研究対象ととらえている。また、最近、関連物質では、スピン液体状態 [1]、ゼロギャップ半導体 [2, 3]、超高速光スイッチ [4]、有機サイリスター [5] など、あっと言わせる現象が次々と見つっている。磁場誘起超伝導の発見 [6] も、有機伝導体のポテンシャルの高さを証明したものであろう。このテキストでは、このように未だ衰えを知らない有機導体研究分野を知ってもらうために、有機超伝導体の開発の歴史や、筆者の主な専門である、有機超伝導体の圧力下物性研究に的をしぼって、最近の我々の研究成果を中心に、有機超伝導体研究の過去、現在、未来について述べたい。

2 有機超伝導体の歴史

まず、有機超伝導体開発の歴史について概観したい。ただし、筆者は、有機超伝導体が次々と開発された 1990 年代以前については、当該研究分野にいなかったため、ここで書いた歴史に関しては文献などにより得た知識をもとにしていることを、御含みおきいただきたい。

有機伝導体の研究は、絶縁体である有機物に電気を流そうという努力から始まった。この努力は、約 50 年前にむくわれることになる。3 人の日本人化学者が、Perylene (図 1 参照) という有機

講義ノート

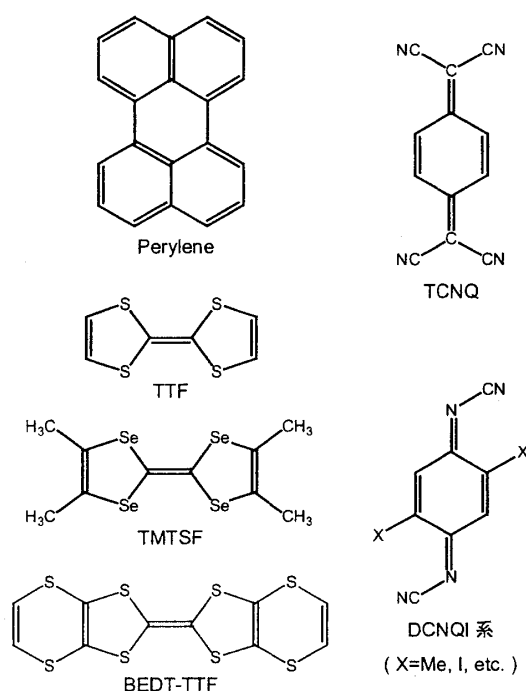


図 1: 有機伝導体の構成分子. 左の 4 つの分子はドナー性分子であり、右の二つの分子は代表的なアクセプター分子である.

分子に臭素をドーピングすることによって、電気抵抗率を桁違いに減少させることに成功した [7]。別の言い方をすれば、これは、「有機半導体の発見」ということになる。その後もこの努力は続けられ、ついに、TTF-TCNQ という物質で、初めて金属的な伝導をしめす有機物が見出された [8, 9]。この物質では、ドナー性分子である TTF (図 1 参照) とアクセプター性分子である TCNQ (図 1 参照) が、それぞれ独立に積層鎖を形成しており、また、鎖間には移動積分が極めて小さいため、電気伝導は擬 1 次元的となっている。また、結晶化すると同時に、TTF から TCNQ へと中途半端に電荷移動が起こり、TTF 鎖にホール、TCNQ 鎖に電子がキャリアーとして注入され、伝導性を生み出している。ただし、この物質は、擬 1 次元伝導性特有のパイエルス不安定性のため、約 60K で絶縁化してしまったため、有機超伝導の発見には到らなかった¹。

1980 年、Jerome らが (TMTSF)₂PF₆ という物質を加圧して、ついに超伝導転移を観測した [10]。この物質も、擬一次元物質であり、常圧ではパイエルス不安定性によりスピン密度波 (SDW) 絶縁体となってしまうが、この絶縁化を加圧により抑えて超伝導が出現したのである。これを契機に物質開発は加速し、後に多数の有機超伝導体を輩出することになる BEDT-TTF 分子からなる有機伝導体が登場した [11]。この分子からなる錯体は、擬二次元電子系を持つことがわかり、パイエルス不安定性の問題が一気に解決されることとなる。まず 1984 年、Yagbuskii らが擬二次元物質 β -(BEDT-TTF)₂I₃ において、常圧 1.5K で超伝導を観測 [12]、わが国でも小林 (速男)、加藤、小林 (昭子) らが、1986 年に θ -(BEDT-TTF)₂I₃ [13]、1987 年に κ -(BEDT-TTF)₂I₃ [14] と、擬二次元常圧超伝導体 (転移温度 T_c はいずれも 3.6K) を見いだした。そして、1988 年に森 (初果)、斉藤らの研究により、擬二次元物質 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ で転移温度が 10K に到達した [15]。

¹このような絶縁化は、(後に TMTSF の超伝導に関連しても述べるが) 圧力印加により抑制することができる。ただし、この物質の圧力効果は電荷移動量が圧力とともに変化するので、少々複雑である。また、完全に金属化するためには、相当に高い圧力印加が必要であり、実は、完全に金属化されたのは、2007 年のことである [45]。

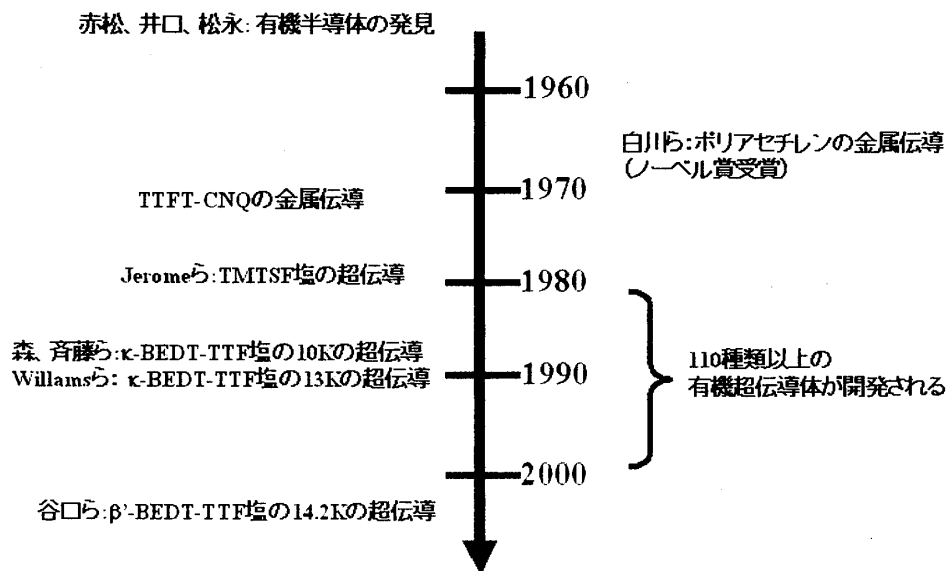


図 2: 有機超伝導体開発の歴史

菊池らにより、TMTSF と BEDT-TTF のハイブリッド型非対称分子 DMET が擬一次元超伝導体と擬二次元超伝導体を生むことが見いだされたのもこの時期であった [16]。

有機超伝導体の転移温度の世界記録は、森、斉藤らの発見の直後 (1990 年)、アメリカのグループが開発した κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]₂X (X=Br, Cl) という塩に抜かれることとなった [17]。ここで、Br 塩は常圧で 11.5K の超伝導体であり、Cl 塩は弱い圧力で、約 13K で超伝導を示す。これらの κ -型 BEDT-TTF 塩は、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ とともに、その後も、最も代表的な擬二次元有機超伝導体として、地位を守り続けることとなる。その後、約 12 年間、超伝導の転移温度の記録は更新されることはなかったが、2003 年、筆者らによって、 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の 14.2K の超伝導が、8.2GPa といった有機物にとっては例外的に高い圧力下で見いだされた [18]。この結果、記録が海をわたり、最も有機超伝導研究が盛んである日本にもどるかたちとなった。

3 ダイマー系 2:1-BEDT-TTF 塩の物理

TMTSF や BEDT-TTF からなる有機伝導体では、脇役である 1 価陰イオン (アニオン) 群 X と分子が結合し、2:1 の組成、すなわち、(TMTSF)₂X, (BEDT-TTF)₂X をとる場合が多いが、有機超伝導体の大部分は、この 2:1 塩である。これらの物質の結晶内では、分子からアニオンへ、1 分子あたり 0.5 個の割合で電子が移動し、分子上にホールが生じることになる。この事実により、これらの物質は、電荷移動錯体とも呼ばれる。また、BEDT-TTF は、横方向 (分子の短軸方向) と相互作用する S 原子を 4 個もっており、仮に、分子が一次元的に積層したとしても、積層鎖間の移動積分がそこそこ大きくなり、積層鎖方向とそれに垂直方向の伝導性が生まれる。ただし、分子の長軸方向には、相互作用は全く無く、また、アニオンが間にはさまる形になっているので、伝導

講義ノート

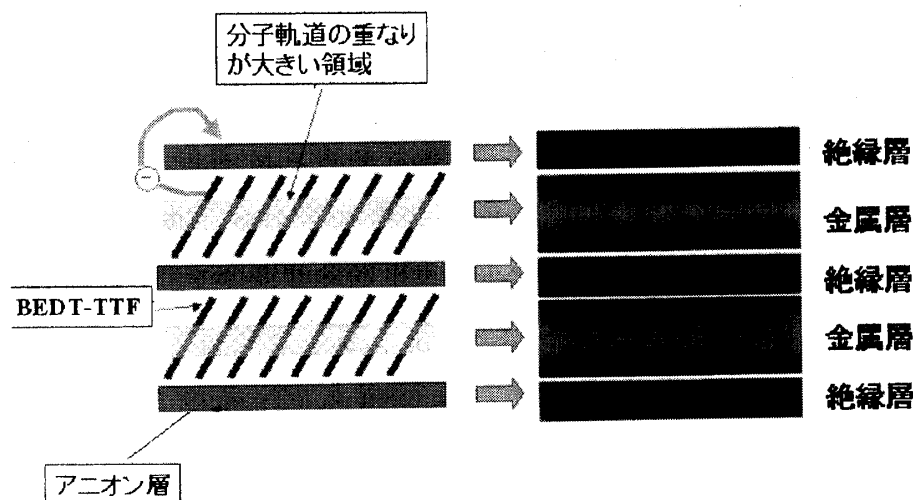


図 3: 2:1-BEDT-TTF 塩の層状構造

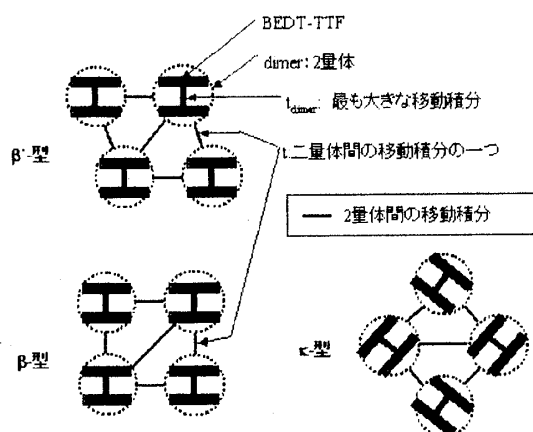


図 4: 2:1 塩における分子の二量体化構造

性は擬二次元的となる。以上の特徴をまとめると、2:1-BEDT-TTF 塩は、擬二次元電子系であり、伝導バンドは $3/4$ 充填である。

BEDT-TTF 塩の中で、超伝導が実現しているものの多くは、以上の特徴に加えて伝導層内での分子の二量体化構造という特徴を持つ。この様子を図 4 に示した。BEDT-TTF 塩では、伝導層内での分子の配列の仕方をギリシャ文字で表すが、この二量体化構造が顕著であるものが、 β' 、 κ 型であり、そこそこ顕著なものが β 型である。これに対して、 α 、 θ 、 β'' 型では、二量体化構造を持たない。分子軌道は基本的には、分子面に対して垂直方向にのびているため、分子が面を合わせて重なると、大きな相互作用を生む。したがって、 β' や κ 型では、面を合わせた二つの分子の組が一つの二量体となり、それ以外の相互作用は小さい。

比較的近年集中的に研究された κ -(BEDT-TTF) $_2X$ 系物質の研究を通して、強い 2 量体化は、もともと $3/4$ 充填であったバンドを、有効的に $1/2$ 充填と見なせるようにする役割があるという考え方が提案され、広く受け入れられている [19, 20, 21]。これは、単純には、もともと一つの分子

BEDT-TTF 塩	物性	U_{dimer}	W_{antibond}	U/W
β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$	超伝導体	0.48	0.59	0.81
κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$	超伝導体	0.46	0.57	0.81
κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br	超伝導体	0.49	0.55	0.89
κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl	絶縁体	0.51	0.56	0.91
β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$	半導体	0.48	0.27	2.0

表 1: 二量体化構造を有する BEDT-TTF 塩のバンドパラメーター [22].

あたり 0.5 個のホールが注入されていた状態が、二つの分子を一つのユニットとして考えたとき、1 二量体あたり 1 個のホールがキャリアとなり、有効的に 1/2 充填となる描象である。より正確には、分子層内でできた 2 量体が、HOMO 軌道（最高占有分子軌道）の結合性軌道と反結合性軌道への分裂を引き起こし、エネルギーレベルの高い軌道（反結合性軌道）にホールが 1 個入った状態を実現させる。これら二つの新しい軌道は 2 量体間の移動積分 (t) によりそれぞれのバンド（バンド幅： W_{bond} , W_{antibond} ）を形成するが、2 量体化が十分強ければ、それらに重なりがなくなり、結果として反結合性軌道からなるバンドは 1/2 充填となる。ただし、この系での、意味のあるオンサイトクーロン斥力エネルギーは 2 量体においてのそれとなり、近似的に $U_{\text{dimer}} = 2t_{\text{dimer}}$ (t_{dimer} : 2 量体内での移動積分) で与えられる [19, 20, 21]。

このとき、もし、バンド幅 (W_{antibond}) が二量体でのクーロン反発エネルギーより小さければ、系は Mott 絶縁体になるはずであるが、実際のバンド計算結果と実際の物性を比較してみよう。表 1 を見てもわかるように、 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ は、他の物質と比較しても、突出して大きな U/W を持つことがわかる。この事実は、この塩が、キャリアが強固に局在したモット絶縁体であることを示唆している。実際、この物質は、常圧ではかなり大きな電気抵抗率（約 50 Ω cm）の値を持ち、全温度領域で半導体的振る舞い（活性化エネルギー約 1000K）を示す。一方、 κ 型の物質では、いずれも 1 に近く、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl では、1 以下であるにもかかわらず、物性は半導体となっている。これに関しては、バンド計算の精度の問題であると考えられているが、 κ 型塩の中での U/W の大小関係に関しては、実際の物性と整合している。また、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl は、極めて低い圧力 (0.1GPa 以下) で金属化し超伝導をしめす。一方、後に紹介するが、 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ を金属化するためには 8GPa といった巨大な圧力を要する。以上のことから、 U/W は、実際の物性を十分反映していると考えられる。

4 κ -型有機超伝導体の相図：化学修飾による相制御

有機超伝導体の中で、最も研究されている物質系は TMTSF 系と κ 型 BEDT-TTF 系であろう。 κ 型 BEDT-TTF 系に関しては、長らく、最も高い T_c をほこっていたことが研究のモチベーションの向上につながったことは言うまでもない。さらに、近年に関しては、電子系が擬二次元電子系であり、Mott 絶縁相に超伝導相が隣接しているなど、銅酸化物超伝導体との類似点が多いことが、研究に拍車をかけている。構成ユニットが全く異なるにもかかわらず、集合体としてみたときに多くの類似性があるという事実は、なんとも興味深い。ただし、ここで、両者の間での重要な非類似性を強調しておかなければならない。それは、銅酸化物超伝導体では、Mott 絶縁相にキャリアをドーピングして超伝導が得られているのに対し、 κ 型 BEDT-TTF 塩では、Mott 絶縁体に圧力を印加することによって、超伝導化している点である。このことを簡単に紹介するためには、 κ 型

講義ノート

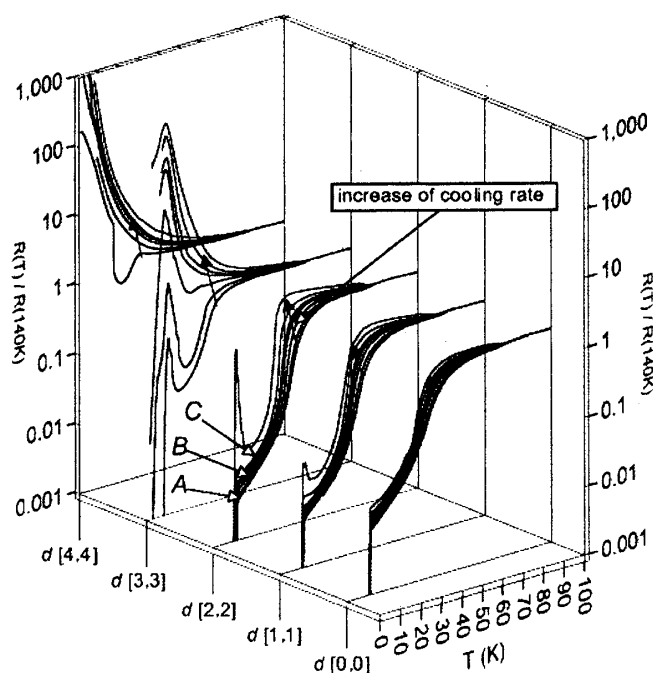


図 5: 部分重水素化による超伝導-Mott 絶縁体相制御. 複数のラインはこの塩特有の冷却速度依存性である. (この図は, H. Taniguchi *et al.*, Phys. Rev. B67, 014510 (2003)[24] からの転載である.)

BEDT-TTF 塩の温度圧力相図をお見せすればよいのだが、かわりに、筆者らが行った、常圧における化学修飾による相制御の結果 [23, 24] を紹介したい。

κ 型 BEDT-TTF 系のようなダイマー系物質に圧力を印加すると、 U はさほど変化をしないのに対し、 W は大きく増加し、その結果、 U/W が減少すると考えられている。したがって、 U/W が 1 以上の物質に圧力を印加すると、 U/W が減少していき、これが 1 になったときに Mott 絶縁体-金属転移が起こる。このとき、低温では、超伝導が発生し、Mott 絶縁体-超伝導転移が生じる。このような現象は、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl 塩における He を圧媒体に用いた極めて精密な実験で、報告されている [28]。一方、表 1 を見ると、圧力を印加しなくても、アニオンを置換すれば U/W を変化させることができることは自明である。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl は実質的には、 U/W は 1 以上と見なせるわけであるので、臨界値は Cl 塩と Br 塩の間にあることがわかる。さらに、この間をうめるうまいやり方がある。それは、BEDT-TTF の両側に 4 個ずつ結合している水素を重水素に置換するのである。超伝導体である κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の BEDT-TTF 分子の水素を徐々に重水素化したときの電気抵抗の振る舞いを図 5 にしめす [24]。ここで $d[n,n]$ は、両側 n 個ずつの重水素体を表す。重水素化の進行とともに絶縁化に向かい、 $d[3,3]$ から $d[4,4]$ にかけて Mott 絶縁化の徴候が見える。 $d[4,4]$ 体の NMR 実験によれば、超伝導相と Mott 絶縁体相が分離共存していることがわかっている [25]。2 相の共存は、佐々木ら [26]、木村ら [27] による局所的な赤外反射/吸収スペクトル測定によっても実証された。すなわち、重水素化とともに κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の U/W がわずかに上昇し、 $d[4,4]$ がちょうど Mott 境界上に来るというわけである。

通常、同位体置換は電子状態の大きな変化は引き起こさないが、この場合は、重水素化により CH ボンド長が縮み分子の有効サイズがほんの少しだけ変化したり、アニオンとの水素結合状態が

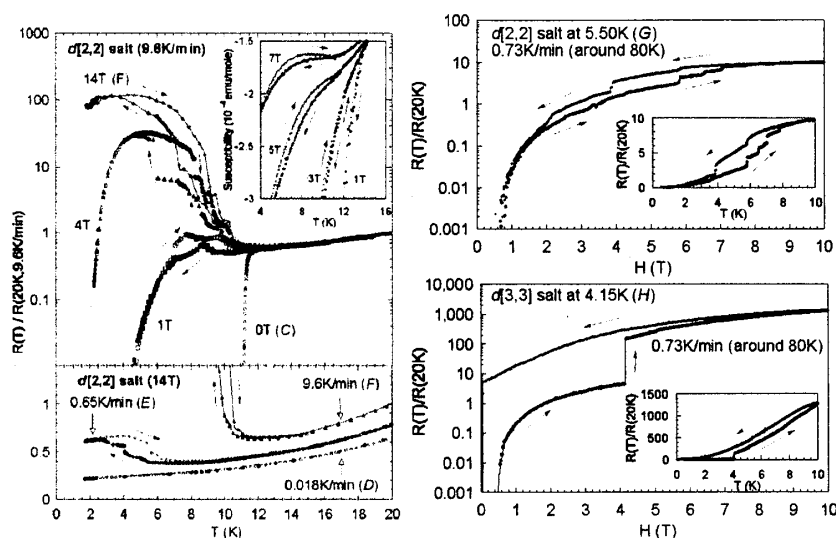


図 6: 、超伝導-絶縁体転移近傍の超伝導相に fine tuning した超伝導体の磁場特性. 温度スイープ (右図) においても、磁場スイープ (左図) においてもヒステレシスが観測される. 右図のインセットは 7T までの磁化測定の結果である.

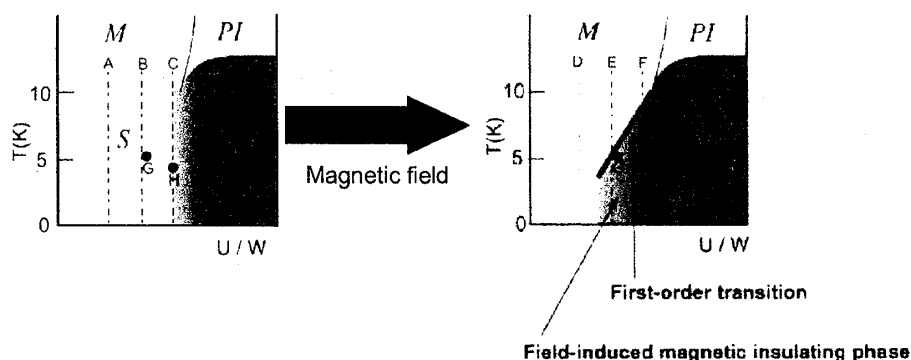


図 7: κ 型塩における超伝導-Mott 絶縁相境界近傍のゼロ磁場下と磁場中における相図. (この図及び図 6 は、H. Taniguchi *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 014510 (2003)[24] からの転載である.)

変化することによって、伝導面内で BEDT-TTF の分子配列にわずかなずれが生じることで、Mott 転移近くに位置する系にバンド幅制御の超伝導-絶縁体転移が起こったと考えられる。空前の巨大同位体効果である。

この方法で、超伝導-絶縁体転移近傍の超伝導相に fine tuning した超伝導体の磁場特性は面白い [24]。超伝導体に十分強い磁場を印加すると、金属状態が復活するというのが常識である。しかし、この超伝導体では、驚くべきことに、磁場を強くすると、金属状態に落ち着くことなく、高抵抗状態に転移する (図 6 右)。すなわち、磁場印加により、超伝導-非金属転移が起こるのである。図 6 右左からもあきらかなように、磁場の上下、および温度の上下にたいしてヒステレシスをしめすことから、この超伝導-非金属スイッチングは 1 次転移である。

以上の結果を相図にまとめると、図 7 のようになる。磁場によって、超伝導-非金属転移が生じたという結果は、磁場によって、超伝導相の近傍に位置していた Mott 絶縁相 (反強磁性) が相図上ではりだしてきたことを意味する。また、転移にヒステレシスがあるということは、もともとの

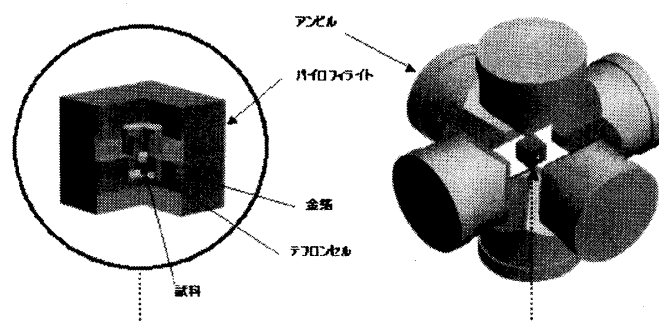


図 8: キュービックアンビルの構造. (この図は、H. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **72** 468 (2003)[18] からの転載である.)

相境界が 1 次転移であることを意味している。このような相図は、銅酸化物超伝導体のものとは対照的であり、圧力印加型超伝導体とドーピング型超伝導の顕著な違いが、相境界近傍の構造とそこで生じる現象に現れている。

5 β' -型有機超伝導体の相図：超高圧印加による超伝導化

κ -型有機超伝導体の相図を見ても明らかなように、超伝導は、Mott 絶縁相に近接して存在する可能性がある。このような観点において、筆者らは、多くの電荷移動型錯体の中で、 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ に注目した。この物質は、最も顕著な二量体化構造を有し、常圧では、反強磁性転移 ($T_N=22$ K) を示す Mott 絶縁体である。ただし、 κ 型物質と比較して、大きな U/W (表 1)、強い半導体的振る舞いからも示唆されるように、キャリアは強固に局在している。超伝導を実現するためには、圧力印加により金属化を目指せばいいのだが、この物質の絶縁性はあまりに強固で、通常のピストンシリンダー型圧力発生装置の圧力領域では、到底、不十分であると考えられた。そこで、我々は、キュービックアンビル型圧力発生装置 [29] を採用することにした。この装置の概略図を図 8 に示す。まず、内径 1.5mm のテフロンセルに試料と圧力媒体 (フロリナート FC70:FC77=1:1) を封入する。このテフロンセルは、直径 6mm のサイコロ状のパイロフィライトで被われている。このサイコロを図のように 6 個のアンビルの中心にくるように配置し、等方的な力で圧縮するわけである。この装置により、最大で 8.0 から 10.0 GPa の圧力下で電気抵抗測定が可能となる。この装置はダイヤモンドアンビルによる加圧と比べ、静水圧性が高いという特徴 (実際、この特徴は本研究においては必要不可欠であった。) と、温度変化させても、一定の荷重を保つため、一定圧力下で測定ができるという利点を持つ。BEDT-TTF 系物質をこの装置に適用した例は、以前の我々

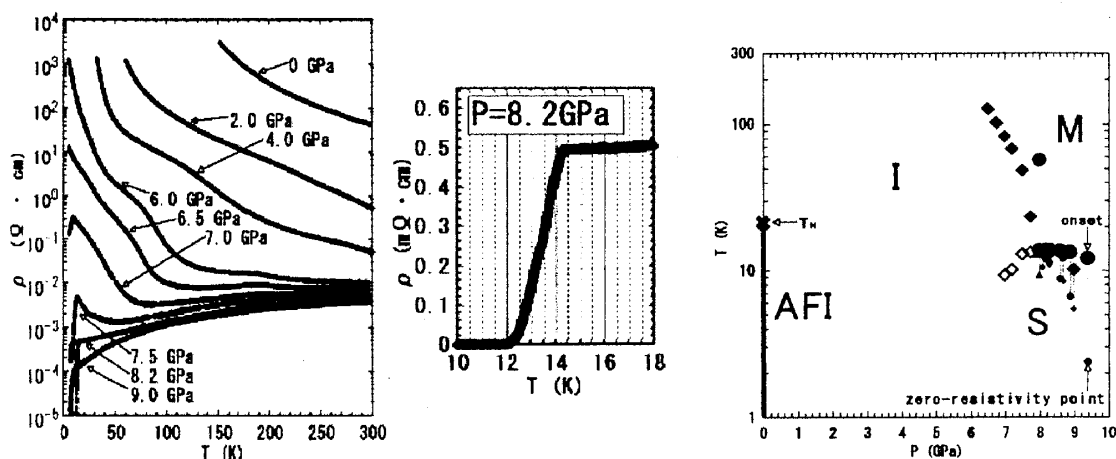


図 9: (左) β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の様々な圧力下での電気抵抗率の温度依存性. (中) 8.2GPa における転移温度 (onset)14.2K の超伝導. (右) 圧力温度相図. (この図の一部は、H. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **72** 468 (2003)[18] からの転載である.)

の研究も含めて、ほんの数例 [30, 31] しかなかったが、我々は、 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ において最大で 9.4GPa の圧力下で電気抵抗測定に成功した [18]。

結果を図 9 に示す。室温常圧での電気抵抗率は、約 45 $\Omega \cdot \text{cm}$ 程度と大きく、温度依存性は活性化エネルギー 0.113eV のモデルでよくフィットできる。図のように、この半導体的振る舞いは、圧力印加によって単調且つ急激に抑制される。活性化エネルギーは、2GPa で 0.033eV、3GPa で 0.028eV と減少し、それ以上の圧力領域では活性化型モデルから逸脱する。さらに加圧すると約 6.5GPa 付近で高温領域において金属的な温度依存性が現れはじめる。ほとんど同時に、低温で鋭いピークが出現した。これは、超伝導相の含有が期待される振る舞いである。さらに加圧すると、8.0GPa 付近で、全温度領域が金属的となり、同時に、onset を約 14K とする超伝導転移が観測された。別の試料で 8GPa 付近を詳細に調べた結果、中図のように最高で 14.2 K (onset) の超伝導が観測された。このときの圧力は 8.2GPa であった。この 14.2K の超伝導は、有機物質における転移温度の世界記録を約 12 年ぶりに塗り替えたものである。

この物質の温度-圧力相図を図 9 右に示す。今回の実験により、金属相 (M)、絶縁相 (I)、超伝導相 (S) からなる相図が得られた。常圧での反強磁性転移温度 (T_N) もあわせて示した。超伝導転移温度は、金属-絶縁体相境界近傍に最大値を持つことがわかる。図中の白ぬきのシンボルは、超伝導相の含有を示唆するピーク構造を表している。 κ -(BEDT-TTF) $_2X$ 系物質においても金属絶縁体転移付近に同様のピーク構造が現れる。この現象は、超伝導-絶縁体転移近傍の絶縁相において、相分離したマイナー相として、超伝導相が存在することと関連している。この点も含めて、今回得られた相図は、現時点の情報においては、 κ -(BEDT-TTF) $_2X$ 系物質の相図 7 左と良く似ている。

以上、この研究では、電荷移動錯体においてはほとんど適応例がないキュービックアンビル型圧力発生装置を用いた超高圧実験により、強固に局在した Mott 絶縁体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ を超伝導化することに成功した。しかも、この超伝導は、有機物における転移温度の世界記録を更新してしまった。

	W (eV)	U (eV)	U/W	BF	T_c (K)
κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$	0.57	0.46	0.81	0.50	10.4
κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br	0.55	0.49	0.89	0.50	11.8
κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$	0.26	0.465	1.79	0.45	4.3

表 2: κ 型常圧有機超伝導体のバンド幅 W , オンサイトクーロンエネルギー U , それらの比 U/W , バンド充填率 BF , 及び常圧の T_c

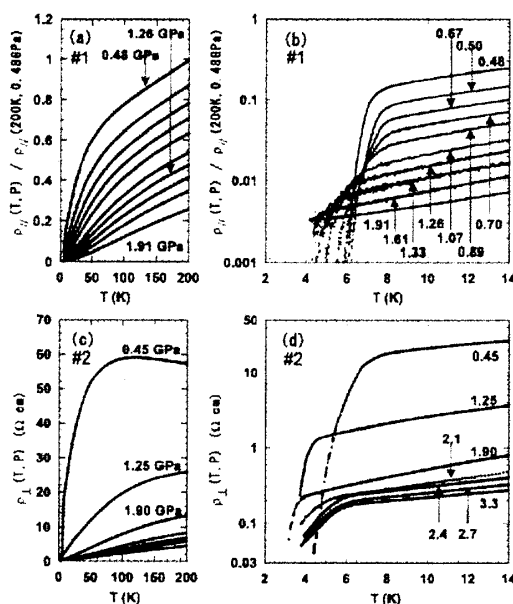


図 10: κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ のさまざまな圧力下での電気抵抗率の温度依存性. ここで、(a)(b) は面内の電気抵抗率であり、(c)(d) は面間の電気抵抗率である. (この図は、H. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76** 113709 (2007)[38] からの転載である.)

6 バンド充填率制御型有機超伝導体

今まで紹介してきたダイマー系 2:1-BEDT-TTF 塩は、厳密に $1/2$ の充填バンドを持ち、圧力印加によって U/W が変化し、臨界値 $U/W = 1$ となるところで超伝導が発現していた。これは銅酸化物のドーピングによるバンド充填率制御の手法とは対照的である。有機超伝導体においても、バンド充填率の制御ができれば、さらに興味深い現象が観測できるのではないかと期待される。しかし、これは、有機伝導体の合成手法上困難であり²、バンド充填率の制御の成功例はあるものの、この制御を能動的に実行することによって超伝導が出現した例はまだない。しかし、最近、能動的制御ではないものの、アニオンの不定比組成を持つことにより、 $1/2$ や $1/4$ からずれたバンド充填率を持つ物質系が注目されている。

一つ目の例は、瀧宮らによって合成された非対称分子からなる超伝導体である [32, 33, 34]。これらは、川本、森（健彦）らによって、X 線回折とラマン・スペクトルの実験を通して、(MDT-

²有機伝導体の多くは、電気化学的手法で合成される。この手法は、溶媒に溶かした原料から、溶液に電流を流すことによって、結晶を析出させるために、結晶化過程で精製を兼ねている。このため、良質な単結晶を得やすいわけであるが、この利点は、ドーピングという手法に対しては欠点となる。

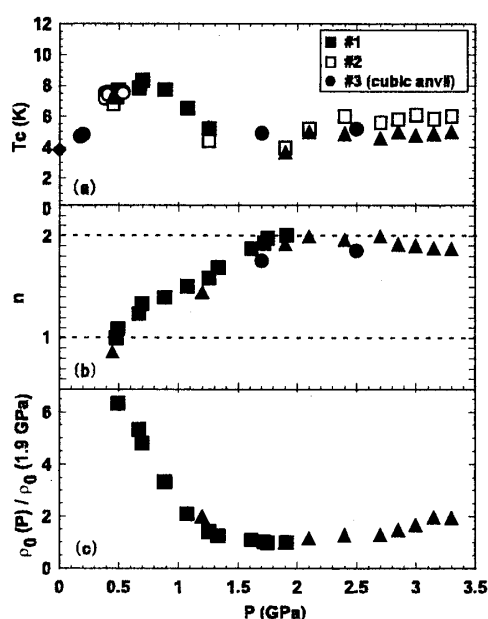


図 11: (a) κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ の超伝導転移温度 (onset) の圧力依存性. (b) 超伝導転移直上の電気抵抗率のべき n の圧力依存性. ここで、データは、定数 A , ρ_0 を用いて、 $\rho(T) = \rho_0 + AT^n$ でフィットした. (c) 残留抵抗 ρ_0 の圧力依存性. (この図の一部は、H. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76** 113709 (2007)[38] からの転載である.)

TSF)(I $_3$) $_{0.422}$, (MDT-TSF)(AuI $_2$) $_{0.436}$, (MDT-ST)(I $_3$) $_{0.417}$, (MDS-ST)(AuI $_2$) $_{0.441}$ と同定された [32, 33, 34, 35]. これらの塩では分子は二量体を形成しないので、アニオン部分が 0.5 であれば、1/4 充填バンドとなるが、いずれもそこからずれており、1/4 充填バンドに“近い”物質系と見なせる。これらの物質が超伝導を示すという事実は興味深く、今後、このような物質系が次々と開発される期待をふくんでいる。

一方、ダイマー構造を有する塩で、このような不定比組成を持つ塩が、古くから存在していた。これらは、ロシアの Lyubovskaya らによって 1980 年代後半に合成された κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ (以下 HgBr 塩) [36] と κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.78}$ Cl $_8$ (以下 HgCl 塩) [37] である。もし、Hg の組成が 3 ならばアニオン全体の価数は -2 となり、バンド充填は前章の物質同様 1/2 となるはずであるが、実際には 3 からわずかにずれている。この 3 からの欠損分がバンド充填 1/2 へのキャリアドーピングと考えるならば、HgBr 塩で約 10%、HgCl 塩で約 20% のホールドーピングがなされていることになる。すなわち、これらの塩は、nearly half-filled band system と見なせ、銅酸化物超伝導体との比較の意味でも、大変興味深い。筆者らは、このような観点で、この物質系に注目し研究を行っているが、ここでは、HgBr 塩についての結果 [38] を紹介することにしよう。

まず、HgBr 塩のバンドパラメーターと常圧での物性を表にまとめておく。この塩は、常圧超伝導体であるが、比較のため、他の κ 型常圧超伝導体についてもリストにした。まず、この塩の特筆すべき特徴は、バンド計算では U/W がはるかに大きいにもかかわらず、物性は金属的でしかも超伝導をしめすという点である。したがって、筆者らは、この超伝導がドーピング効果によって成り立っていると考え、すでに報告はあったが [39]、圧力下で電気抵抗を詳細に測定した。

結果を図 10 にしめす。この図では、(a)(b) が面内抵抗 (電流が伝導面方向)(c)(d) が面間抵抗 (電流が伝導面間方向) となっている。まず、注目すべきことは、この超伝導体は常圧から 3.3 GPa ま

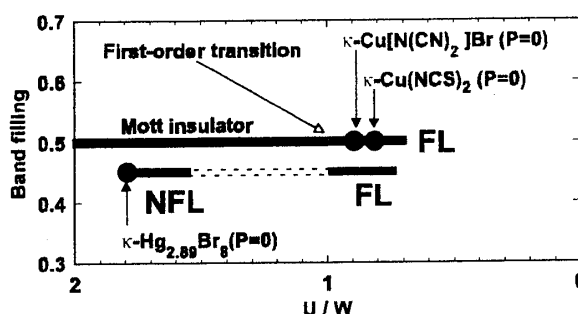


図 12: Band filling- U/W 相図. 常圧超伝導体, κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$, κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br, κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ の相図上の配置を示した. さらに、今回行った κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ の圧力効果の実験を概念的にしめした. (この図は、H. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76** 113709 (2007)[38] からの転載である.)

での広い圧力領域にわたって超伝導を示すという点である。常圧有機超伝導体がこれほどまで高い圧力にわたって超伝導を維持する例にはない。また、超伝導転移の onset を圧力の関数として図 11(a) に示した。転移温度の圧力依存性が奇妙である。約 2 GPa を境に、二つのドーム構造があるように見える。図 11 には、常伝導状態の抵抗率の温度のべき (b) と残留抵抗 (c) も併せて示してあるが、低圧側のべきはほぼ 1 となっており、非フェルミ流体 (NFL) 的な振る舞いといえる。他の κ 型有機超伝導体では、金属化した直後から、高压領域まで、低温での電気抵抗のべきは 2 であり、フェルミ流体 (FL) 的な振る舞いが圧力によらず持続する。圧力を増加すると、このべきは増加していき、超伝導の極小がみられる 2 GPa 付近で、ちょうど 2 になり、それ以上の圧力増加はそれほどべきに影響をあたえない。また残留抵抗の振る舞いについてであるが、低圧側で、大きく上昇していることがわかる (c)。普通に考えると、圧力印加によって、乱れの量は変わらないはずであり、この事実は、低圧側で、乱れの影響が強められていることを意味する。これは、この物質が、圧力の低下とともに量子臨界点に近づいていることをしめしている可能性がある [40]。筆者らは、他にも、臨界磁場の測定や、ホール効果の測定、さらに高い圧力下での電気抵抗測定など、多角的に議論しているが、いずれの物性も、他の κ 型超伝導体がいしめすものとは、大きく異なっている。特に、真に異常なのは、低圧超伝導相である。この相は、 U/W が大きいにもかかわらず、超伝導になっているという点で、有機超伝導体としては、異常な相であり、この事実が他の有機超伝導体と異なる物性を示す原因であろう。

一方、2 GPa 以上の高压超伝導相は、常伝導状態の電気抵抗のべきも 2 である事実とともに、他の κ 型有機超伝導体と類似の性質をもっているのではないかと考えられる。ドーピング系であれ 1/2 充填系であれ、十分 U/W が大きい領域では、物性に大差はないであろう。もし、このような推測をすべて認めると、この系で起こっている現象は、 U/W -Band-filling 相図に表現することができる。この相図上では、三つの κ 型常圧有機超伝導体の位置を示してある。圧力印加は、基本的には、系を水平右向きにもっていくであろう。したがって、HgBr 塩は、今回行った高压域において、 $U/W < 1$ の領域に到達している可能性がある。この意味で、この塩は、低圧側では“ドーピング型の有機超伝導体”であり、高压側では“圧力印加型”の有機超伝導体と言えるのではなかろうか。さらに、それらをわける臨界圧力のようなものが存在している可能性もある。今回の結果は、この HgBr 塩が、他の κ 型有機超伝導体と銅酸化物超伝導体の橋渡しの役割を担っていることを示しているように思える。

7 有機超伝導体の未来 (私見)

これは、筆者の主観であるが、有機超伝導体の転移温度はまだまだ上昇する可能性はあるのではないと思う。確かに、8GPaを印加するという努力をして、たったの1Kしか上昇しなかったわけであるので、筆者は、(まだまだ経験不足で若輩者ながら) 超伝導転移温度を上昇させることの困難さは身をもって知っている。しかし、ダイマー系 2:1-BEDT-TTF 塩は、有機超伝導体のほんの一部であり、まだまだ開拓すべき物質群が、圧力をかけてくれと待ち構えているのである。もちろん、筆者らも、2003年に β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の超伝導を発見して以降、さまざまな有機絶縁体に同じ手法を適用し研究を続けてきた。しかし、残念ながら、圧力誘起超伝導体が次々と発見されるというような状況には到っていない。この意味では、キュービクアンビルという適切な測定装置の選定と同時に、適切な物質選択が重要であるということも痛感している。ただし、有機物への超高圧印加という実験手法自体は、電気抵抗を何桁にも渡って変化させる優れた手法であるという点については疑いようもなく、この手法によって、今後も多くの新規有機超伝導体が開発されるであろうとの期待に異論を唱える人は少ないであろう。

それでは、高い転移温度を持つ超伝導体を開発するにはどうすればよいのであろうか。もし、超伝導転移温度がダイマー上に局在したスピン間の交換相互作用の強さに比例するとするならば(超伝導のエネルギースケールが磁氣的相互作用のエネルギースケールに比例するという考え方)、よりダイマー性の強い物質を金属化したほうが超伝導転移温度が高いという結論に達する³。この観点で、ダイマー系 2:1-BEDT-TTF 塩を見てみると、この塩はダイマー性が強いとは決していえない。それは、BEDT-TTF の外側のエチレン基には、わずかな立体障害があり、ダイマー内移動積分の最大値をとるはずの、完全に分子面を合わせた配置にはなりえない。実は、この立体障害はBEDT-TTFの多様な分子配列の元ともなっているもので、重要な構造でもあるわけであるが、もし、この立体障害をおもいきって取り去ってしまえば、完全な face-to-face の重なりが可能になり、この意味では理想的である。筆者は、BEDT-TTF のかわりにこのような分子を用いてダイマー系 2:1 塩を合成し、超高圧印加により金属化できれば T_c は上昇するのではないかと考えている。単純に考えると、BEDT-TTF の外側の6員環を5員環にすれば、そのような立体障害のない分子ができあがる(BMDT-TTF)。また、BEDT-TTF の外側の片方のみをTTFにすれば(EDT-TTF)、立体障害は半分になるので、立体障害をさける分子配列が可能になり、よりダイマー性は強くなる。しかし、筆者の知る限り、現在においては、このような分子からなる擬二次元 Mott 絶縁体は存在せず、物質開発が待ち望まれる。ただし、これに関連して、非対称分子 MDT-TTF からなる κ -(MDT-TTF)₂AuI₂ という、 $T_c=4K$ の常圧超伝導体が存在することを紹介しておきたい。この分子からなる物質で超伝導を示すものは、この κ -(MDT-TTF)₂AuI₂ のみであり、その意味で、この系における T_c の頂をまだ誰もみていないことになる。もし、この分子からなる物質で、Mott 絶縁体をつくり、絶縁体-金属転移近傍の状態を調べることができれば、BEDT-TTF 塩の最大 T_c を超えたものを観測できる可能性もある。

一方、Hg系のような不定比組成を持つ系での超伝導の存在は、さらなる可能性すら期待される。不定比組成により、バンド充填率を制御できるのであれば、もはや、ダイマー系 2:1 塩である必要はない。1:1 塩でも金属化(超伝導化)させることができるかもしれない。このときのエネルギースケールは、2:1 塩の比ではなく(10倍ぐらいの大きさ)、 T_c の大幅な上昇といった、夢物語も一応、描くことができる。ただし、大きな U に打ち勝つ十分な大きな t を持つことが必要である。

他にも、最近、ダイマー構造を持たない系での超伝導も話題にあがっている。このときの超伝導

³なぜなら、 $J = \frac{t^2}{U_{dimer}}$ で、金属-絶縁体転移が、 $t = U_{dimer}$ でおけるとすると、そこでの J は、 U_{dimer} と等しくなるからである。

講義ノート

に隣接する絶縁相は、電荷秩序+スピンパイエルスである。この場合には、反強磁性ゆらぎが超伝導を媒介しているというシナリオは成り立たない。もし、電荷のゆらぎが超伝導を媒介しているのであれば、 T_c はどこまで上昇するのか予測不能である（上昇しないかもしれないが）。

いずれの場合でも、物質を振ることによって超伝導を探すよりは、物質に超高压を印加して超伝導を探索するほうが、ずっと効率的である。この点では、有機物の高圧縮性が大きなアドバンテージであり、もし、この先、高い T_c を持つ有機超伝導体が発見されるとすれば、おそらく高压下であろうと誰しもが予想する。このような観点で、筆者らは今後も、有機物の超高压下物性研究をおこなってみたい。

最後に、有機超伝導体の T_c を圧力をかけてまで、上昇させる意義はあるのかという疑問に答えたい。簡単に答えると、「探すときは圧力で探し、いったん見つければ、それを常圧にもどす努力をしたほうが楽である」である。常圧にもどす過程では、有機物質の得意とする分子修飾のわざが使える。さらに、別の答え方をしてみる。筆者の尊敬するこの分野の研究者に、 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の超伝導の発見の直後にお話させていただいたときに、「 T_c があがると元気がでるよね」とお褒めいただいた。筆者自身、 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の超伝導のメカニズムは、（もちろん決定的な証拠があるわけではないが）今まで知られていなかった新たなものであるとは思っていない。おそらくすでに知られている κ 型 BEDT-TTF 塩と同様のものであろう。少なくとも、小生らは、そのような観点に立って、 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の高压研究を行った。したがって、別に新しい現象でもなく、 T_c がわずかに 1K 上昇しただけではないかという批判も受けよう。しかし、この 1K を上昇させるという結果を得るために多大な努力がなされ、過程においては、それまで有機伝導体ではほとんど適用されてこなかったキュービクアンビルが適用されたわけである。この手法は、今後も有機伝導体の研究に、頻繁に使用されることとなるであろう。すなわち、結果だけでなく、それを得るための経過において、重要な発展があったと言えるわけであり、もしそれがなければ結果は得られていない。また、発見後には、この分野においては新たな研究手法（宮崎らによる第一原理計算による超高压下での構造最適化 [41]）も適用され、さらにその構造を使って超伝導のメカニズムに関する理論研究も展開された [42, 43, 44]。さらに、実験のほうでも、我々以外の研究グループ（安塚、村田ら、上床ら）による 8GPa 級の超高压下物性研究が展開され、多くの成果もあがっている [45, 46]。少なくとも T_c の上昇はこのような波及効果をもたらすわけであり、研究分野の発展に貢献できる。「元気が出る」というのは、こういうことを指すのであろう。

謝辞

ここで紹介した研究結果は、鹿野田一司、河本充司、辺土正人、上床美也、毛利信男、佐藤一彦、清水康弘諸氏との共同研究により得られたものである。また、苦楽を共にした、筆者の研究室の歴代及び現役学生、宮下将、内山賢一、永井卓也、奥畑貴博、片山和弘、小松宏彰諸氏に感謝したい。

参考文献

- [1] Y. Shimizu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 107001 (2003).
- [2] N. Tajima *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 543 (2000).
- [3] S. Katayama, A. Kobayashi and Y. Suzumura, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 054705 (2006).
- [4] M. Chollet *et al.*, Science **307**, 86 (2005).

- [5] F. Sawano *et al.*, Nature **437**, 522 (2005).
- [6] S. Uji *et al.*, Nature **410**, 908 (2001).
- [7] H. Akamatsu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga, Nature **173**, 168 (1954).
- [8] L. B. Coleman *et al.*, Solid State Commun. **12**, 1125 (1973).
- [9] J. Ferraris *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 948 (1973).
- [10] D. Jerome *et al.*, J. Physique Lett. **41**, L95 (1980).
- [11] G. Saito *et al.*, Solid State Commun. **42**, 557 (1982).
- [12] E. B. Yagbuskii *et al.*, JETP Lett. **39**, 12 (1984).
- [13] H. Kobayashi *et al.*, Chem. Lett. 2017 (1986).
- [14] A. Kobayashi *et al.*, Chem. Lett. 459 (1987).
- [15] H. Urayama *et al.*, Chem. Lett. 55 (1988).
- [16] K. Kikuchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 3435 (1987).
- [17] A. M. Kini *et al.*, Inorg. Chem. **29** 2555 (1990).
- [18] H. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 468 (2003).
- [19] 十倉好紀, 固体物理, **28**, 557 (1993).
- [20] K. Kanoda, Hyperfine Interact. **104**, 235 (1997); Physica C **282-287**, 299 (1997).
- [21] H. Kino and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2726 (1995).
- [22] T. Ishiguro, K. Yamaji and G. Saito, *Organic superconductors* (second edition) (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- [23] A. Kawamoto, H. Taniguchi and K. Kanoda, J. Am. Chem. Soc. **120**, 10984 (1998).
- [24] H. Taniguchi, A. Kawamoto and K. Kanoda, Phys. Rev. B **67**, 014510 (2003).
- [25] K. Miyagawa, A. Kawamoto and K. Kanoda, Phys. Rev. Lett. **89**, 017003 (2002).
- [26] T. Sasaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **92**, 227001 (2004).
- [27] T. Nishi *et al.*, Solid State Commun. **134**, 189 (2005).
- [28] S. Lefebvre *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 5420 (2000).
- [29] N. Môri *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. Series **8** 182 (1993).
- [30] K. Murata *et al.*, Synth. Met. **103** 1981 (1999).
- [31] M. Miyashita *et al.*, Physica C **388-389**, 599 (2003).
- [32] K. Takimiya *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 1122 (2001).

講義ノート

- [33] K. Takimiya *et al.*, Chem. Mater. **15**, 3250 (2003).
- [34] K. Takimiya *et al.*, Chem. Mater. **15**, 1225 (2003).
- [35] T. Kawamoto *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 14508(R) (2002).
- [36] R. N. Lyubovskaya *et al.*, JETP Lett. **45**, 530 (1987).
- [37] R. N. Lyubovskaya *et al.*, JETP Lett. **42**, 468 (1985).
- [38] H. Taniguchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 113709 (2007).
- [39] S. L. Bud'ko *et al.*, Sov. Phys. JETP **74**, 983 (1992).
- [40] H. Kontani and M. Ohno, Phys. Rev. B **74**, 014406 (2006).
- [41] T. Miyazaki and H. Kino, Phys. Rev. B **68**, 220511(R) (2003).
- [42] H. Kontani, Phys. Rev. B **67**, 180503(R) (2003).
- [43] H. Kino, H. Kontani and T. Miyazaki, J. Phys. Soc. Jpn. **73** 25 (2004).
- [44] T. Nakano and K. Kuroki, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 034706 (2006).
- [45] S. Yasuzuka *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 033701 (2007).
- [46] M. Itoi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 053703 (2007).