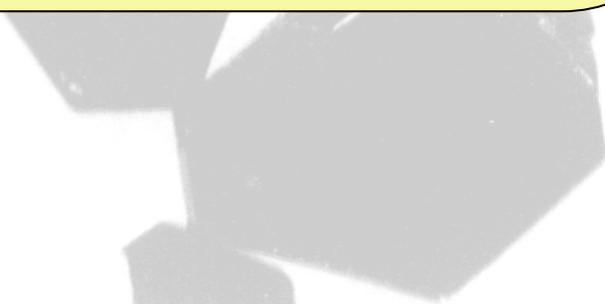




電気を流す有機物
—超伝導から
半導体エレクトロニクスまで—

(東京大学物性研究所)

森 初果



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

無機物から有機物が作れる！ ~~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）

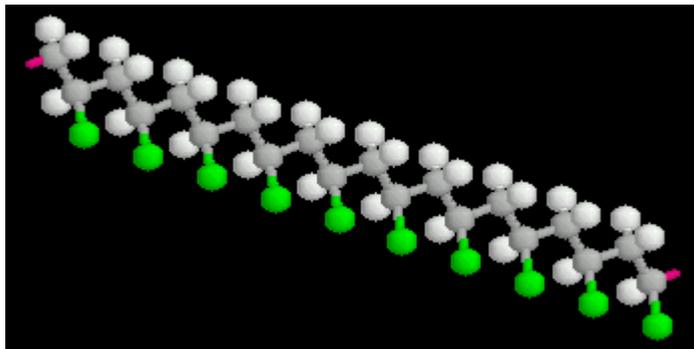
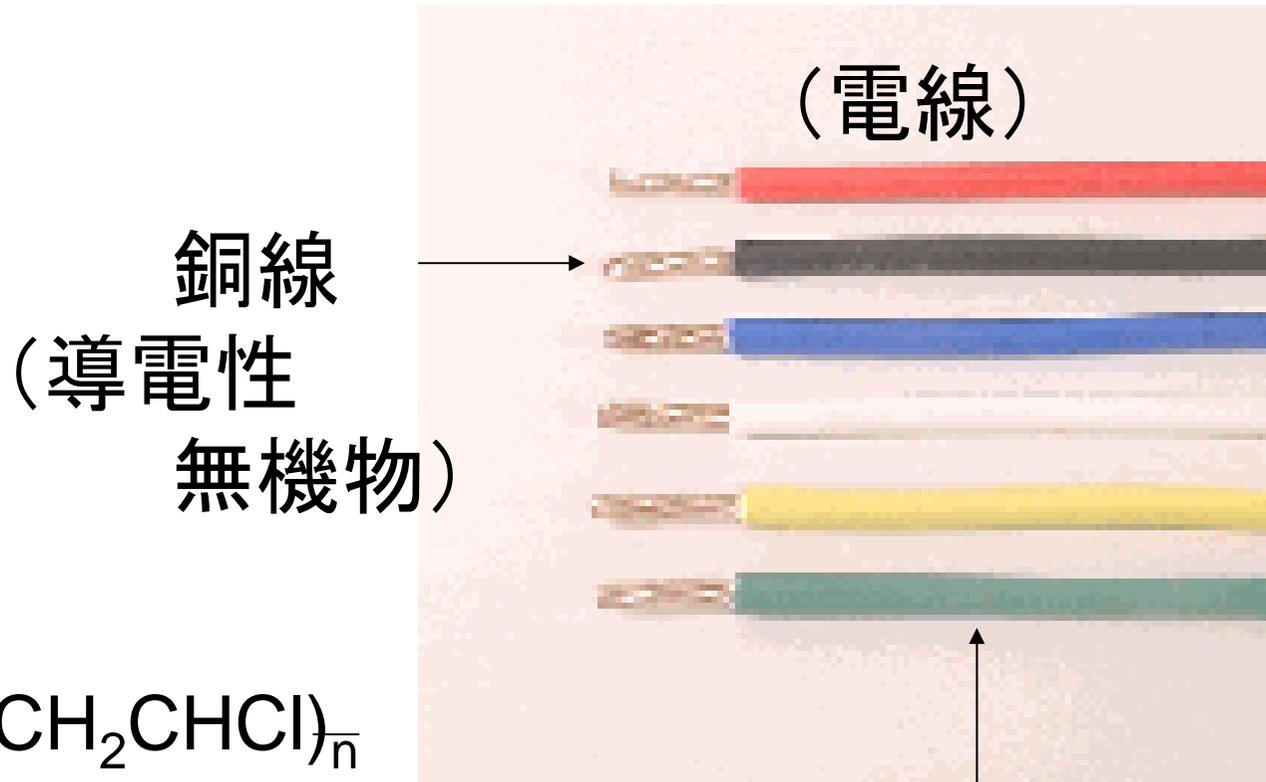
H																			He
Li	Be											B	N	O	F				Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt											

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)

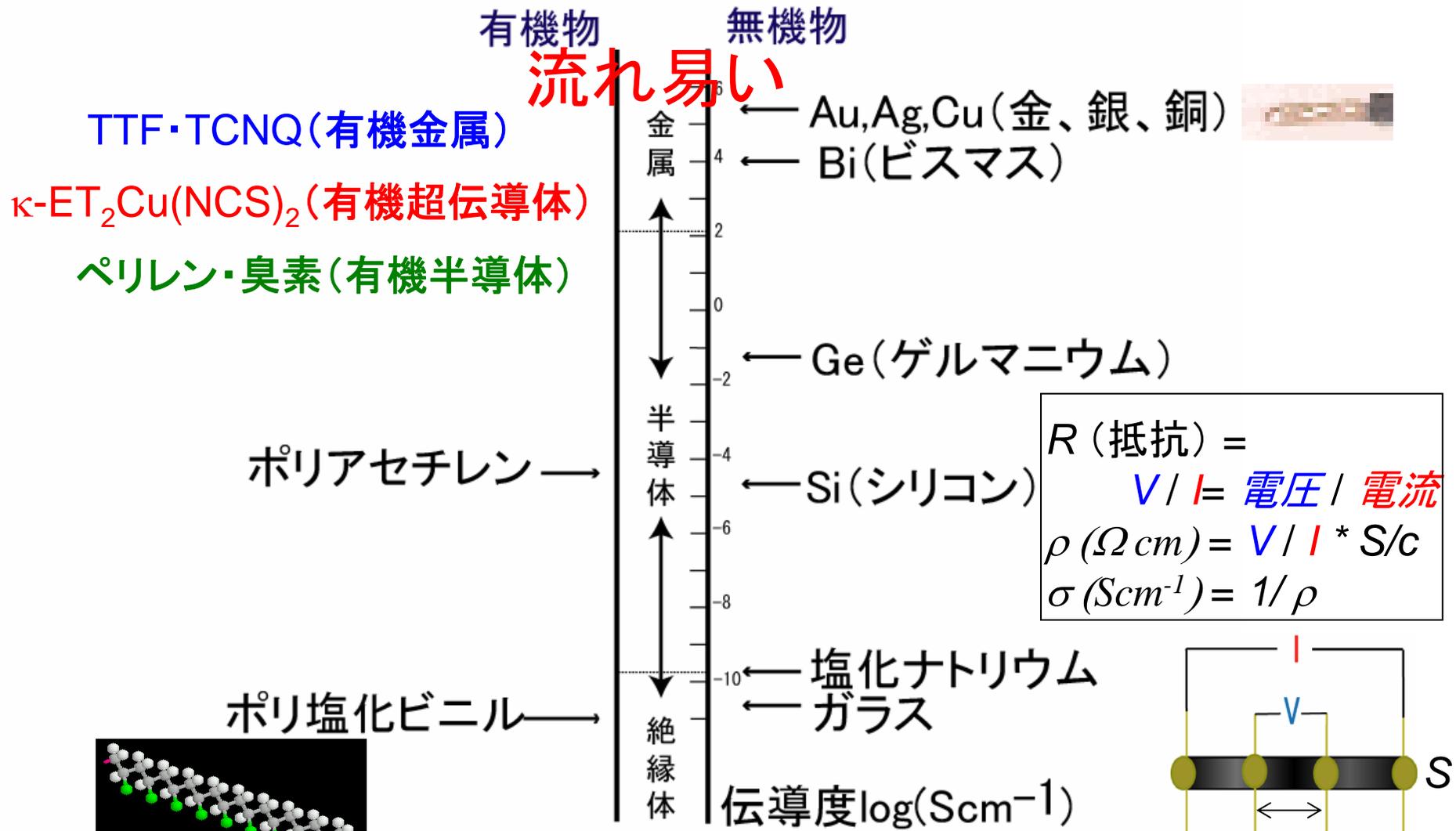
食品添加物、染料、医療品→人間の生命活動にかかわる物質

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)

有機伝導体と無機伝導体の室温伝導度

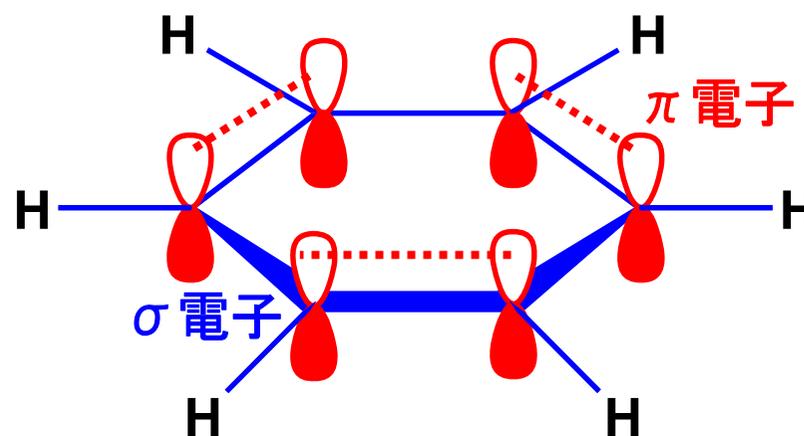
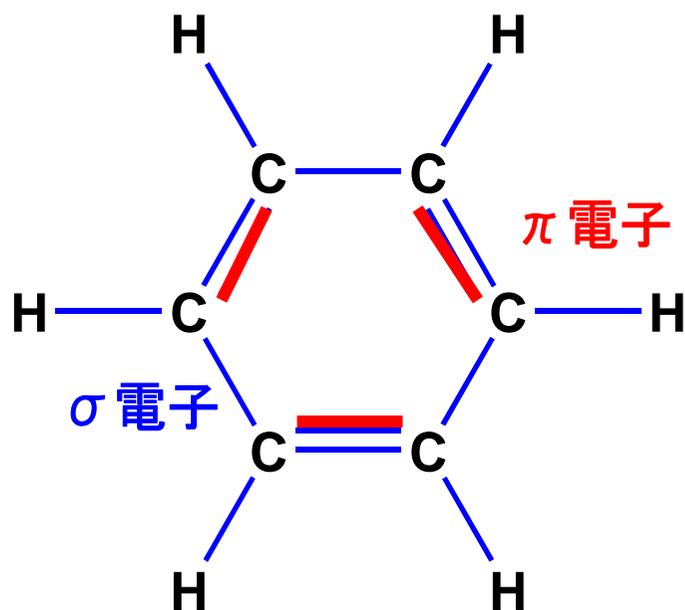


電気が流れにくい

電気を流す有機物 ~ 動きやすい π 電子が重要

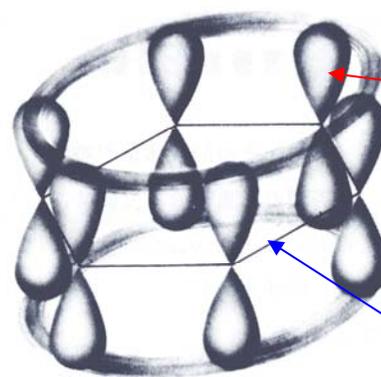
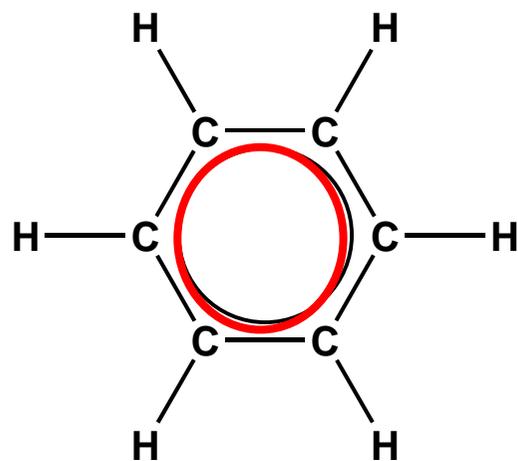
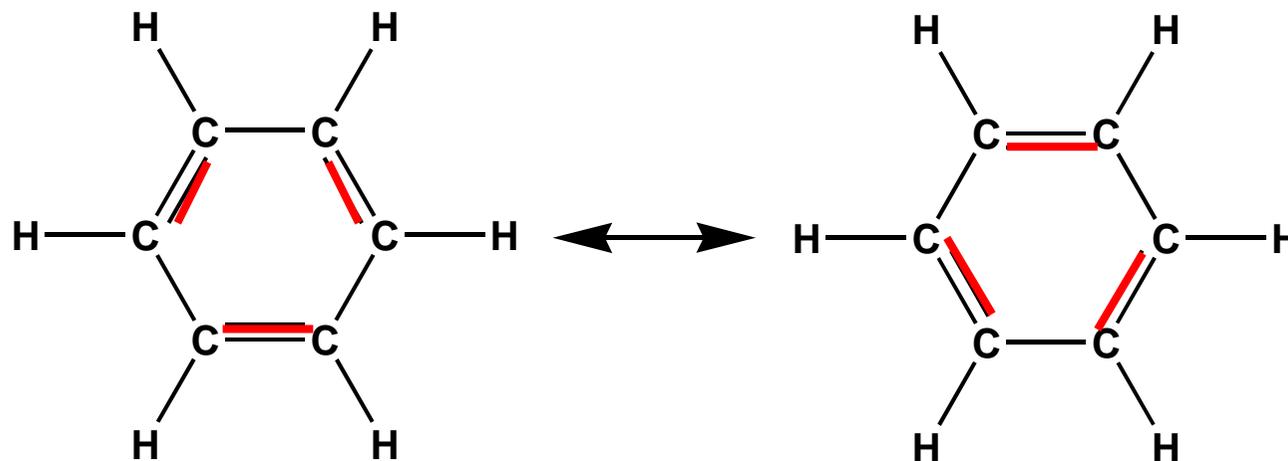
ベンゼンの二重結合

= 骨格を作る σ 電子 + 動きやすい π 電子



パイ電子は動きやすい

ベンゼン

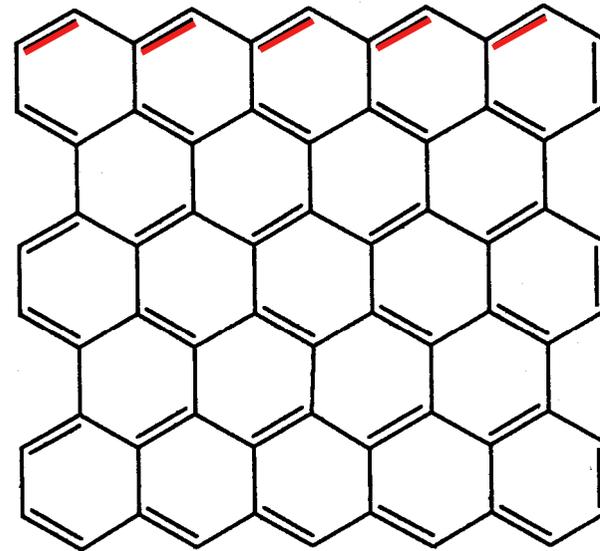
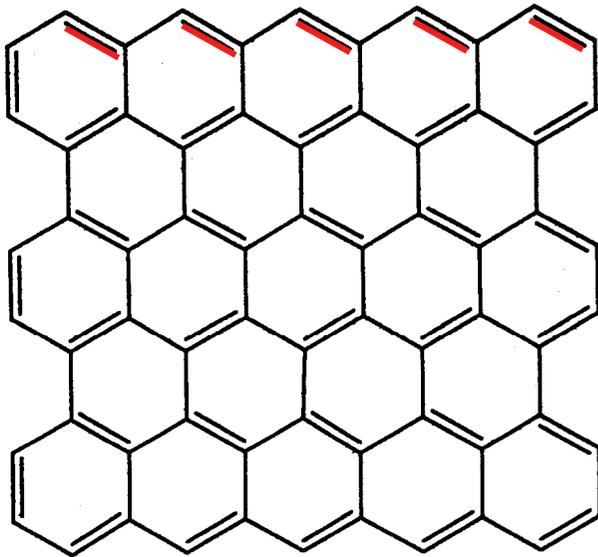


π 電子
(動き易い電子)

σ シグマ電子
(骨格を作る電子)

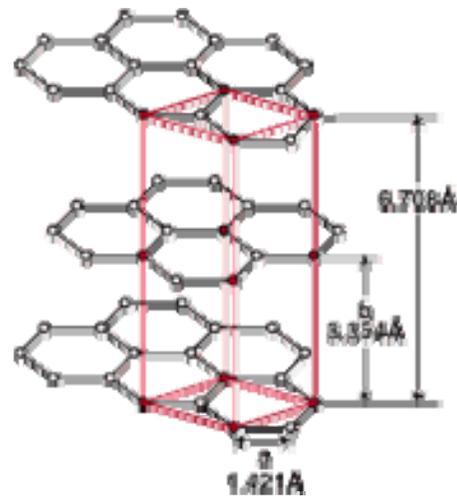
グラファイトは電気をよく流す

← 二重結合の電子(π 電子)が自由に動き回れるため



1. 1940年代 グラファイトの研究

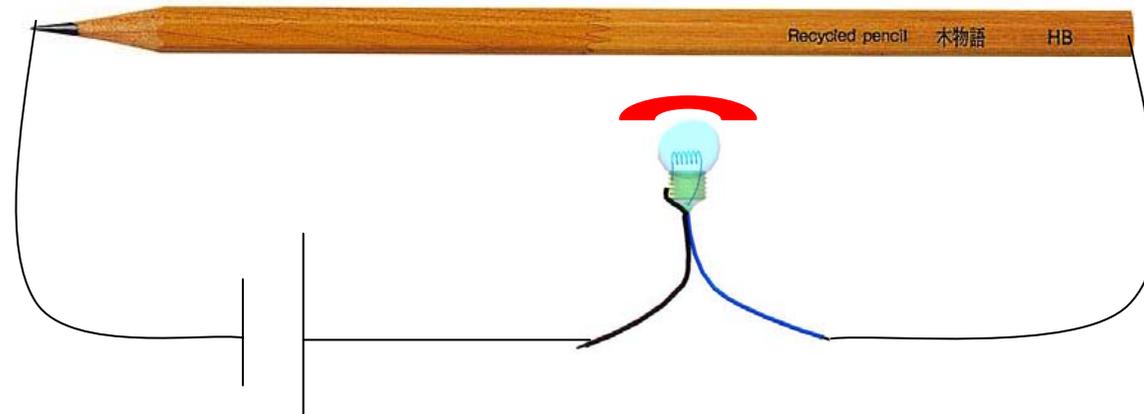
層状構無機化合物 異方性が大きい



$10^{-5} \Omega\text{cm}$
良く流れる

$10^{-1} \Omega\text{cm}$
そこそこ流れる

B,HB,F,Hの鉛筆でどれが一番抵抗が低いか？

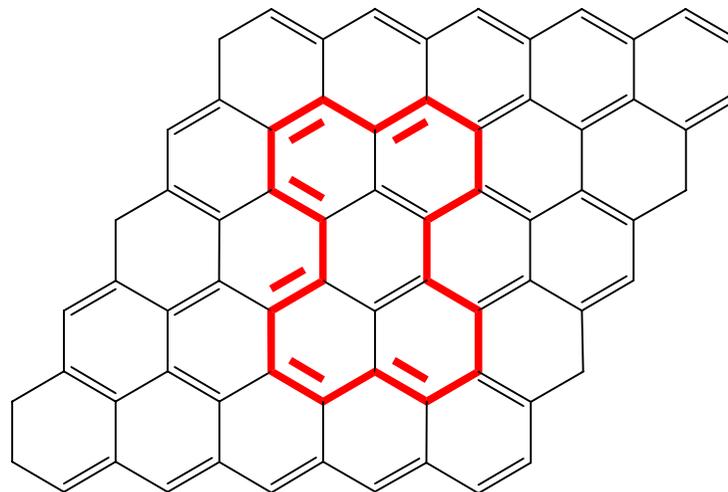


電池

black			7:3	firm		hard
6B <	2B <	B <	HB <	F <	H <	2H
1.4 Ω	2.3	2.6	3.2	4.4	5.2	7.1

グラファイトを沢山含むため

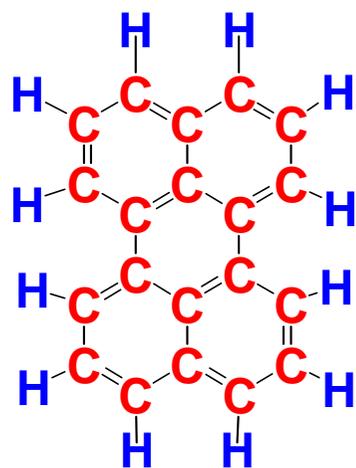
グラファイト
(無機物)



1954年 初めての電気を流す有機物~ 日本人が発見!

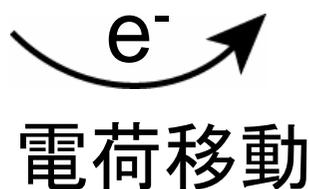
有機半導体(赤松、松永、井口)

ペリレン
(有機物)



(1 Ωcm , $E_a=0.055\text{ eV}$)

Br_2 (臭素)



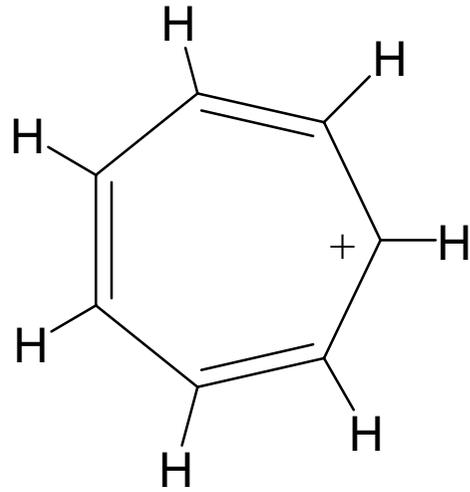
電気を流す分子— π 電子が鍵！

(1) 分子の π 電子は動きやすい

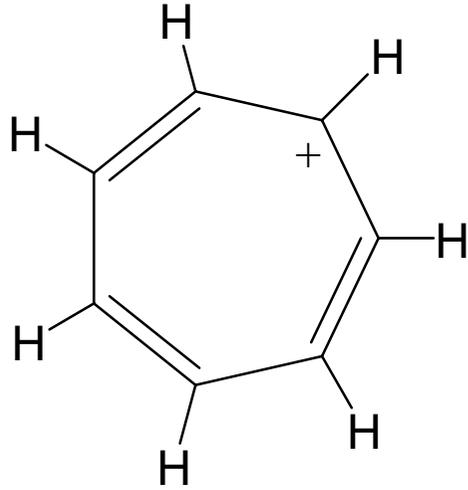
(2) 分子の π 電子は引き抜かれたり(酸化)、他の分子から π 電子を受け取りやすい(還元)。

(3) 酸化、還元した分子の集合体は電気を流しやすい。

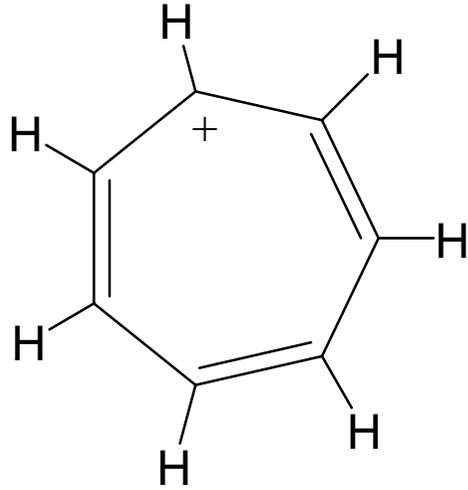
酸化されやすい分子



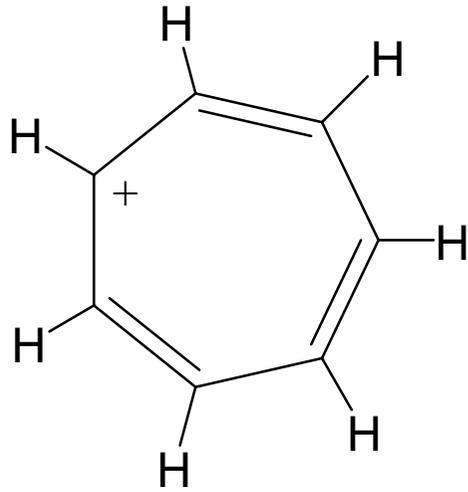
酸化されやすい分子



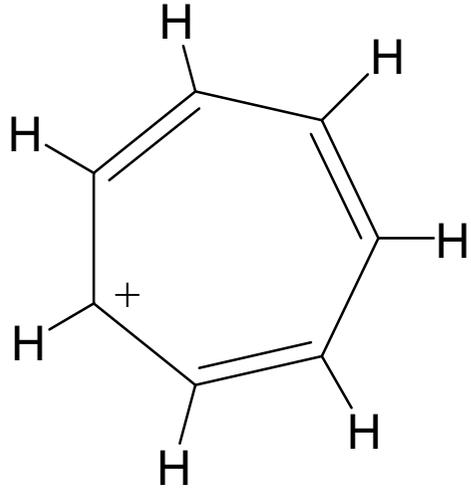
酸化されやすい分子



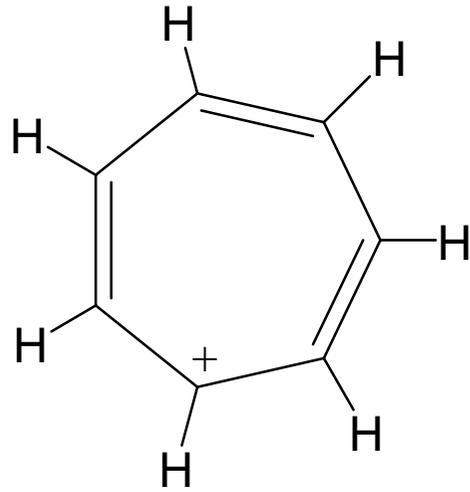
酸化されやすい分子



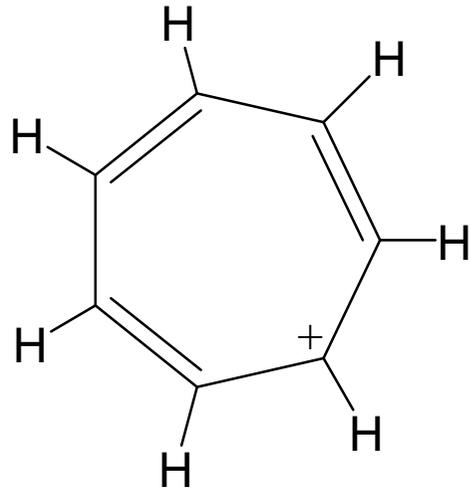
酸化されやすい分子



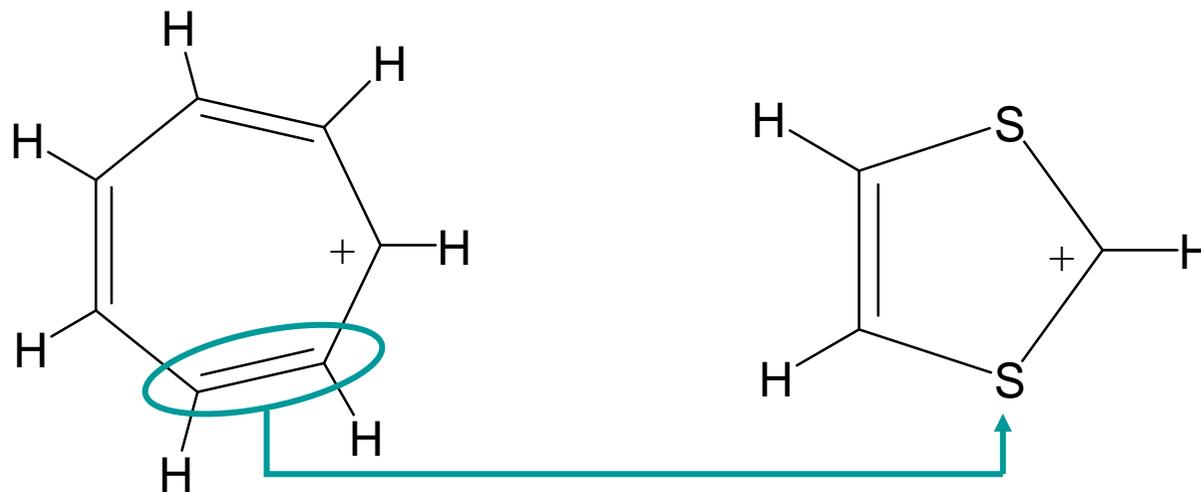
酸化されやすい分子



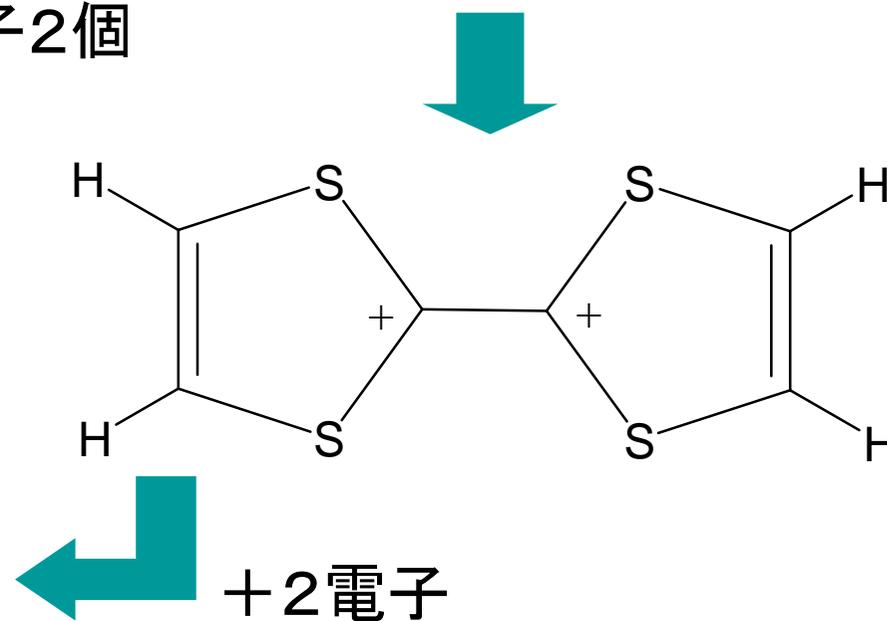
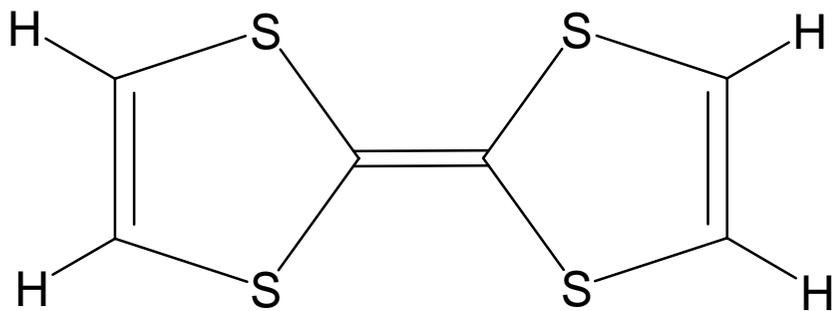
酸化されやすい分子



酸化されやすい分子

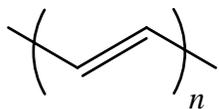


テトラチアフルバレン (TTF)
+になり易い分子

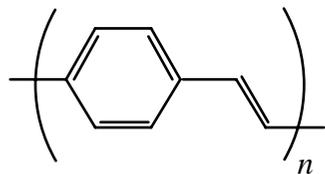


有機伝導体

導伝性高分子：共役 π 系を持つ高分子

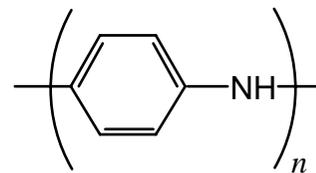


polyacetylene

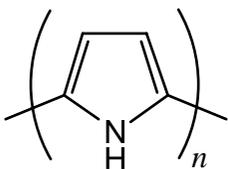


poly(phenylenevinylene)

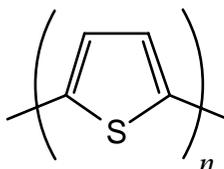
PPV



polyaniline

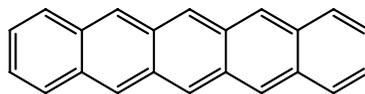


polypyrrole



polythiophene

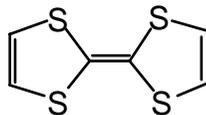
有機半導体



pentacene

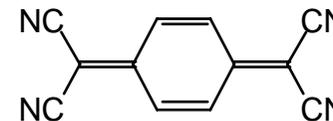
低分子

電荷移動錯体



tetrathiafulvalene

TTF



tetracyanoquinodimethane

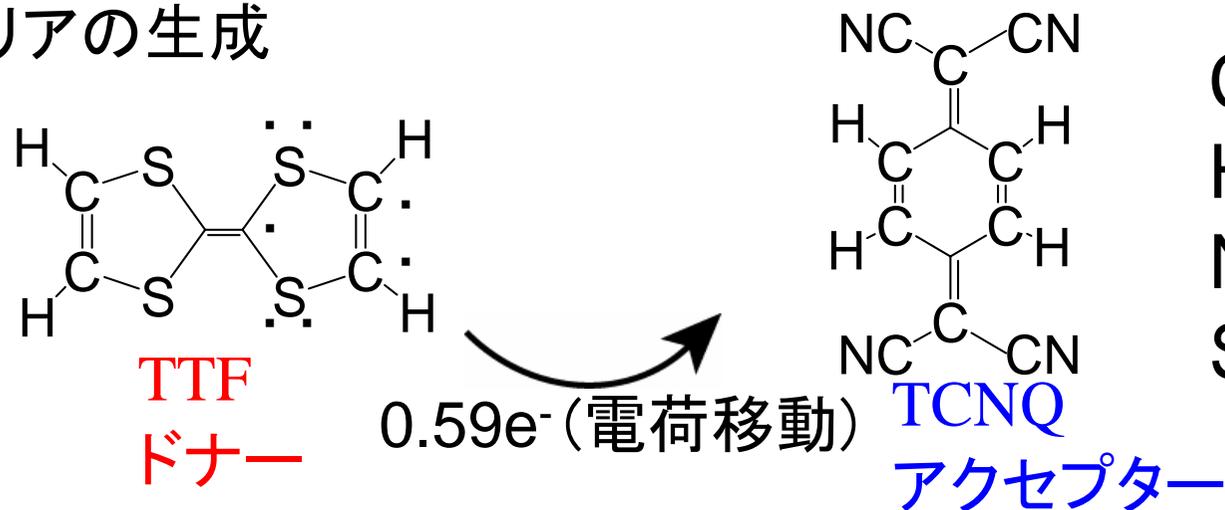
TCNQ



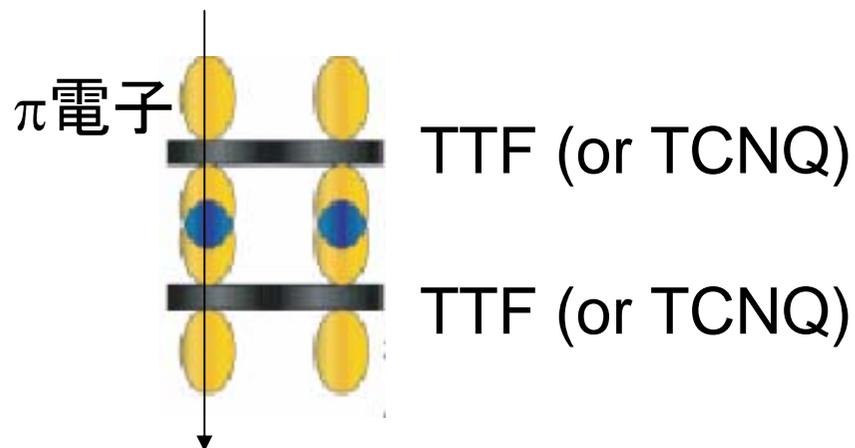
Prof. F. Wudl

有機伝導体を作る

1 キャリアの生成

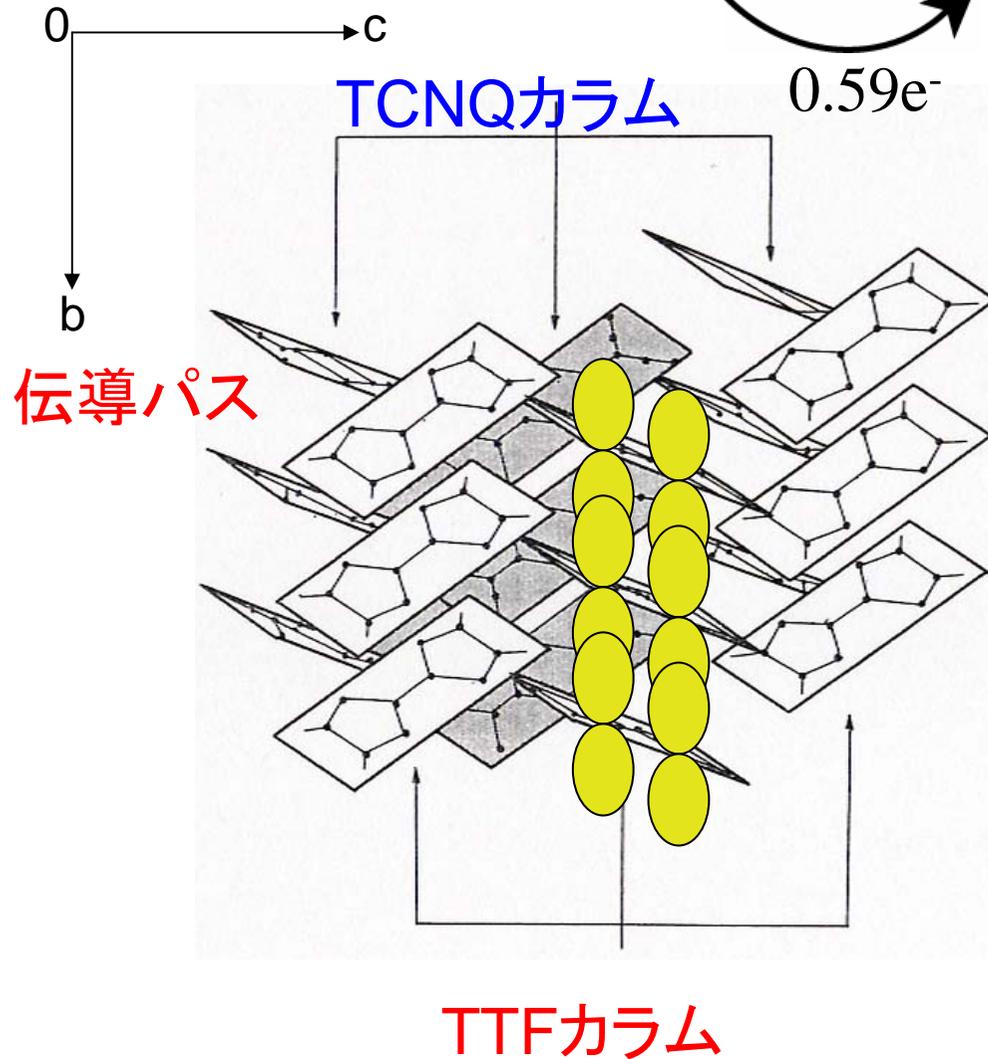


2 伝導パスの形成

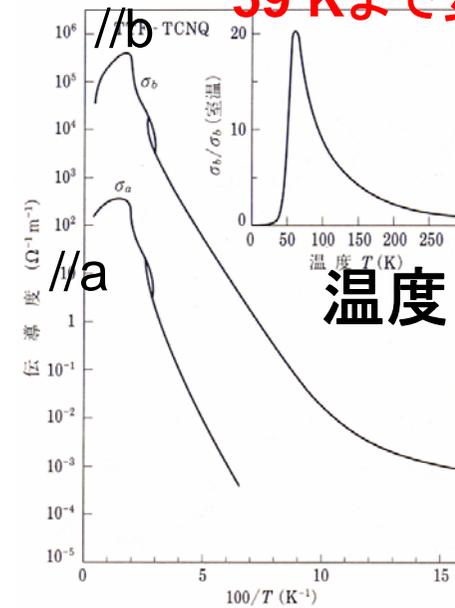


初の安定な一次元性有機金属; TTF・TCNQ

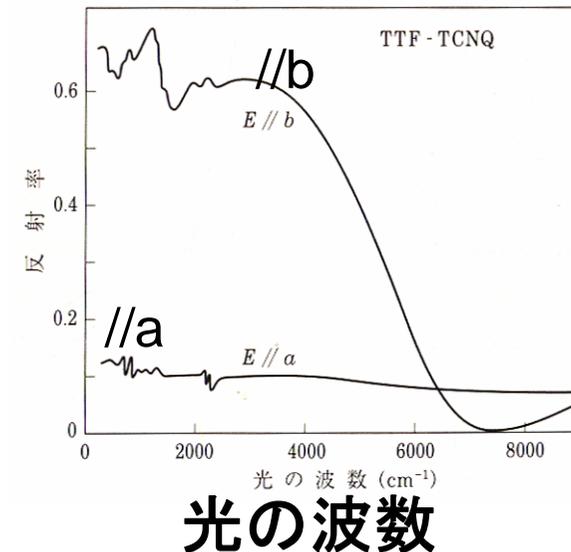
59 Kまで安定な金属



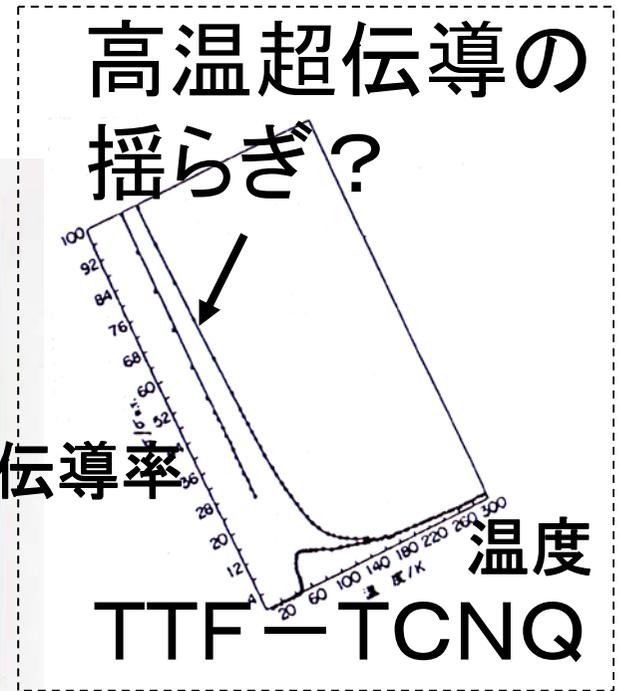
伝導率



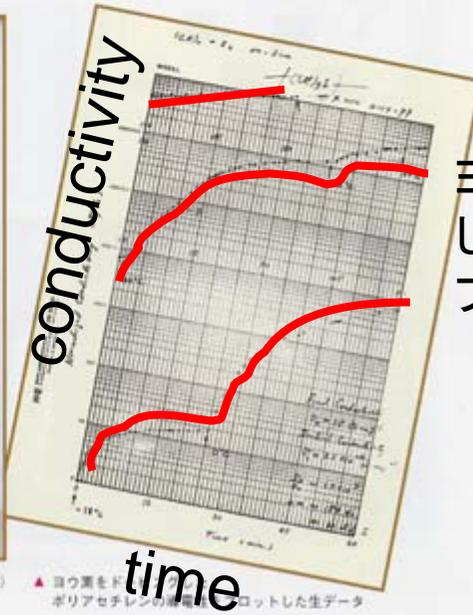
反射率



導電性高分子の発見！



▲ ポリアセチレンフィルム (赤木和夫教授提供)

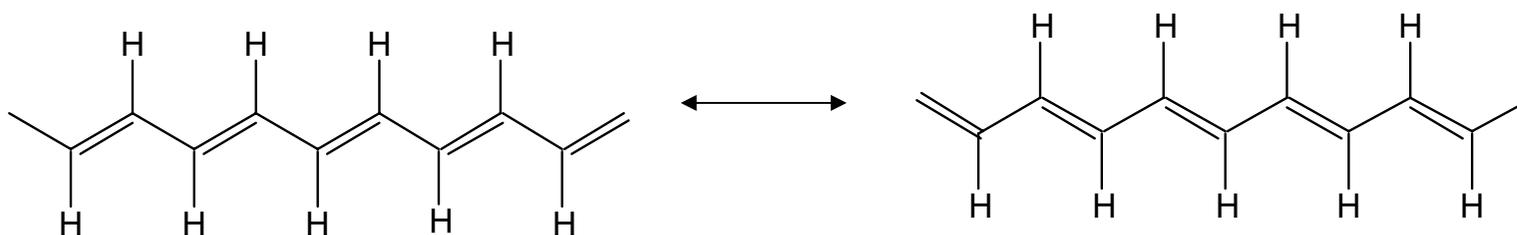


ヨウ素をドーピングしたポリアセチレンフィルム

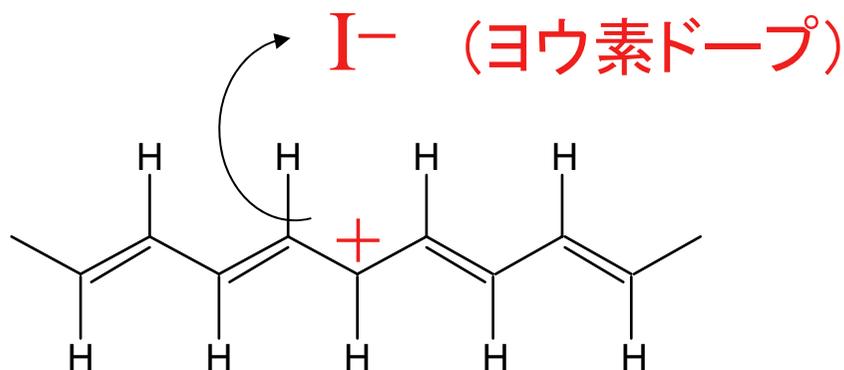
▲ ヨウ素をドーピングしたポリアセチレンの電導率を記録した生データ

なぜポリアセチレンに電気が流れるか？

*ポリアセチレンは動きやすい π 電子を持つ

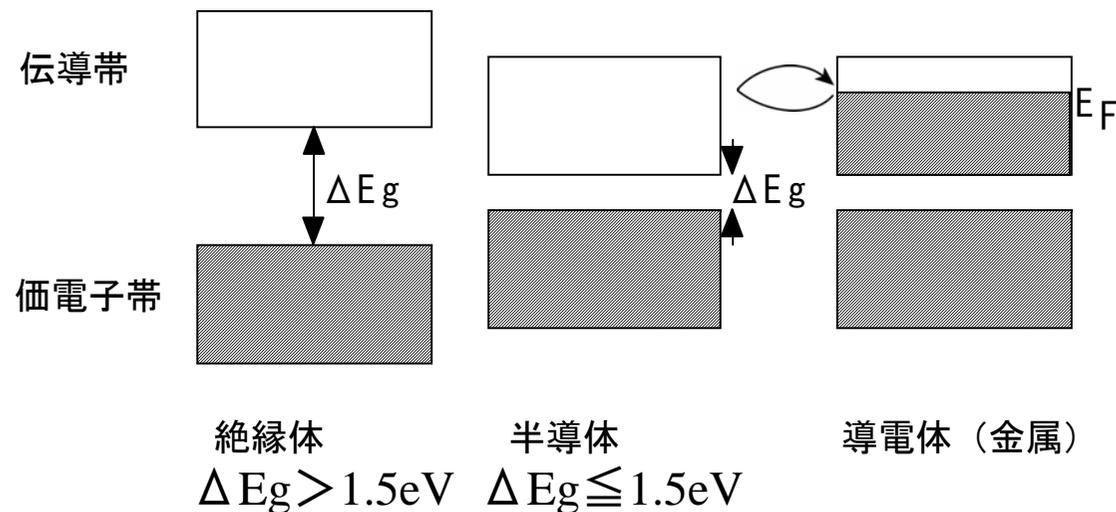


*さらにドーピングしてキャリアを作り、高伝導を実現

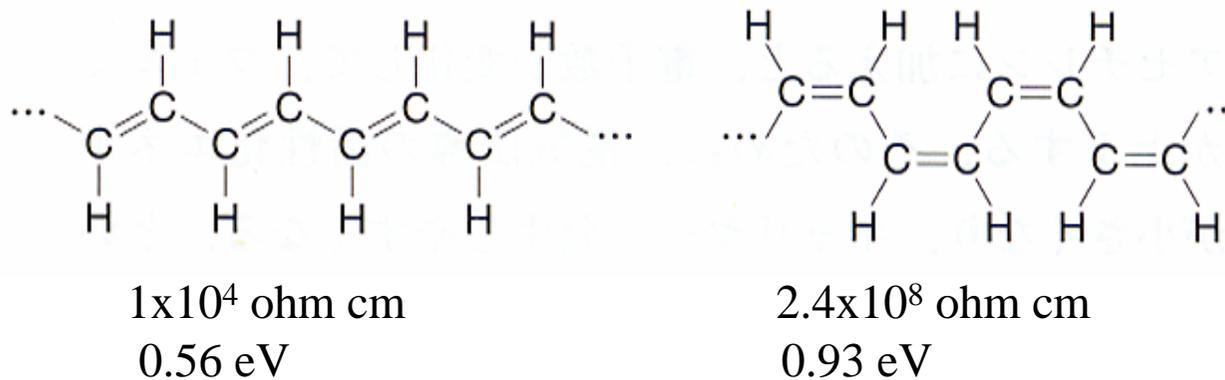


なぜポリアセチレンに電気が流れるか？

* 絶縁体、半導体、金属

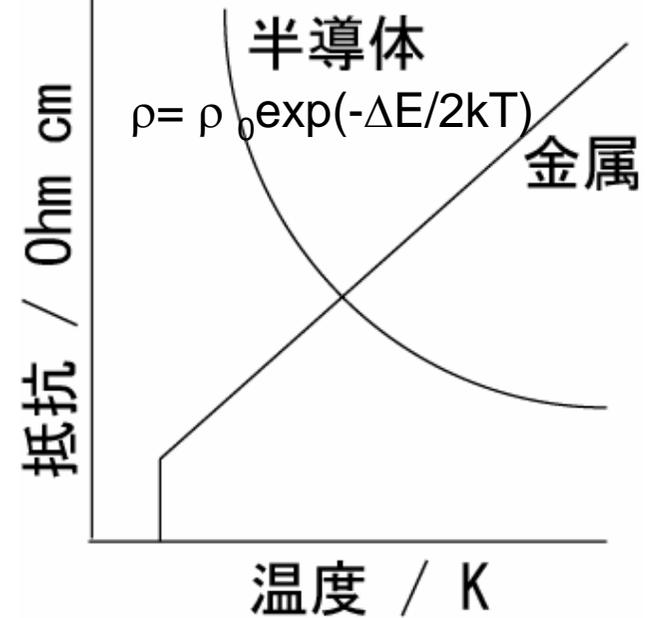
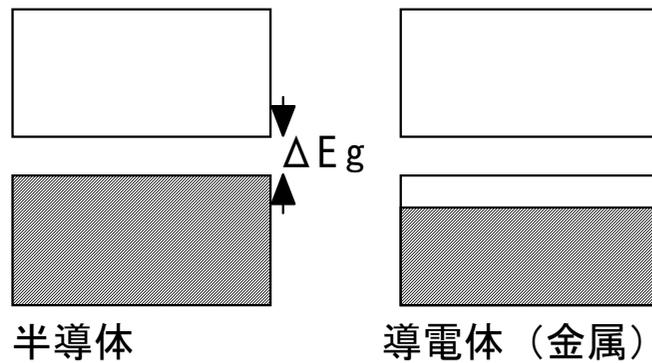


* ポリアセチレン



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

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

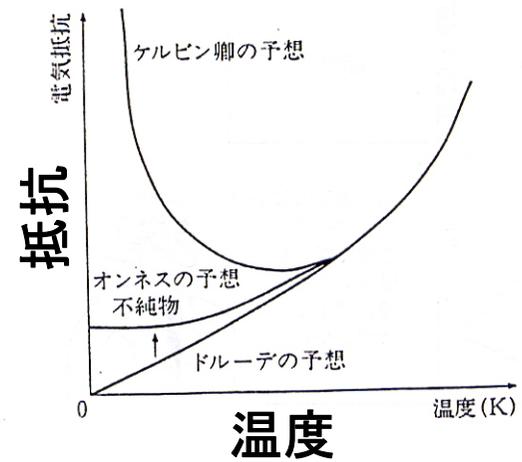
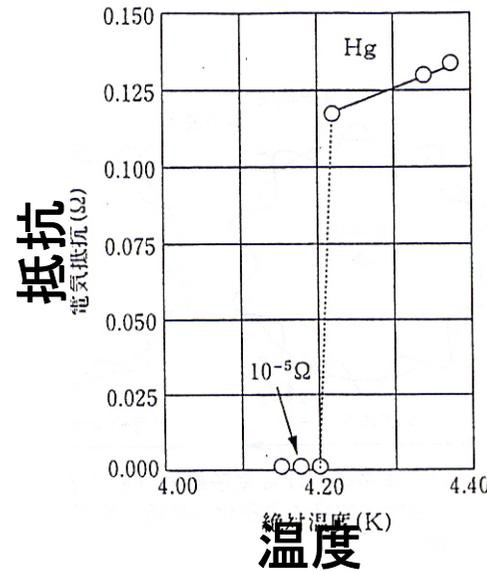
n ; キャリア濃度 (キャリア数)

e ; 電荷素量

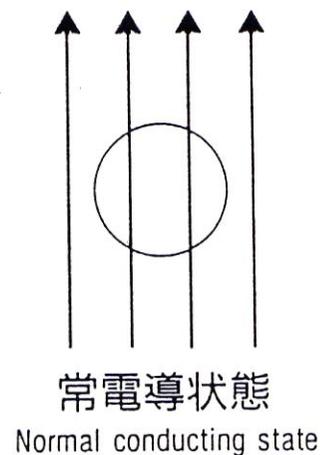
μ ; 移動度 (キャリアの走り易さ)

超伝導とは？

1. 抵抗の消失と永久電流

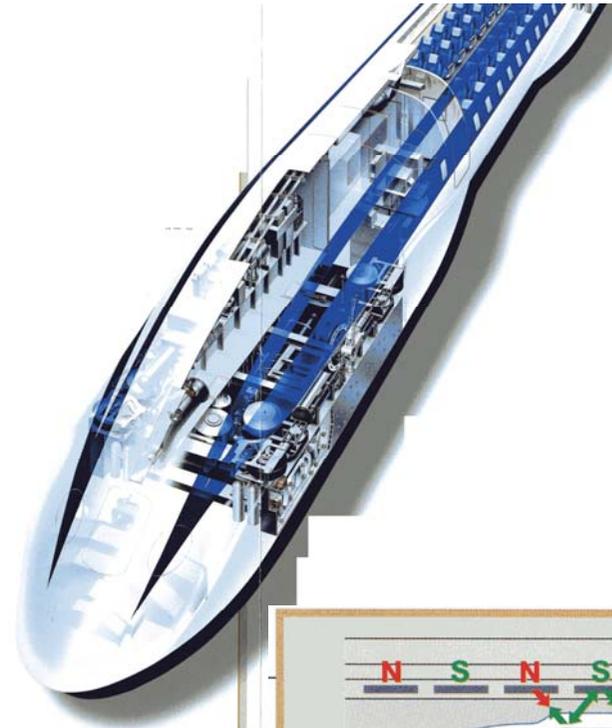
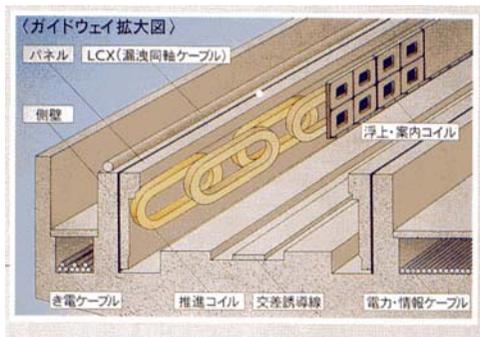
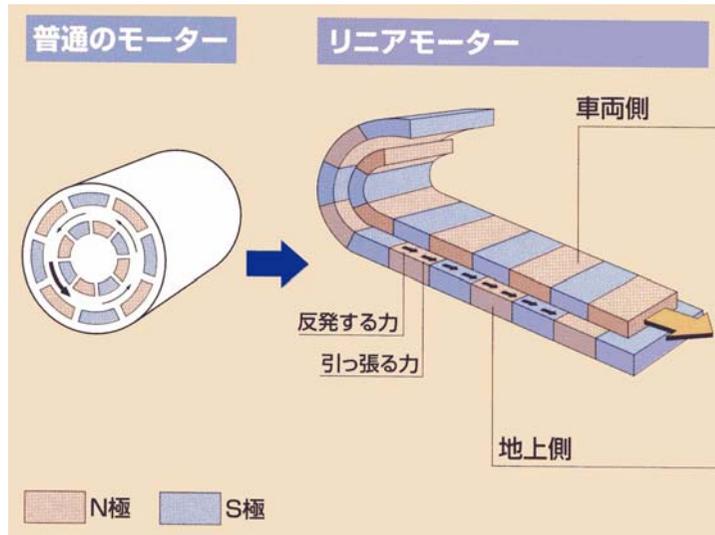


2. マイスナー効果

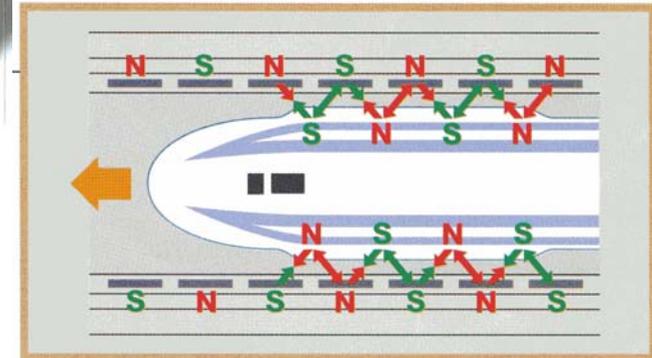


超伝導応用

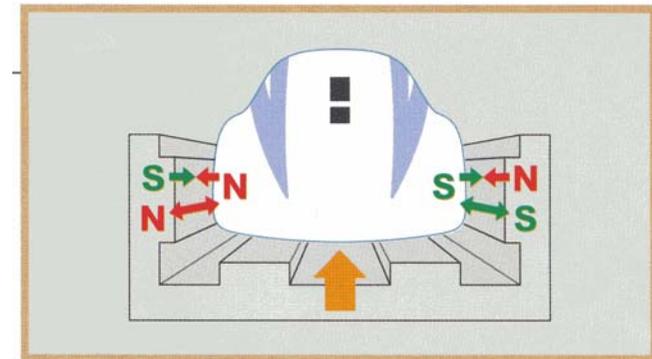
1. リニアモーターカー



推進



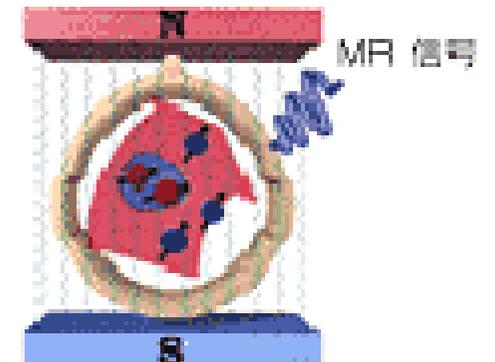
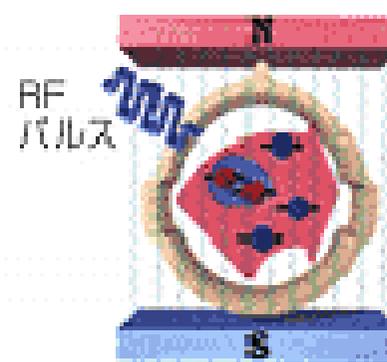
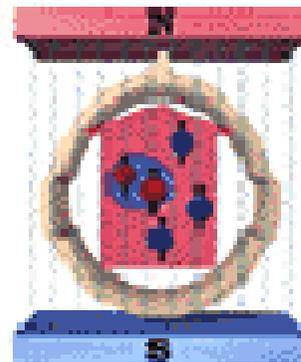
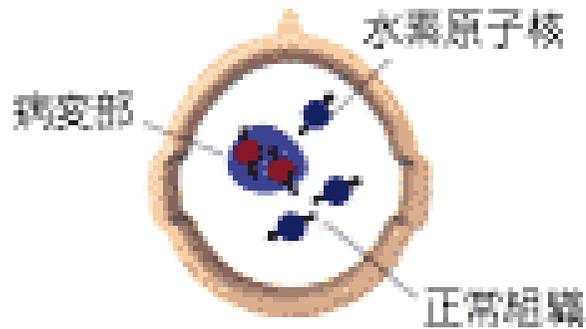
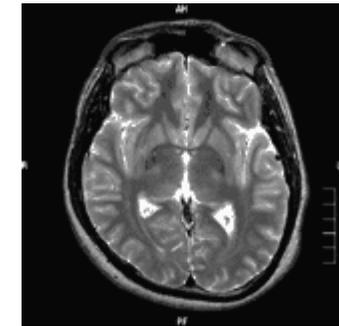
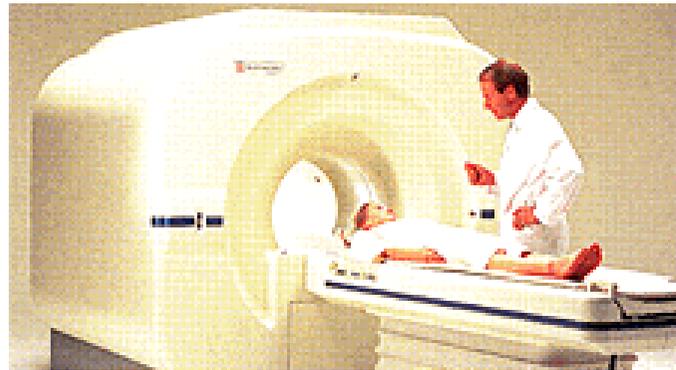
浮上



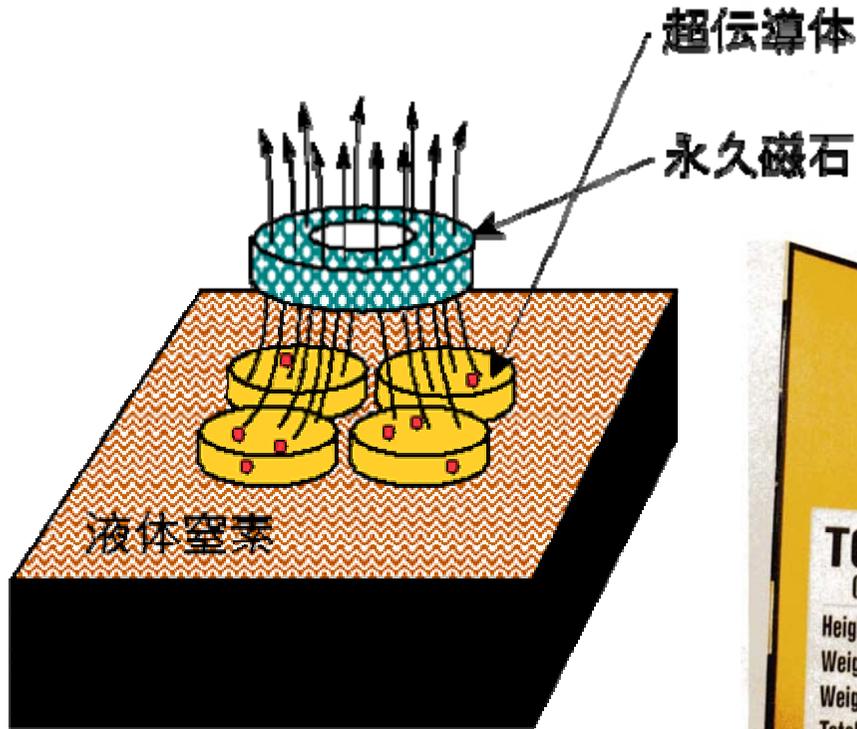
超伝導応用

2. 医療用MRI

1 T = 10,000 G



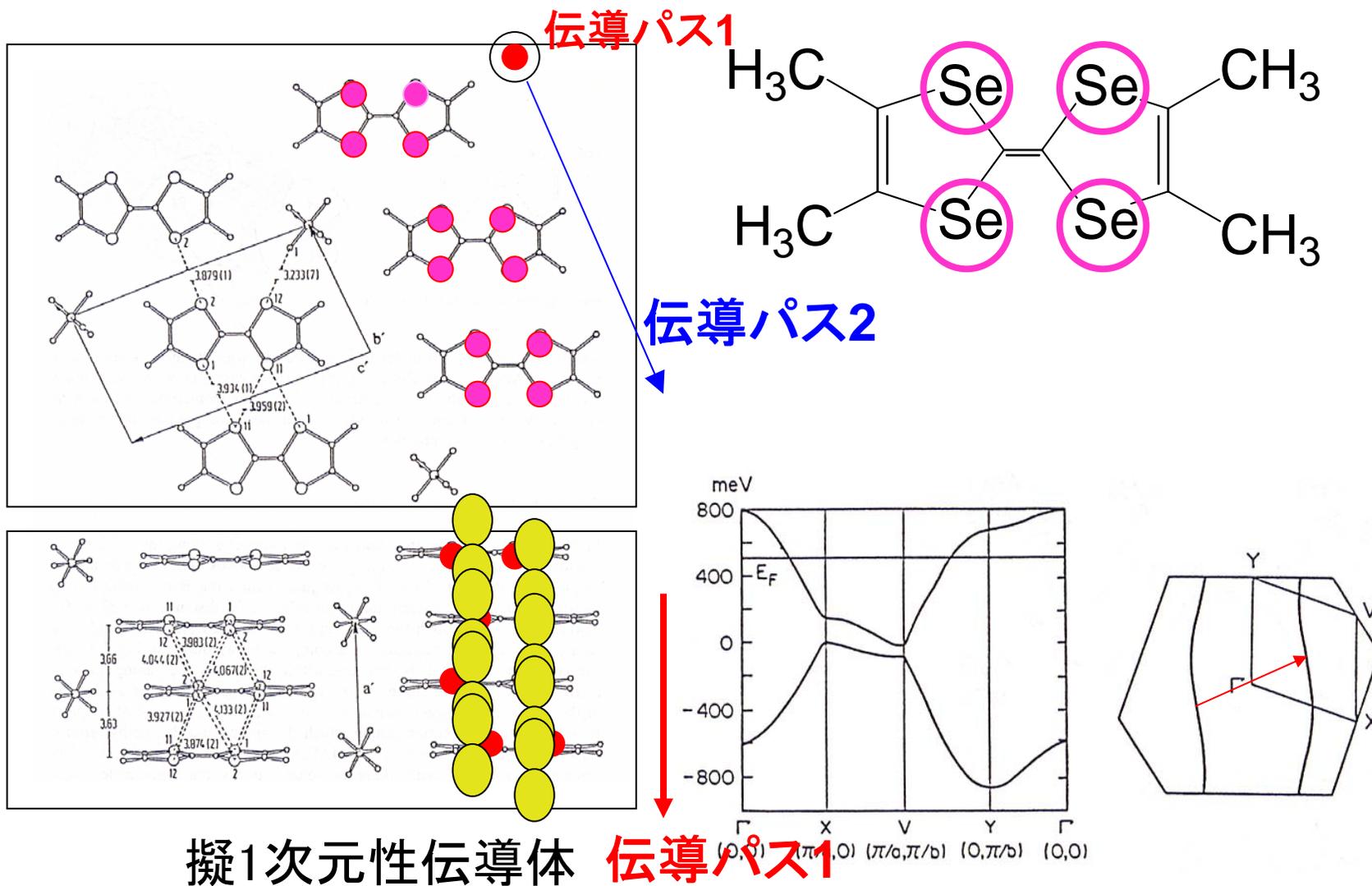
人間浮上



ピン止め効果



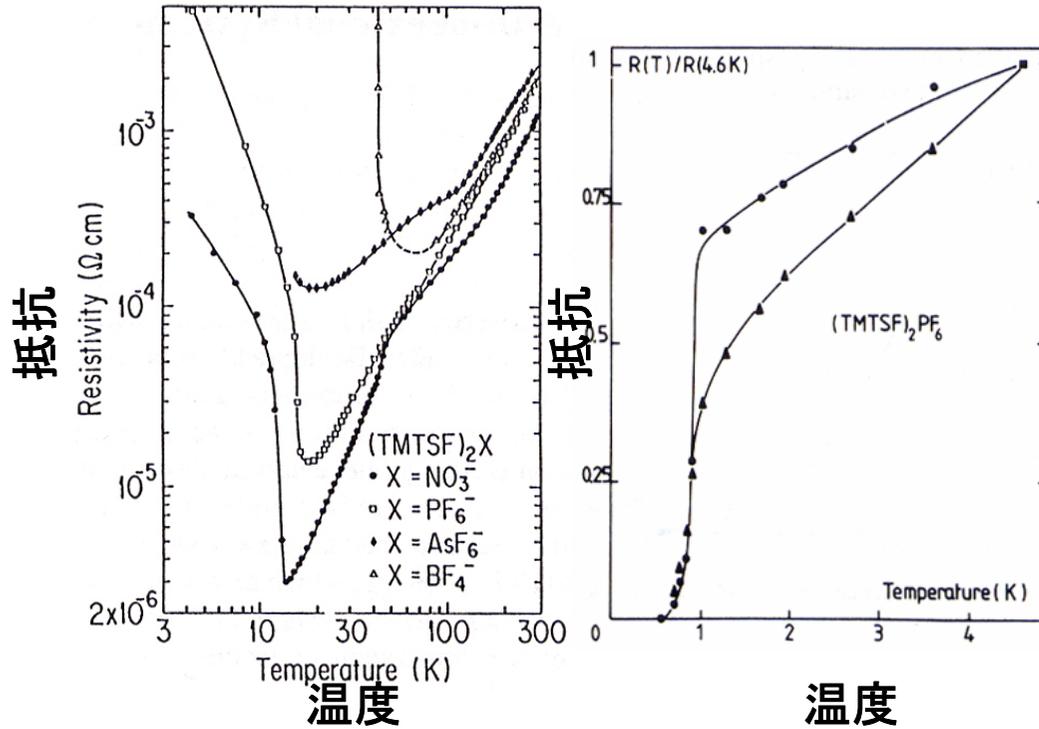
初の有機超伝導体: TMTSF₂PF₆



TMTSF₂PF₆の相図

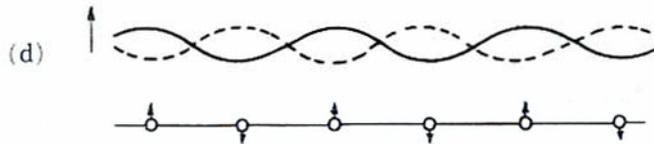
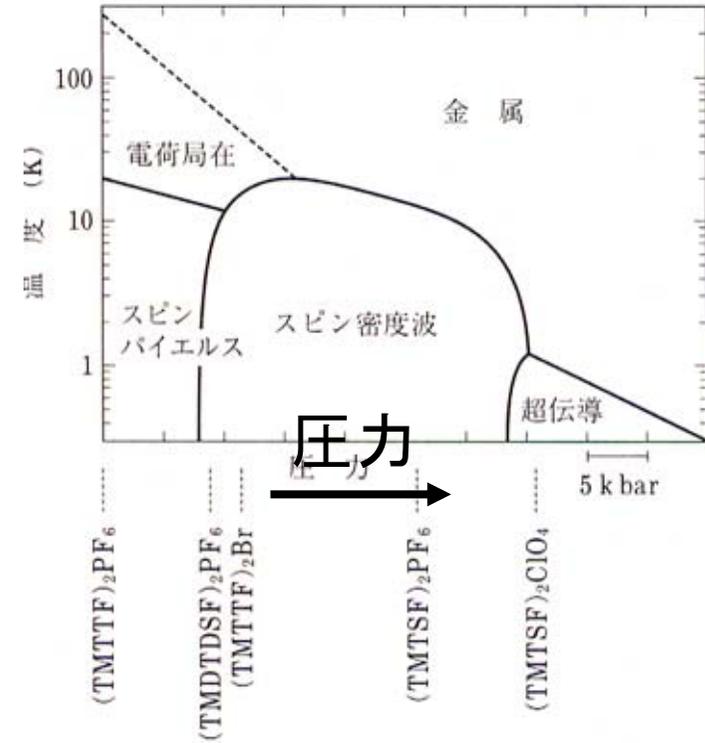
$T_{SDW} = 12 \text{ K}$

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

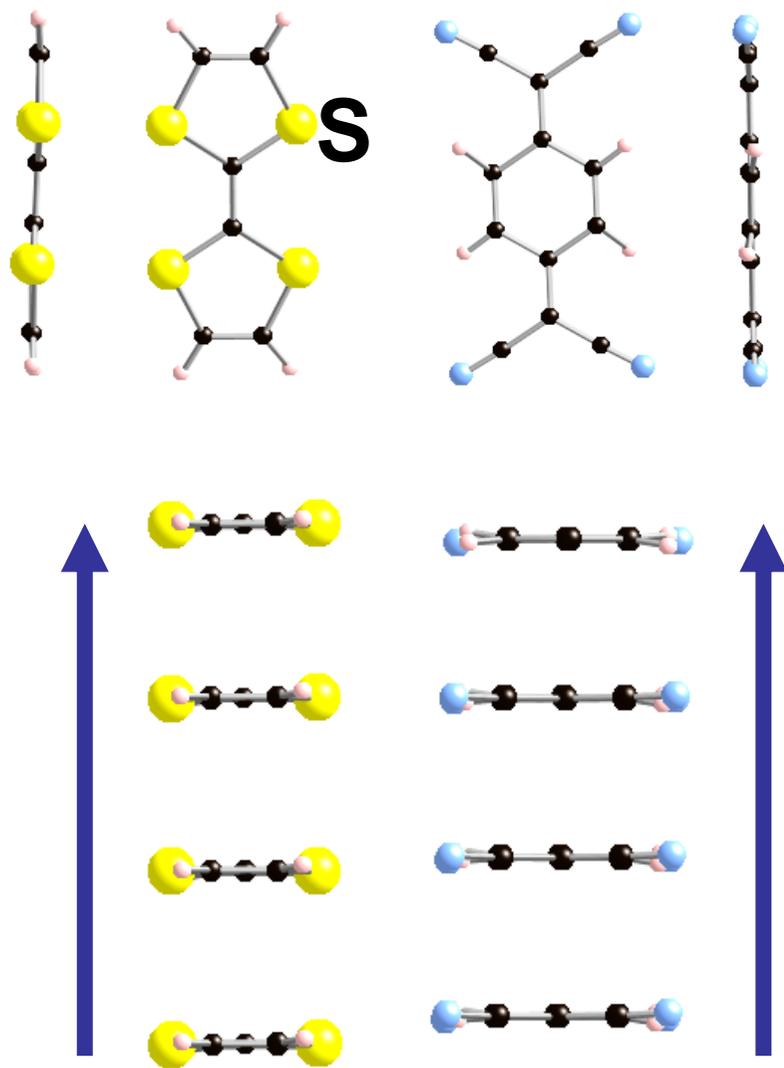


スピン密度波(SDW)転移

超伝導転移
(圧力下)

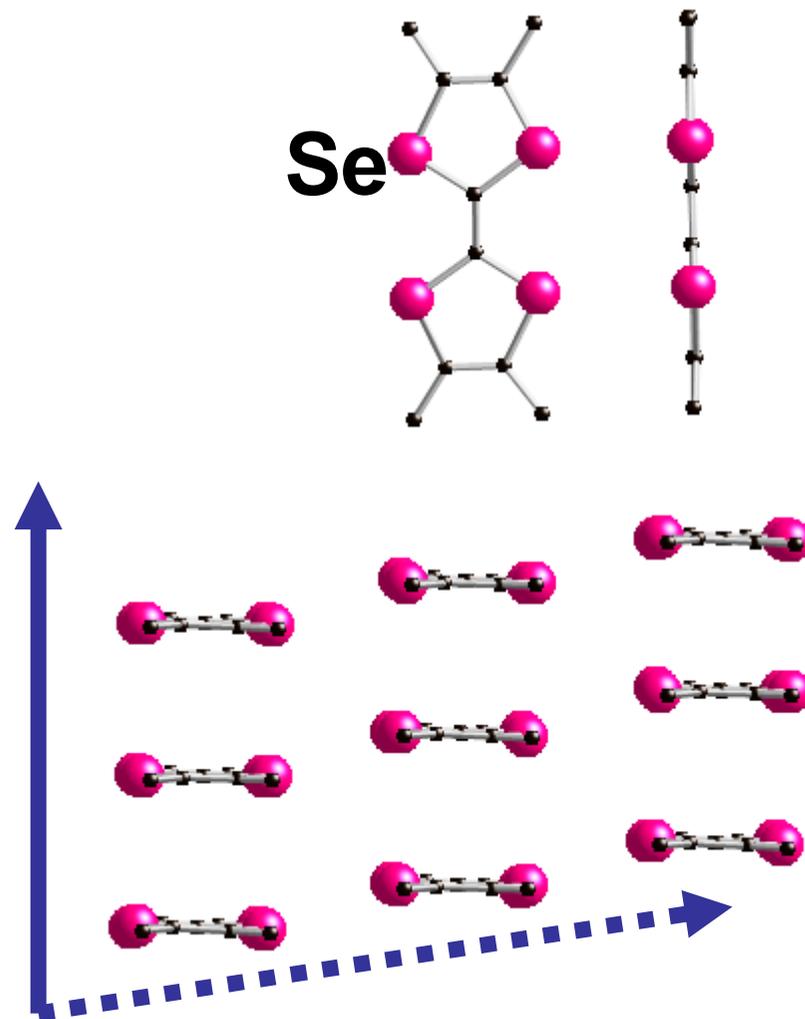


1次元



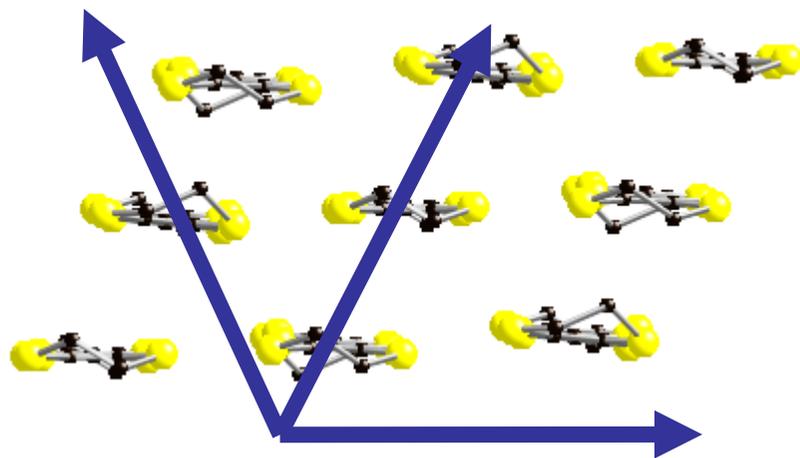
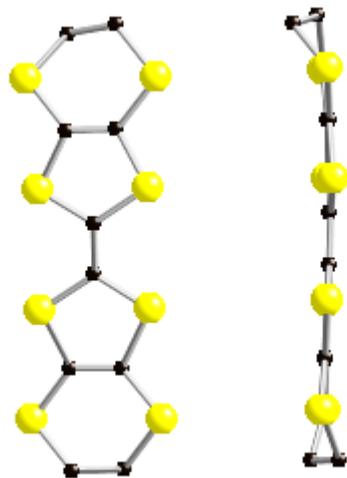
(TTF)(TCNQ)

擬1次元

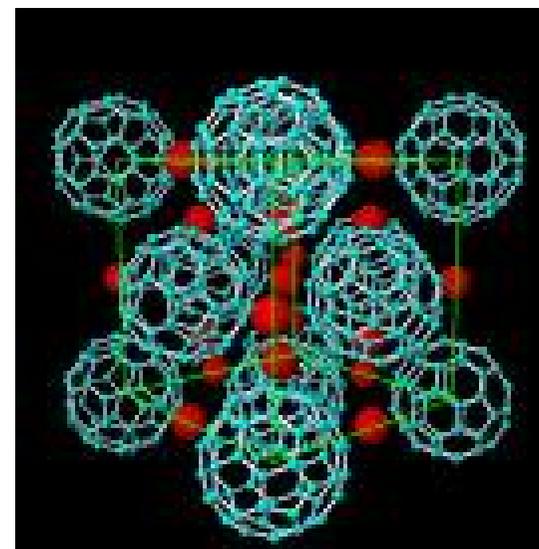
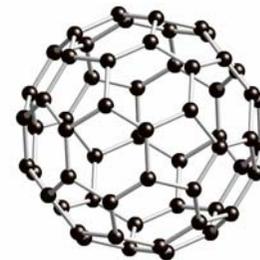


(TMTSF)₂X

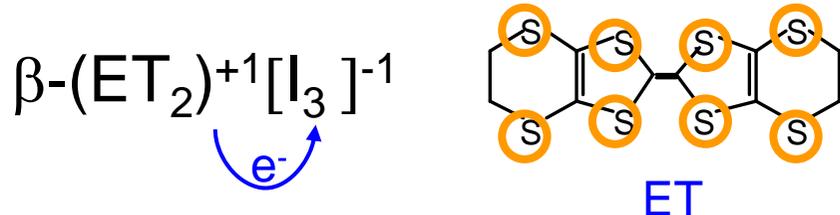
2次元



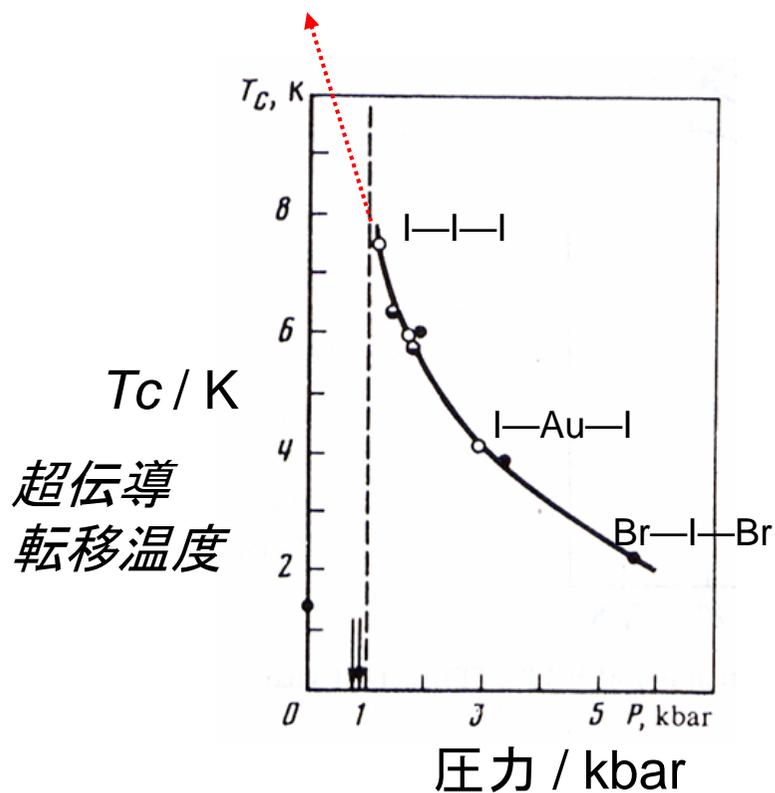
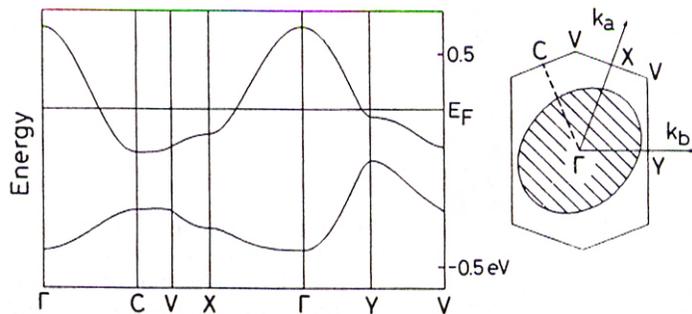
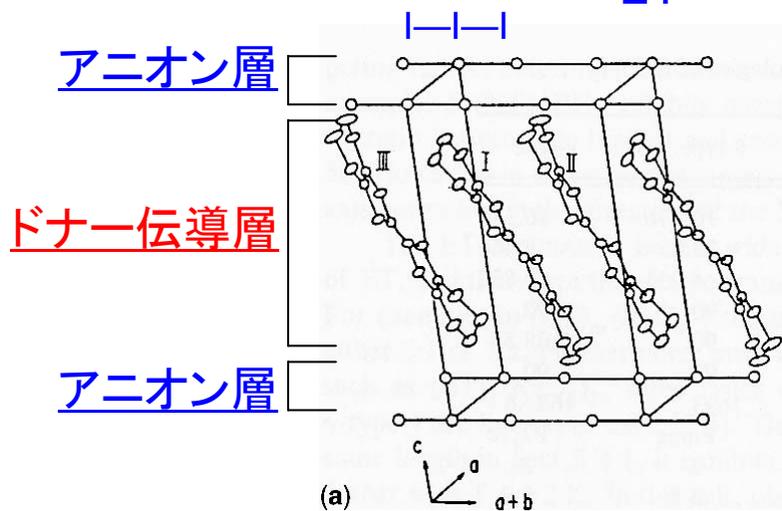
3次元



2次元性有機伝導体

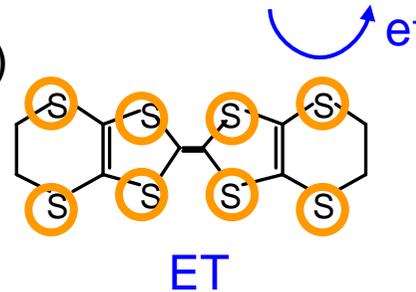


•(E. B. Yagubskii et al.,
JETP Lett., 39, 12(1984))

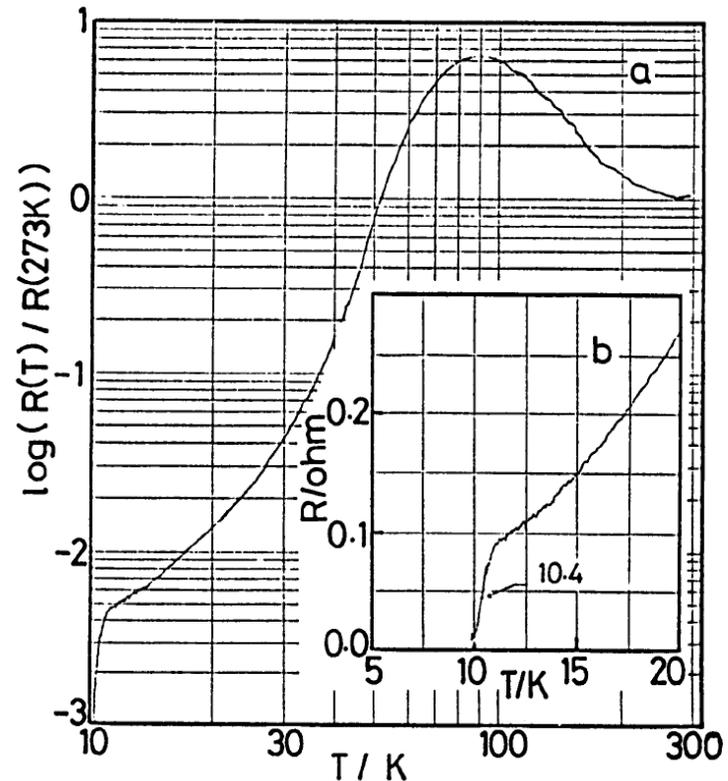
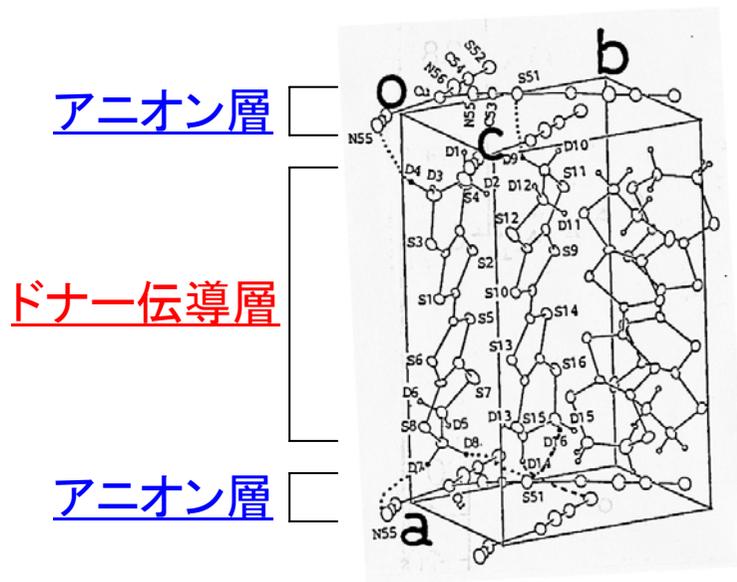


初めて $T_c = 10\text{K}$ を超えた 有機超伝導体: $\kappa\text{-(ET)}_2^+[\text{Cu}(\text{NCS})_2]^-$

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

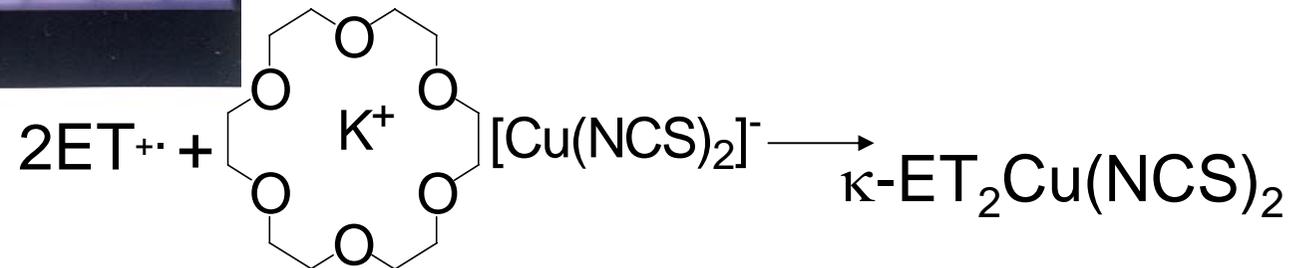
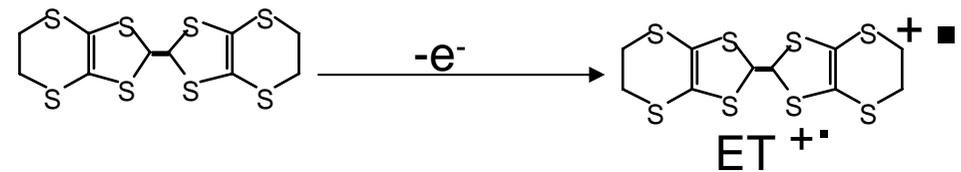
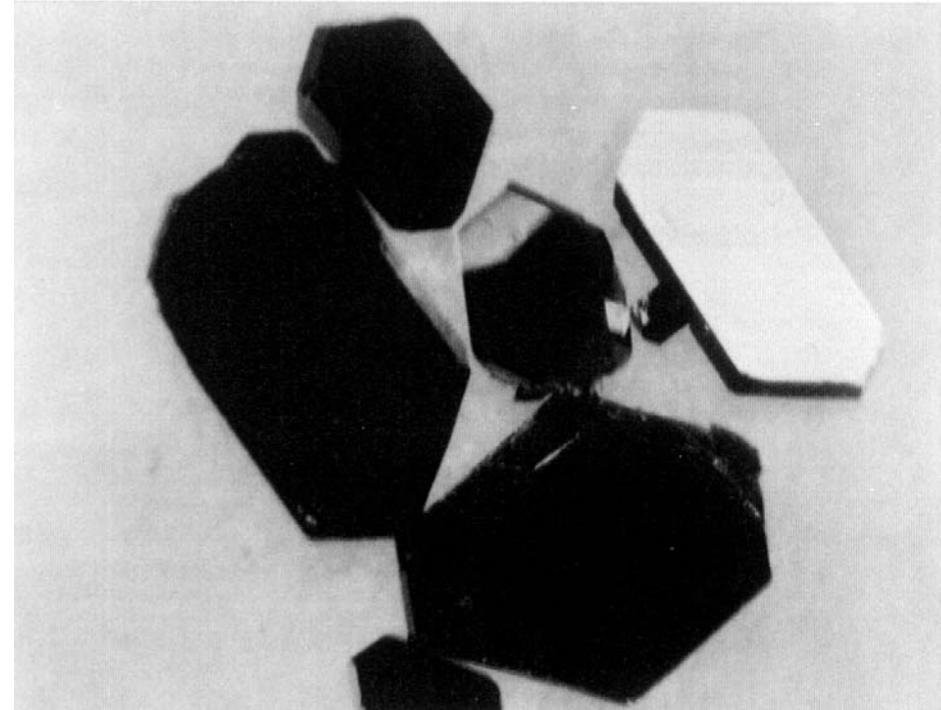
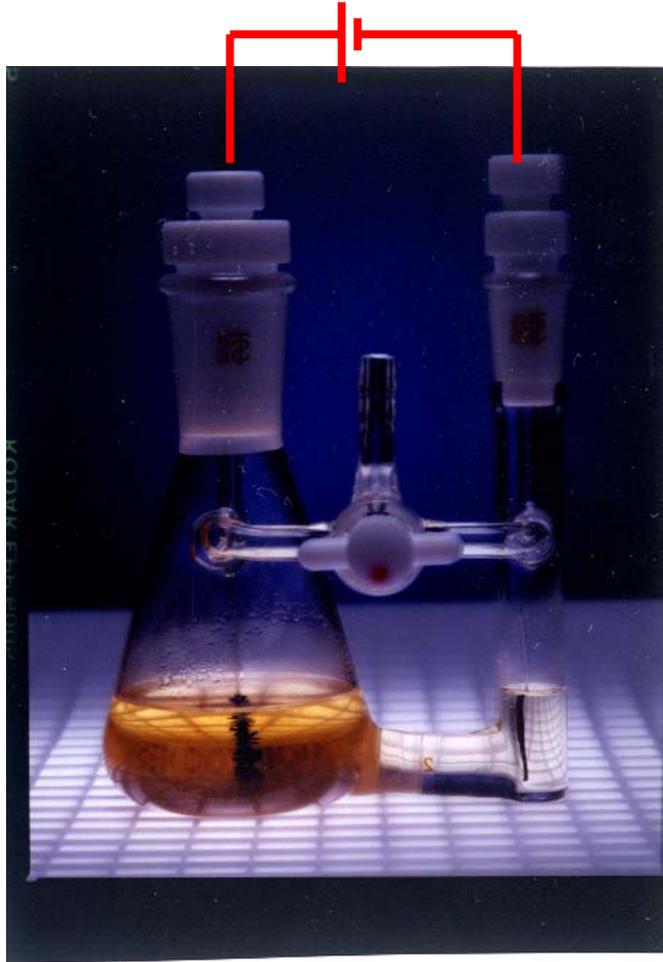


1. 層状構造 ~ 15.2 Å

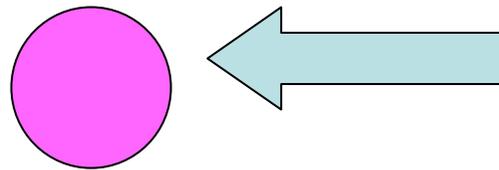


κ -ET₂Cu(NCS)₂ [$T_c = 10.4$ K]の単結晶育成

電気化学的結晶成長法



有機超伝導体を構成する分子



で表す

分子性物質

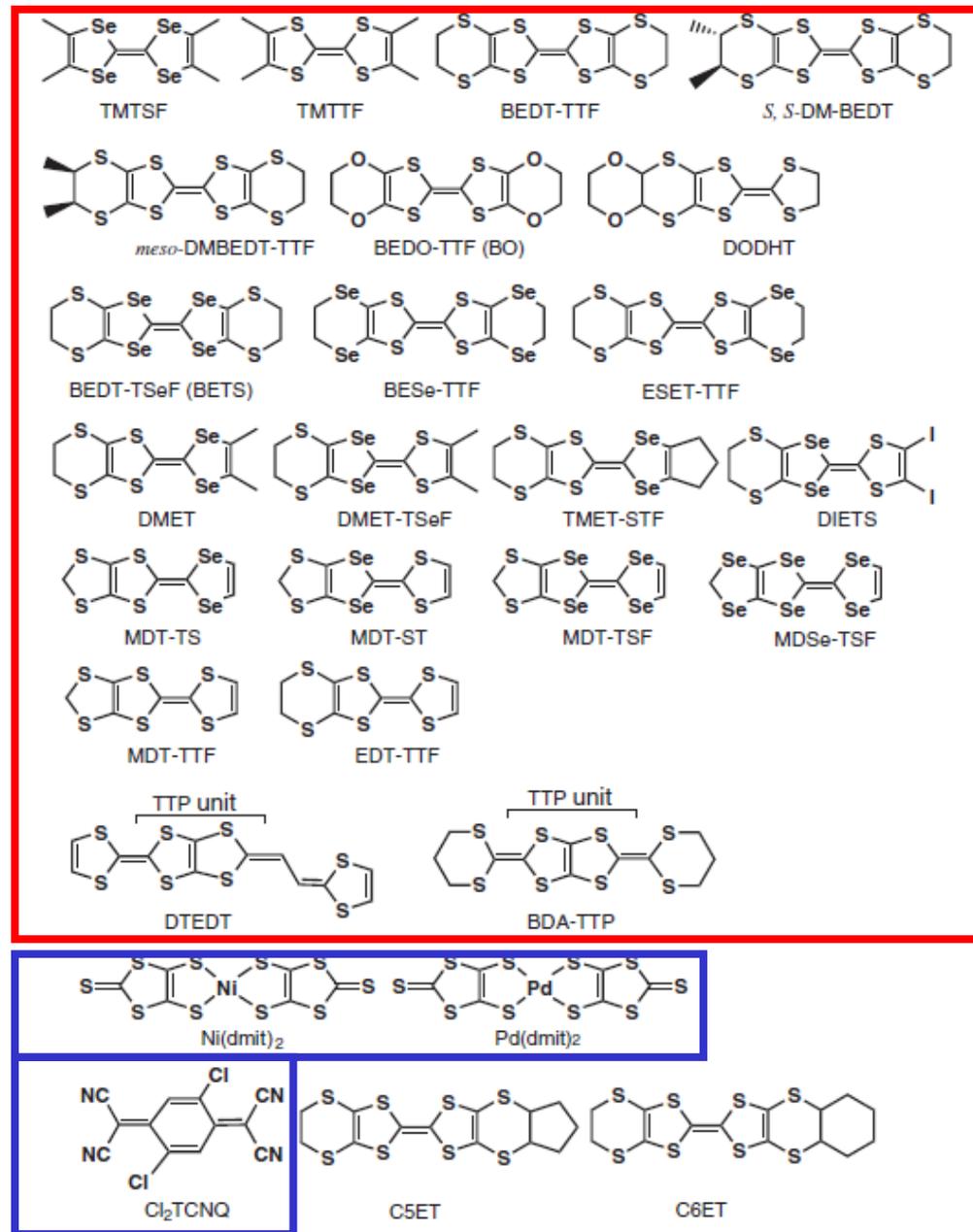
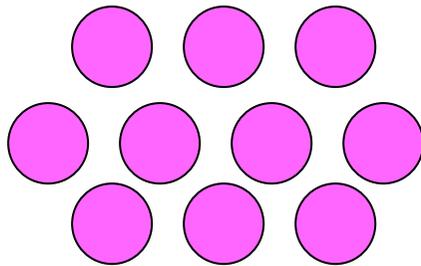


Fig. 1. Molecular structures of donors and acceptors constituting organic superconductors and related materials.

More is different !

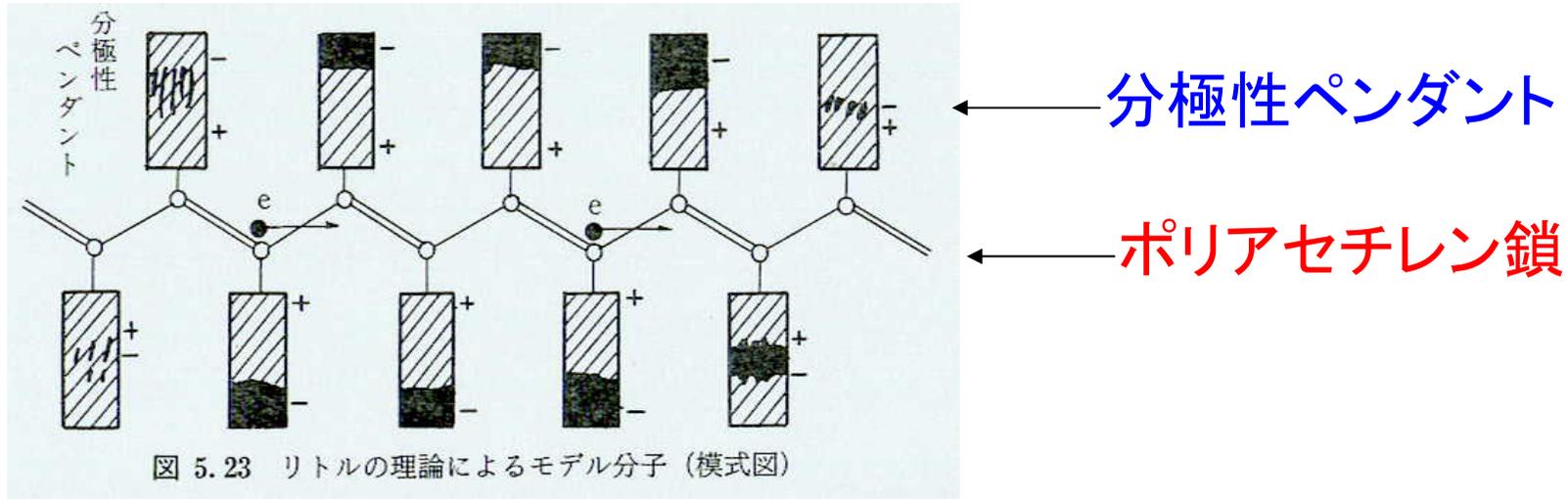


P. W. Anderson

1977年

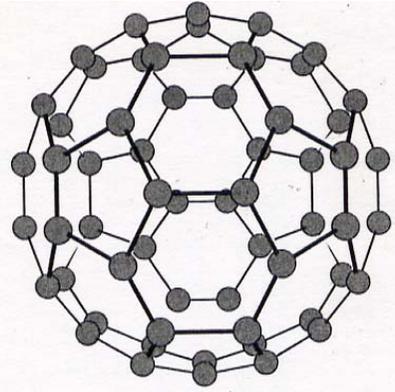
ノーベル物理学賞受賞

室温超伝導への夢; Littleのモデル

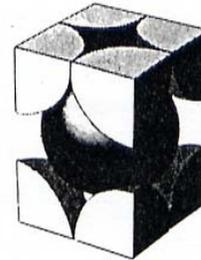


電子対(クーパーペア)をつくる立役者
格子振動 -> 動的な電気分極
~数eV
-> $T_c \sim 1000K$

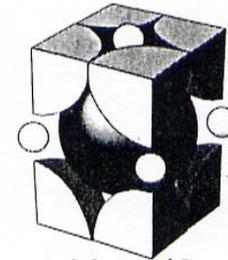
3次元の分子性超伝導体： K_3C_{60}



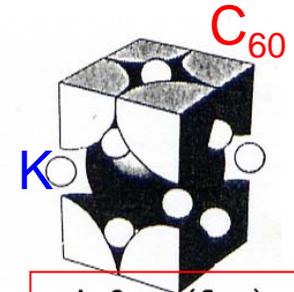
C_{60}



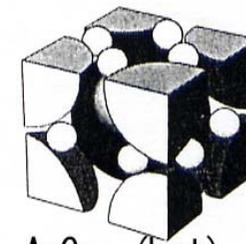
C_{60} (fcc)



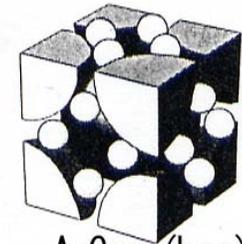
AC_{60} (fcc)



A_3C_{60} (fcc)



A_4C_{60} (bct)

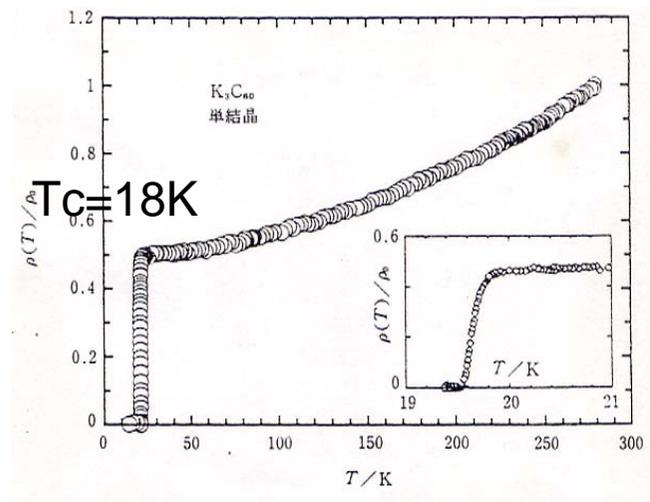
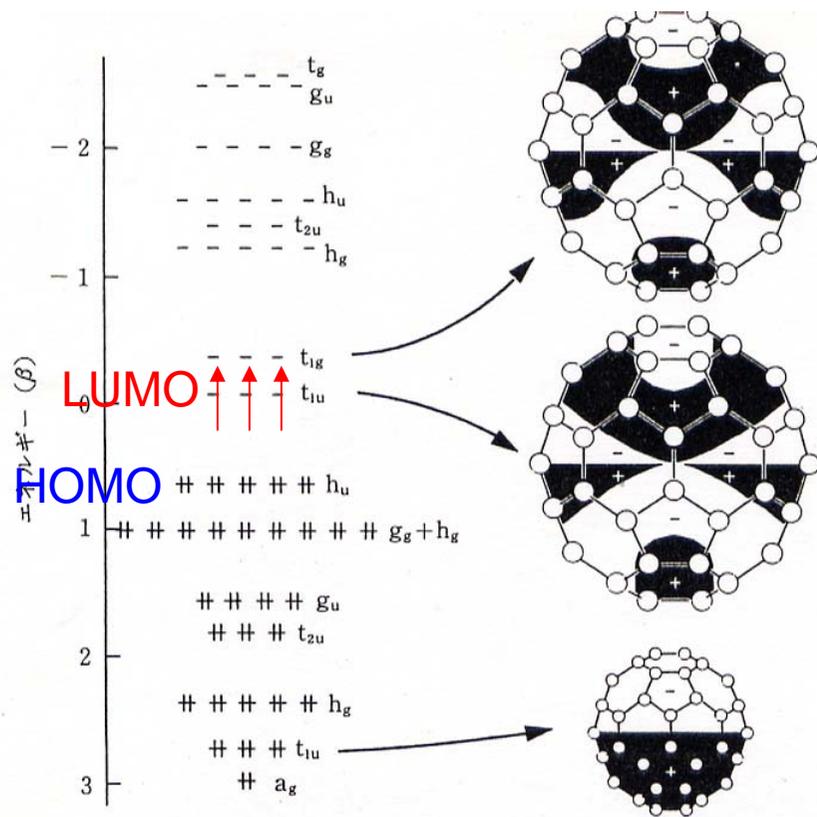


A_6C_{60} (bcc)

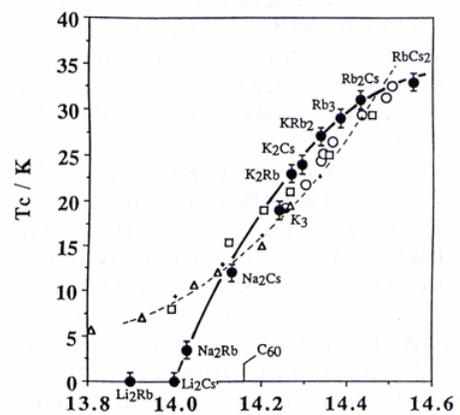


Buckminster Fuller制作ドーム

K₃C₆₀の分子軌道と超伝導



cf. $T_c = 33K$ (Cs₂RbC₆₀)

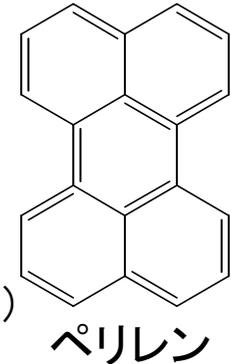


弱結合BCS

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

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($T_c \sim 33\text{K}$)

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 $_4$

有機半導体から有機超伝導まで

1次元(D) 有機金属



-> 擬1D 有機超伝導(加圧下)

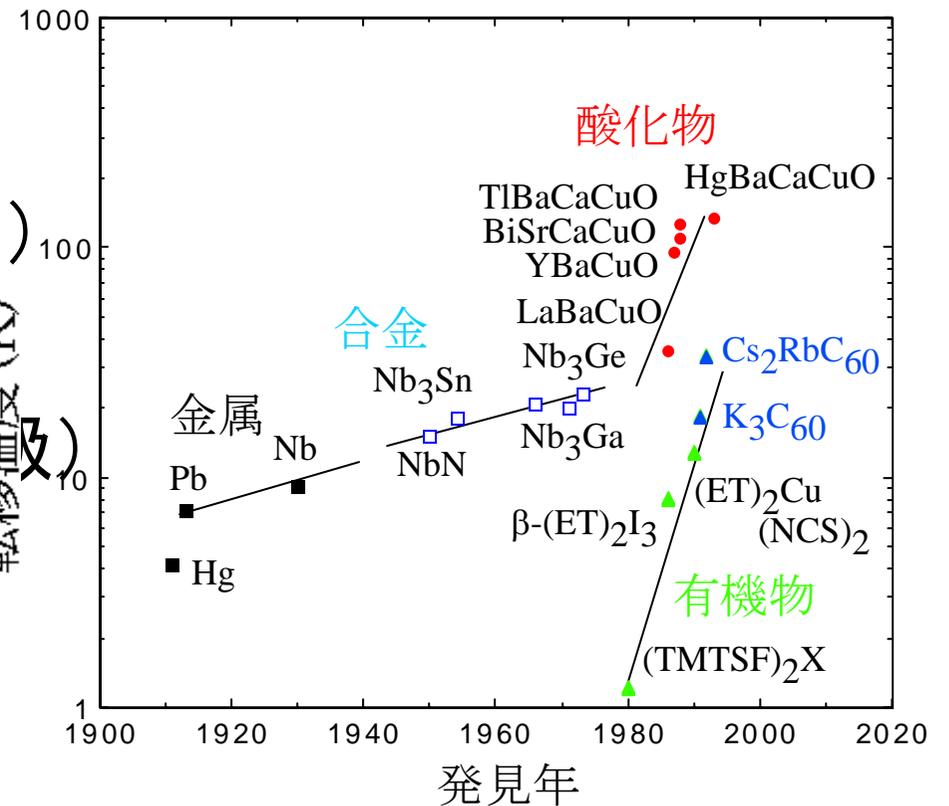


-> 2D 有機超伝導(常圧10K級)



-> 3D A₃C₆₀ (常圧30K級)

超伝導物質の転移温度と発見年



周期表→原子の種類は118種

1																	18
1 H	2											13	14	15	16	17	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	*1	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	*2	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo

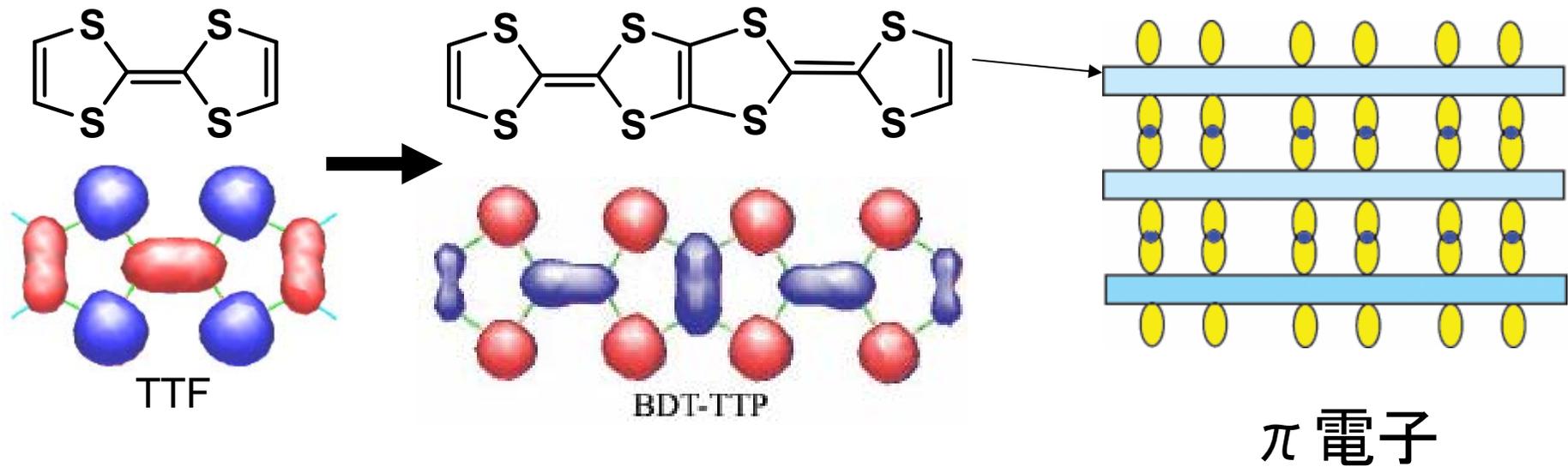
*1 ランタノイド:	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
*2 アクチノイド:	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

- | | | |
|---------|-------|----------|
| 1 常温で固体 | 金属元素 | アルカリ金属 |
| 1 常温で液体 | 半金属元素 | アルカリ土類金属 |
| 1 常温で気体 | 非金属元素 | ハロゲン |
| | 人工元素 | 希ガス |
| | | 遷移元素 |

分子の種類は約1500万種

分子のデザイン可能

* 分子の軌道を広げる→分子性結晶の金属化



個人(分子)の特性を生かし、有機物ならではの組織力を作る。

有機エレクトロニクス

電解
コンデンサー

LED素子

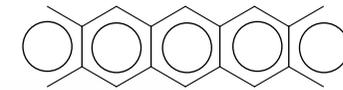
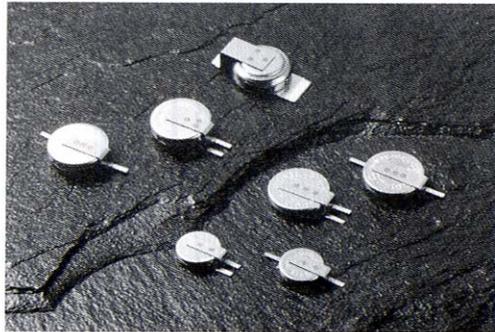


電極から
物理的に
キャリア注入

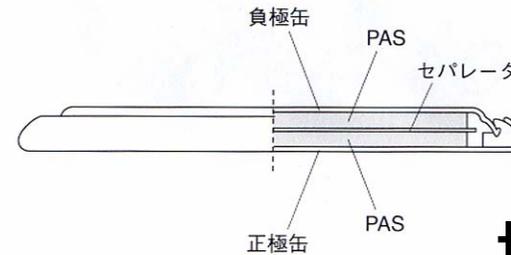
2次電池

導電性分子の応用

1. 2次電池（バックアップ電源）

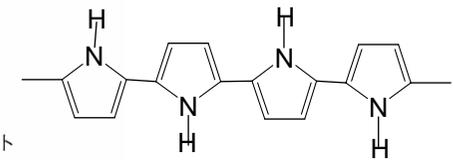
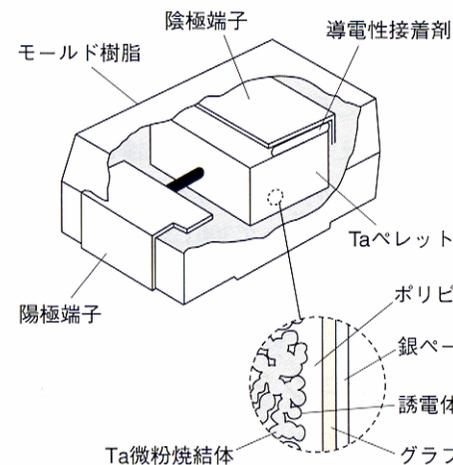
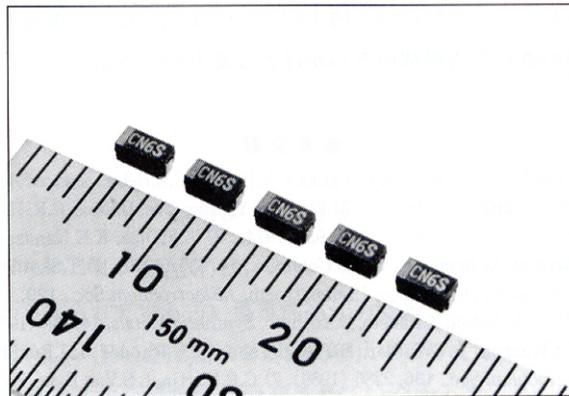


ポリアセン系



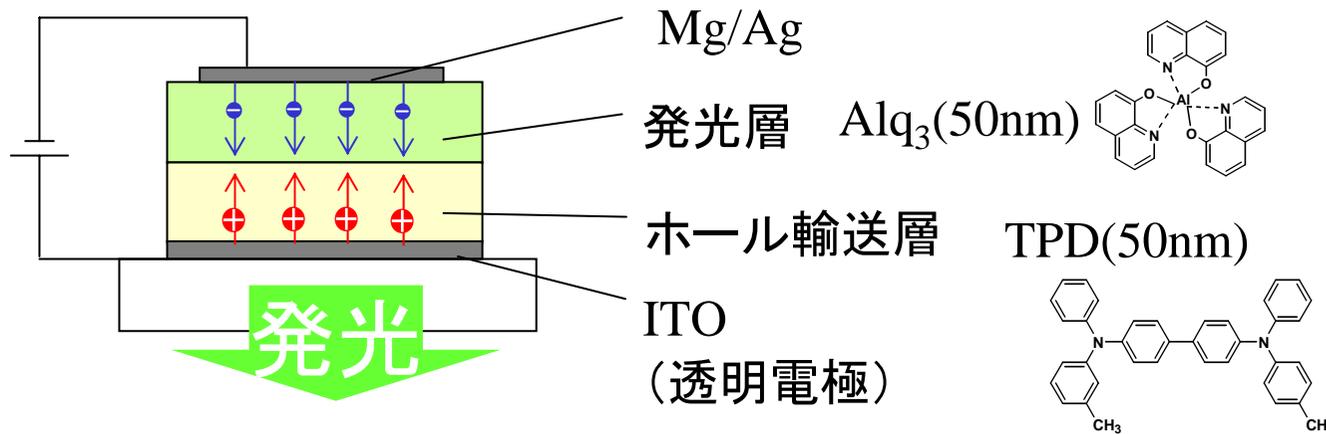
携帯電話

2. 電解コンデンサ



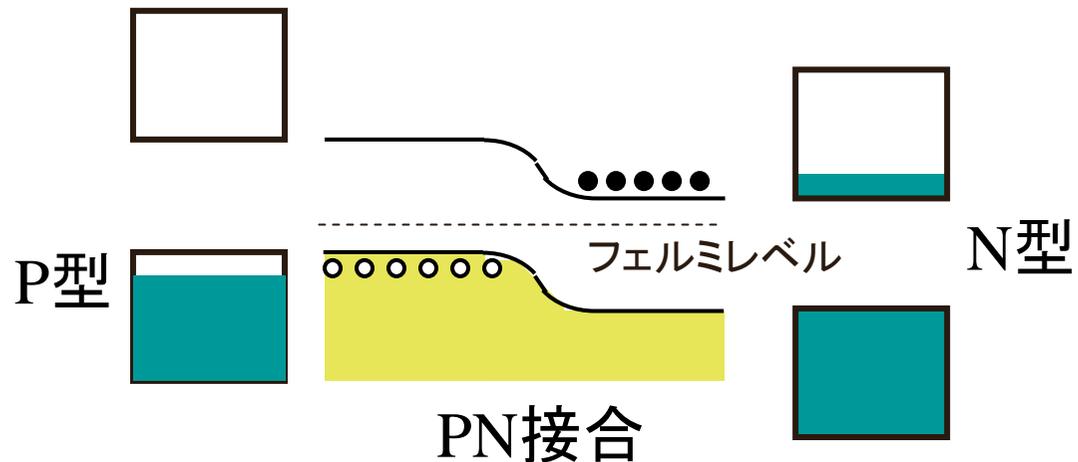
ポリピロール
高周波特性

3. 有機EL

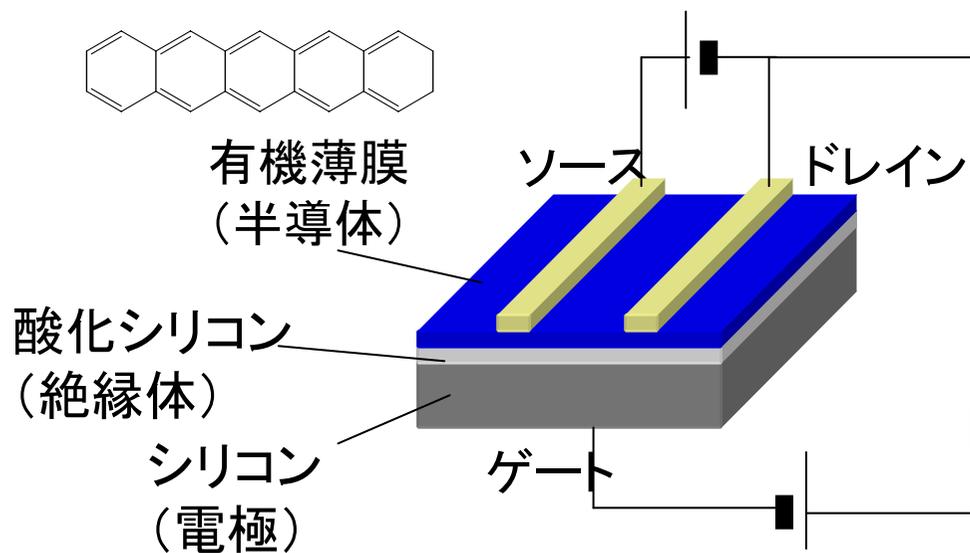


1987年コダック Tang氏

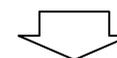
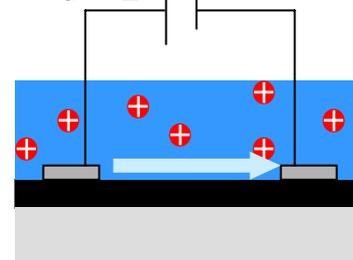
カーオーディオ
携帯電話ディスプレイ
天井一面明かり



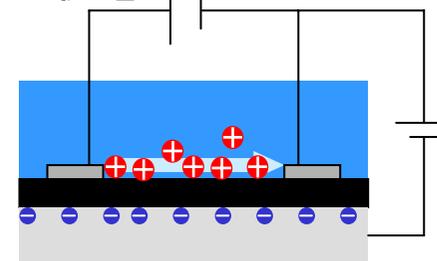
4. 有機トランジスタ



ゲート電圧off状態



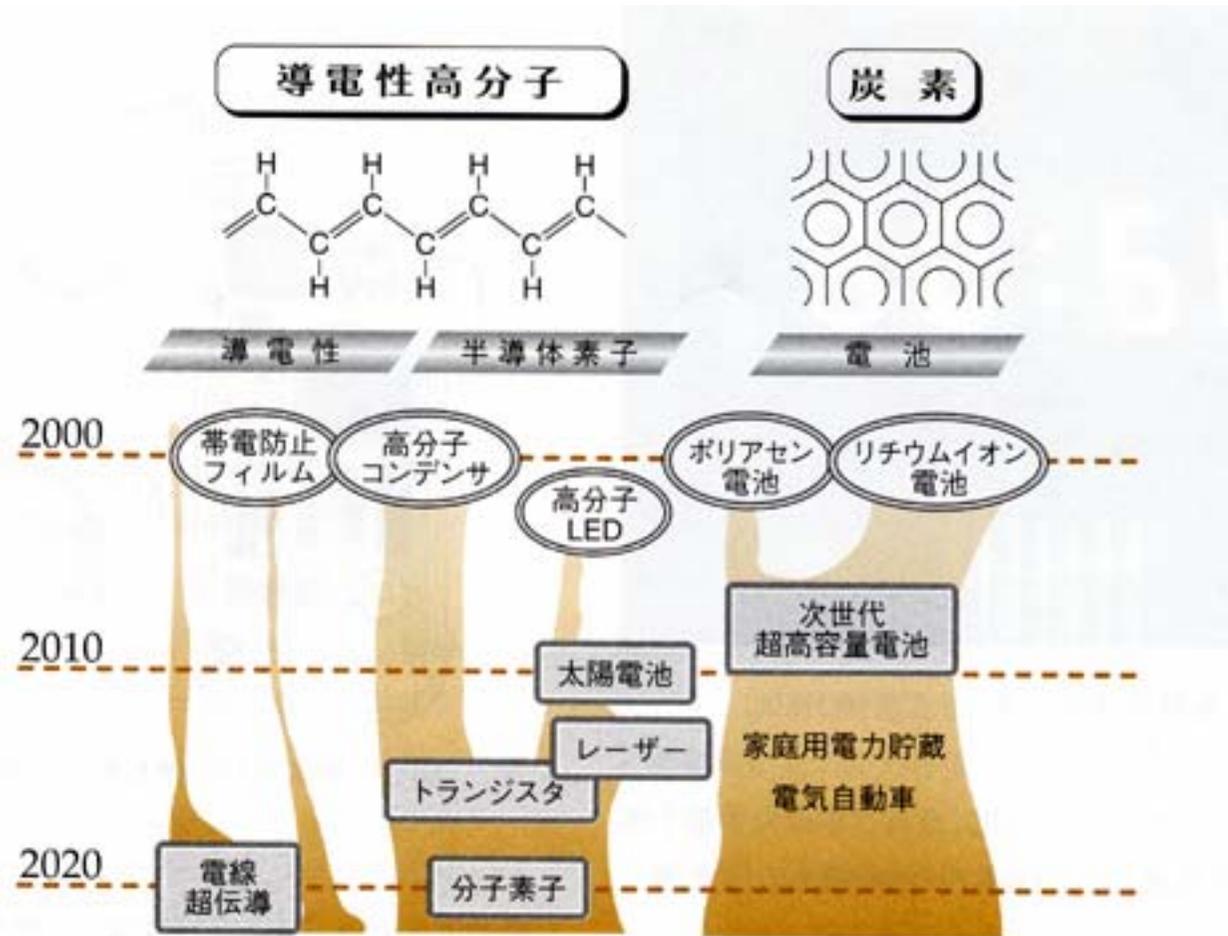
ゲート電圧on状態



柔らかい有機物で、曲げられる
* フレキシブルコンピューター
* 電子ペーパー



今後の応用研究の発展



まとめ

1. 有機半導体から有機超伝導まで

⇒ 化学的にキャリア注入

1D TTF·TCNQ 有機金属

-> 擬1D TMTSF₂PF₆ 有機超伝導

-> 2D κ-ET₂Cu(NCS)₂ 強相関係有機超伝導

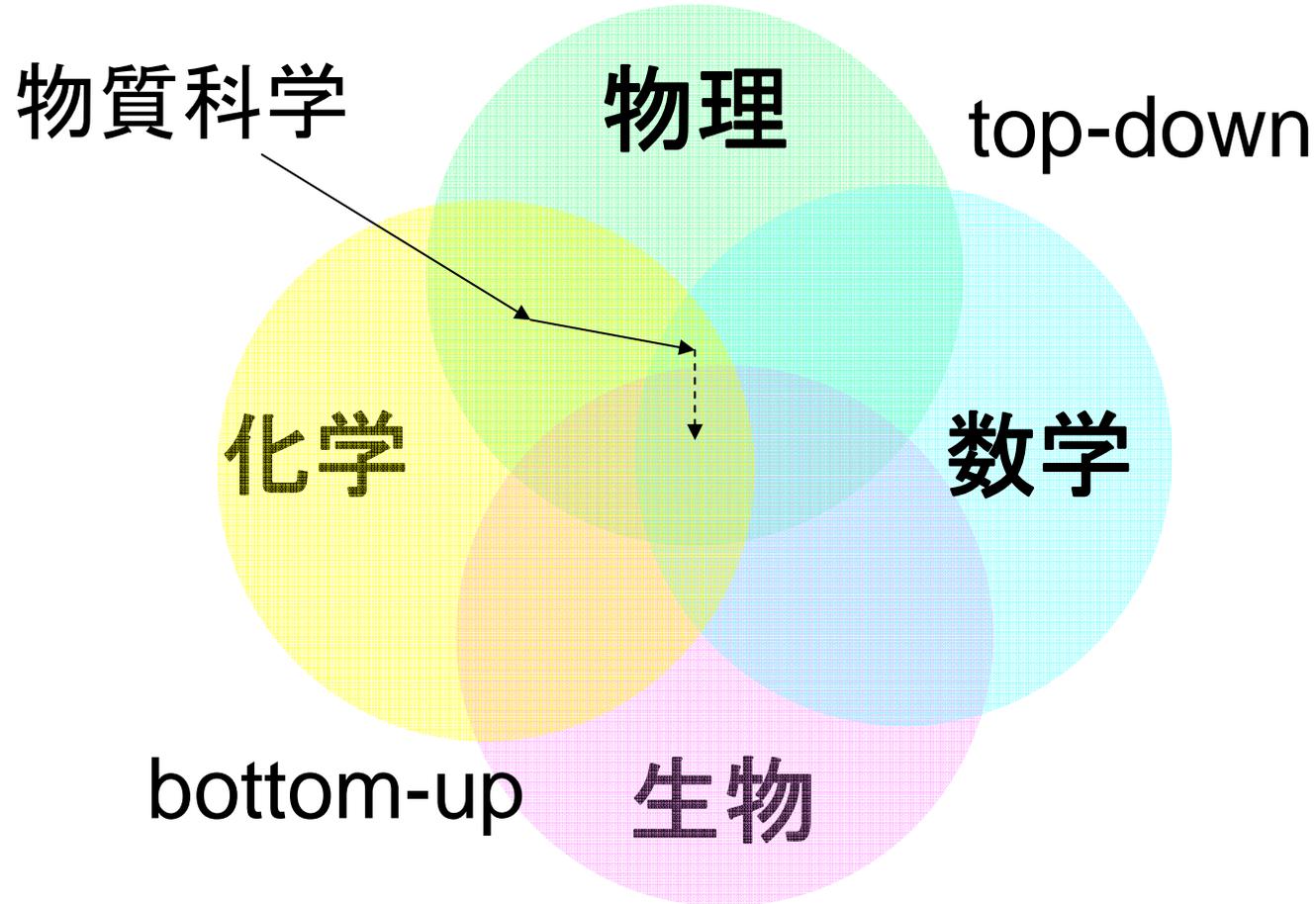
-> 3D A₃C₆₀

2. 有機半導体エレクトロニクス

⇒ 物理的にキャリア注入

有機EL、有機トランジスタ

これからの研究



専門に軸足を置いた境界領域の研究