

# 有机超导体

朱道本

(中国科学院化学研究所)

有机化合物这类分子晶体是否具有超导电性,是多年来一直有所争论的问题.1980年世界上第一个有机超导体  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$  的发现终于揭开了这个谜,引起了科学家们极大的兴趣.

有机超导体的问世与七十年代发展起来的有机导体密切相关.在有机导体中,相同的平面型有机分子沿着某个方向相互平行堆砌成柱,柱中的  $\pi$  电子云强烈交叠,而相邻的柱间只有微弱的相互作用.这样的结构使它们与普通金属导体有着不同的导电性能,主要表现在 (i) 导电的强烈各向异性; (ii) 低温出现 Peierls-Fröhlich 型相变,金属态转化成绝缘体<sup>[1,2]</sup>.因此,有机导体是一维金属电子理论所预言过的,一维导体不稳定性的第一个实际例子.不稳定性的性质取决于分子柱中的电子相互作用,包括直接的库仑作用和以易极化分子的极化为媒介的间接的电子-电子相互作用.由于这种作用的存在,随着电荷密度波(CDW)或自旋密度波的(SDW)形成,一维电子气的基态是不稳定的.因此,如果能够设法抑制 CDW 或 SDW 就有可能出现超导态.正是基于这种考虑,人们从三个方面进行了尝试: (i) 改变有机分子的结构,增加多维性; (ii) 施加静压抑制金属态-绝缘体的相变; (iii) 晶体结构中引入微扰.引人注目的是,1976年 Cooper 等人采用 10 kbar 静压能使  $\text{TMTSF} \cdot \text{TCNQ}$  在 1K 温度下仍维持金属态.1980年 Jerome 等人终于发现,  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$  在 12kbar 静压下在 0.9K 时出现了超导<sup>[3]</sup>.

## 一、 $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$ 的超导电性

大家知道,超导体有二个基本现象:从有

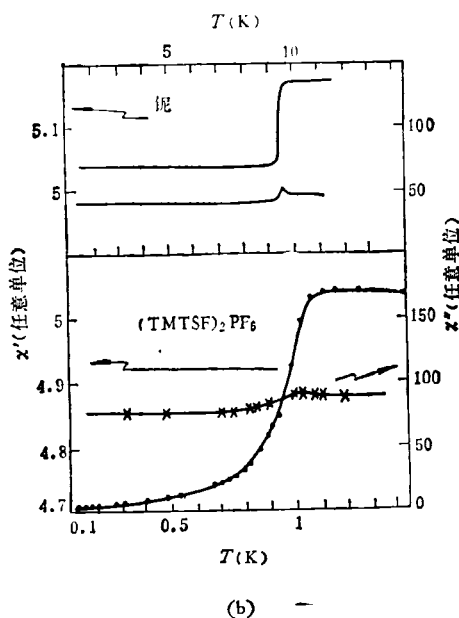
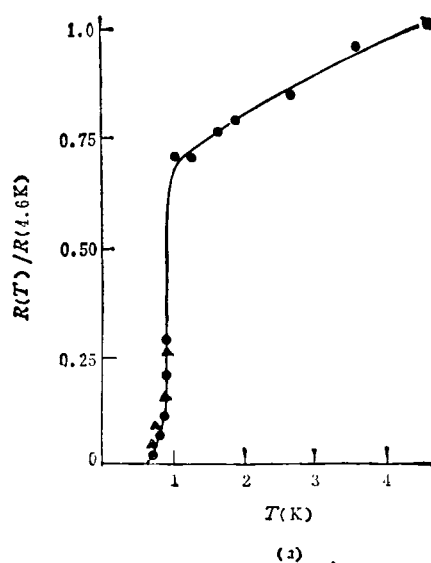


图 1 (a)  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$  在 12kbar 下的零电阻状态;  
(b) 在 12kbar 下,  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$  的交流磁化率和镍的交流磁化率的比较

限电阻状态(正常态)向零电阻状态(超导态)的过渡;外磁场不能穿透超导体内(迈斯纳效应)。此外,在临界温度( $T_c$ )还会出现其它性质如比热、热电动势、霍耳效应和红外吸收等的突变。因此,可以通过在静压下临界温度、临界磁场、临界电流等来表征和确定超导体。图 1(a)是  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$  在 12kbar 下电阻-温度曲线。温度降到 0.9K,电阻突然下降为零<sup>[3]</sup>,同时交流磁化率变成抗磁性[图 1(b)]<sup>[4]</sup>。此外,用超导量子干涉器(SQUID)进行迈斯纳效应的实验,以及热电动势和临界电流的测定,都确定了  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$  的体超导性。用磁化率法测定  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$  超导临界磁场,在垂直于 TMTSF 分子柱方向上略加外场,就出现了磁场穿透现象,下临界磁场  $H_{c1}^{\perp}$  低于地磁场,而外场达到约 300Oe 时,“混合”态结束,对应的  $\chi''$  峰值是上临界磁场,见图 2<sup>[5]</sup>。因此,  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$  是第 II 类超导体。

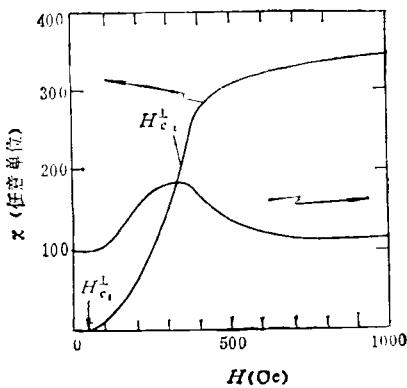


图 2  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$  在 12kbar 下临界磁场的测定 ( $T = 160\text{mK}$ )

$(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$  的超导电性显然是高压抑制了低温相变。在 X 光漫散衍射实验中,相变温度 ( $T_{M-1}$ ) 以上观察不到  $2K_F$  的光散射,与一般电荷密度波引起的相变明显不同,而  $^{77}\text{Se}$  核磁共振的线宽,在温度降到 12K 时加宽,到 11K 时信号就消失,同样氢质子核磁共振的线宽在金属态转向绝缘态的温度 ( $T_{M-1}$ ) 也有明显增加,唯一能解释此现象的是存在局部磁场<sup>[6]</sup>。另外,单晶的磁化率测量也足以证明,在

物理

$T_{M-1}$  以下是典型的反铁磁基态<sup>[7]</sup>。以上实验结果都表明  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$  的低温相变不是属于电荷密度波,而是属于自旋密度波引起的相变<sup>[8]</sup>。

## 二、最近的进展

四年来有机超导体的研究已取得了很快的进展,除  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$  以外,发现了九个有机超导体(见表 1)。前七种属于  $(\text{TMTSF})_2 \cdot X$  分子晶体,后三种属于  $(\text{BEDT-TTF})_x \cdot X_y$  分子晶体。

经 X 射线衍射结构分析,  $(\text{TMTSF})_2 \cdot X$  晶体都属于三斜晶系和空间群  $P\bar{1}$ 。按阴离子的对称性,有八面体对称、四面体对称和无对称性之分。TMTSF 分子沿着  $a$  轴方向,以锯齿形和二单元组形式堆砌成柱,其对阴离子在柱的两侧孔隙中排列。无论柱内或柱间,各分子间的 Se-Se 最小距离都小于范德瓦耳斯半径之和 ( $0.4 \text{ \AA}$ ),并且随着温度降低 ( $298-125\text{K}$ ),Se 原子间距不断减小,柱间减小是柱内减小的二倍<sup>[9]</sup>(表 2)。根据结构上这些特征,就不难理解它们的电导、磁性能与温度的关系,同时为讨论超导的机制提供了一些论据。虽然阴离子对电子输运不会有直接的贡献,但在低温,有序-无序的变化会带来不同的电性能。它们间的关系,已由电导测量,  $^{77}\text{Se}$  和  $^1\text{H}$  的核磁共振在不同降温速率下出现的“Q”态和“R”态的研究,以及 X 射线漫散实验所论证<sup>[9,10]</sup>。图 3 是临界压

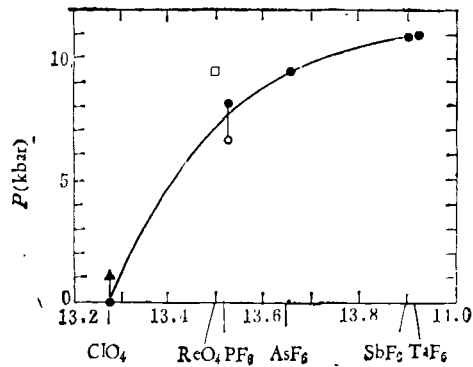


图 3

表 1

$\sigma_{RT}(\Omega\text{cm})^{-1}$	$\sigma_{\max}/\sigma_{RT}$	$T_{M-1}(\text{K})$	$P_c(\text{kbar})$	$T_c(\text{K})$
$(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$ $5 \times 10^2$	130—200	12—15	6.5	1.1 SDW
$(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{AsF}_6$ $5 \times 10^2$	20—50	12—15	10	1.4 SDW
$(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{SbF}_6$ $5 \times 10^2$	20—50	15—17	10	0.4 SDW
$(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{TaF}_6$ $3 \times 10^3$		15	11	1.4 SDW
$(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{ClO}_4$ $7.1 \times 10^2$	1.5			1.0—1.4 SDW, O-D
$(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{ReO}_4$ $3 \times 10^2$	1.5	182	9.5	1.4 O-D
$(\text{BEDT-TTF})_2 \cdot (\text{ReO}_4)_2$ $20-2 \times 10^2$		81	4	2
$\beta^*-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ 30				1.4—1.5
$(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ 2.5				2.5

\* 1985 年 K. Murata 等人报道,在 1.3kbar 压力,临界温度  $T_c$  高达 8K.

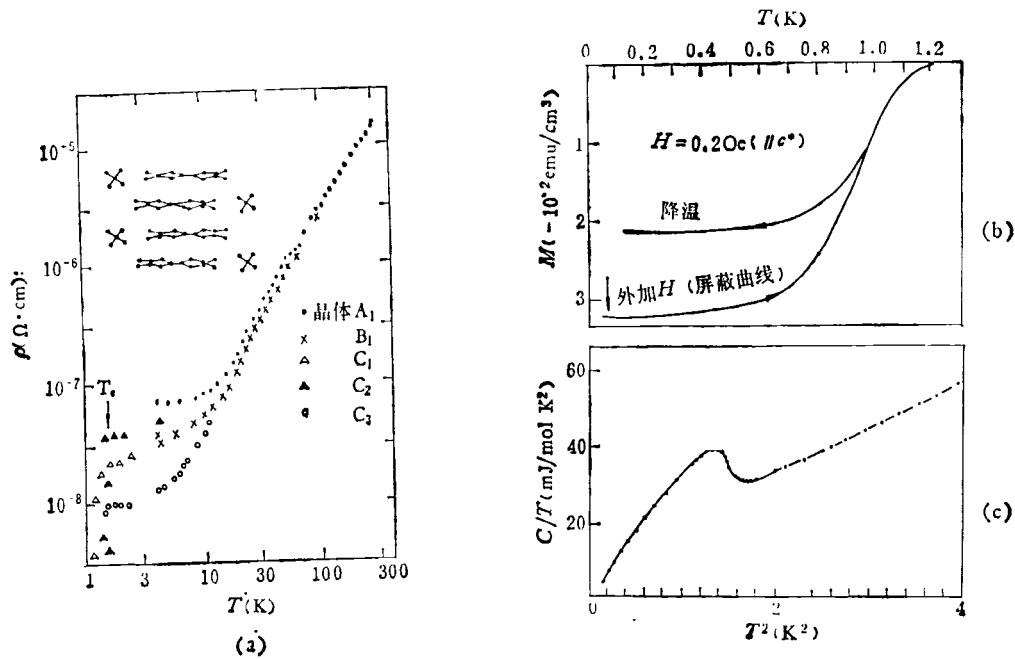


图 4 有机超导体  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  的电阻率与温度的关系,迈斯纳效应和 R 态的克分子比热 (左上方是结构模型示意图)

力  $P_c$  与室温常压下的晶胞参数  $c(\text{\AA})$  的关系<sup>[11]</sup>,这又是从另一角度说明了结构对超导态影响的例子。

八面体对称的阴离子盐  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{X}$  (X 为  $\text{PF}_6$ ,  $\text{AsF}_6$ ,  $\text{SbF}_6$  和  $\text{TaF}_6$ ) 的室温电导率  $\sigma_{RT}$  在  $10^2(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  左右,最大电导率  $\sigma_{\max}$  与

表 2  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{X}$  盐在 298 K 和 125 K 时柱内与柱间 Se 原子的平均间距( $\bar{d}$ )

	298 K		125 K	
	$\bar{d}(\text{\AA})$ 柱内	$\bar{d}(\text{\AA})$ 柱间	$\bar{d}(\text{\AA})$ 柱内	$\bar{d}(\text{\AA})$ 柱间
$(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$	4.005	3.938	3.927	3.799
$(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{AsF}_6$	3.992	3.924	3.938	3.831
$(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{ClO}_4$	3.992	3.866	3.932	3.754

室温电导率之比在 20—200 之间, 在 12—18K 时发生金属-绝缘体相变.  $\text{PF}_6$ ,  $\text{TaF}_6$ ,  $\text{ASF}_6$  和  $\text{TaF}_6$  盐的相变, 已由实验确认属于 SDW. 在超过临界压力  $P_c$  和 1K 附近, SDW 不稳定性受到抑制, 出现超导.  $\text{ClO}_4$  和  $\text{ReO}_4$  盐有较高的室温电导率, 但  $\text{ReO}_4$  盐在 180K 就发生了相变. 实验结果证明, 阴离子无序是造成不稳定的主要原因. 当静压达到 9.5kbar, 温度降到 1.4K 时, 可观察到超导性.  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{ClO}_4$  的室温电导率为  $7.2 \times 10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , 其温度依赖关系见图 4. 温度高于 25—15K 时, 电阻率  $\rho$  与  $T^2$  成正比, 而温度处于  $1.5\text{K} < T \leq T_c(25-15\text{K})$  范围时,  $\rho(T) = \rho_0(1 + \alpha T)$ ,  $\rho_0 = 0.7 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,  $\alpha = 1\text{K}^{-1}$ , 温度降到 1.4K 时, 出现超导<sup>[42]</sup>. 图 4 是电阻测量, 交流磁场和比热实验所观察到的超导电性, 它是最早发现的在常压下有超导性的有机分子晶体.  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{FSO}_3$  盐的阴离子是非对称性的, 并有一定偶极矩. 根据常压微波的电导测定, 发现 86—90K 时有相变. 在施加 5kbar 静压时, 在 250—80K 温区内呈现金属性, 但低于 80K 时, 出现异常现象, 即电阻随温度下降而增加, 在 17K 时达到最大值, 然后再重新缓慢降低, 直至向超导态的转变<sup>[43]</sup>. 然而, 热电动势测定表明, 材料一直处于金属态, 在进入超导态时, 热电动势趋向于零. 造成以上不同结论的原因还待进一步研究. 当压力大于 5kbar 时, 它的临界温度  $T_c > 2\text{K}$ , 是目前  $T_c$  较高的有机超导体. 有人认为这是由于阴离子的偶极矩增强了电声子的相互作用, 但目前还没有更多的实验根据.  $(\text{BEDT-TTF})_n \cdot X_m$  是含硫的有机超导体, 对压抑相变的条件不太苛刻.  $(\text{BEDT-TTF})_4 \cdot (\text{ReO}_4)_2$  在 4kbar 和 2K 时就出现超导<sup>[44]</sup>, 而  $(\text{BEDT-TTF})_2 \cdot \text{I}_3$  和  $(\text{BEDT-TTF})_3(\text{I}_3)_2$  在常压下出现超导, 临界温度分别为  $T_c = 1.4 \sim 1.5\text{K}$  和  $T_c = 2.5\text{K}$ <sup>[45]</sup>.

四年来, 科学家对有机超导体采用不同实验方法做了许多工作, 归纳起来有三个方面: (i) 超导电性的表征. (ii) 经验规律和某些超导态特性. 压力、磁场的依赖关系, 缺陷和阴离

子序的效应, 各向异性等问题. (iii) 微观物理图象的实验, 包括能隙, 隧道效应, SDW 态与超导共存等问题. 总之, 有机超导体虽已取得了较大发展, 但毕竟刚开始, 有许多问题还待研究, 关于一维超导涨落争论就是突出的例子. 下面就此争论略加介绍, 其它方面就不再赘述了.

### 三、关于一维超导涨落的争议

Jerome 等人认为  $(\text{TMTSF})_2 \cdot X$  的  $T_c$  是三维超导的临界温度  $T_c^{3d}$ , 而远高于  $T_c^{3d}$  的温区, 还存在一维超导涨落现象<sup>[5,16]</sup>, 经计算,  $\text{PF}_6$  盐的  $T_c^{1d}$  近于 40K, 而  $\text{ClO}_4$  盐的  $T_c^{1d} \sim 60\text{K}$ , 因此, 虽然迄今发现的有机超导体的临界温度很低, 但在比已发现的无机超导体的临界温度以上, 就可能有瞬时一维超导性存在. 他们认为这种瞬时超导性的征兆, 充分反映在  $(\text{TMTSF})_2 \cdot X$  盐在高于  $T_c^{3d}$  温区内的电导性能上: (i) 40K 以下, 沿堆砌方向的电导率超过  $10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ; 4.2K 时, 高达  $10^5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , 为其它有机导体的 10 倍, 载流子密度  $10^{22}/\text{cm}^3$ ;

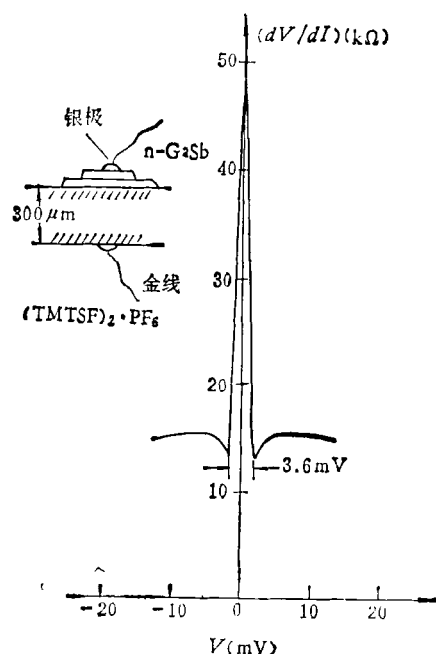


图5  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$  在  $T = 0.0\text{K}$  和  $P = 11 \text{ kbar}$  时的  $dV/dI$  特性

1.3K 时,迁移率为  $2 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{vs}$ , 平均自由程高达 700 分子间距。(ii) 温度降到 50K 以下, 垂直于分子堆砌方向的电导率增加, 约为平行方向的三倍。(iii) 30K 以下, 在垂直于堆砌方向  $c^*$  上施加外磁场, 则沿堆砌方向的电导率受到很大影响, 但垂直于堆砌方向的另一方向  $b^*$  上加磁场, 则磁阻很小, 如平行方向上有外磁场, 几乎没有磁阻。通过隧道效应实验, 测得  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{PF}_6$  的一维超导能隙  $2\Delta = 3.6 \text{meV}$  或  $\sim 41.8 \text{K}$  (见图 5), 远高于目前的  $T_c$  值。  $\text{ClO}_4$  盐在常压下  $2\Delta = 5.5 \text{meV}$ , 约为  $63.8 \text{K}$ <sup>[16]</sup>。此外, 隧道电流-电压特性以及零偏压隧道电流对外部微波辐射敏感的实验, 也被认为是超导涨落效应的证据。但是, 有一些物理学家认为以上结论是不合理的, 因为根据临界磁场的  $H_{c2}$  的实验结果, 这二种盐的  $2\Delta \sim 3.5 \text{K}$ 。另外,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  和  $^{77}\text{Se}$  的核磁共振在 12-120K 范围内弛豫时间的测定<sup>[17]</sup>, 以及临界磁场各向异性等实验都证明, 在低温,  $(\text{TMTSF})_2 \cdot \text{X}$  并不是一维金属, 因此十分难以理解会有这么大的一维超导涨落现象。同时, 热电动势各向异性实验中也存在许多不能理解的问题。他们指出,  $2\Delta \sim 40 \text{K}$ , 不是超导的能隙, 可能是 SDW 的能隙<sup>[18]</sup>。从理论上讲, 当压力近于  $P_c$  时, SDW 态和超导共存是可能的, 但至今仍无直接实验的论据, 此问题还待今后的研究去解决。

四年来有机超导体的研究已经得到很好的进展, 虽然目前所发现的有机超导体的临界温度很低, 但回顾一下从绝缘体到有机导体到有

机超导体发展的整个历史, 无疑仍然给人以充分的推动力去探索新的高温有机超导体。我们对有机分子晶体电子性质的认识还在初创阶段, 无论从理论到实验, 在今后的研究中肯定会有进一步的发展。

本文承钱人元先生指导, 谨此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 钱人元, 化学通报, No.6 (1976), 33.
- [2] 朱道本, 物理, 11-7(1982), 415.
- [3] D. Jerome et al., *J. Phys. (Paris) Lett.*, 41(1980), L95.
- [4] M. Ribault, *J. Phys. (Paris) Lett.*, 41 (1980), L397.
- [5] D. Jerome, *Chem. Scrip.*, 17(1981), 13.
- [6] A. Andrieux et al., *J. Phys. (Paris) Lett.*, 42 (1981), L87.
- [7] K. Mortensen, *Phys. Rev. B*, 25(1982), 3319.
- [8] J. Friedel et al., *Contemp. Phys.*, 23(1982), 583.
- [9] M. A. Beno et al., *Solid State Commun.*, 44-8 (1982), 1195.
- [10] S. Tomic et al., Colloque International du CNRS sur la Physique et la Chimie des Metaux Synthetiques et organiques, France, December, (1982).
- [11] S. S. P. Parkin et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 79 (1982), 249.
- [12] K. Bechgard et al., *ibid.*, (1982), 271.
- [13] R. C. Lacroix et al., *Phys. Rev. B*, 27(1983), 1947.
- [14] S. S. P. Parkin et al., *Journal de Physique C*, 3 (1983), 791.
- [15] E. B. Yagbskii et al. International Conference on the Physics and Chemistry of Low-Dimensional Synthetic Metals, Italy, June, (1984).
- [16] D. Jerome, *J. Mag. Mag. Mat.*, 31-34 (1983), 20.
- [17] L. J. Azeved et al., see refer. [10].
- [18] P. M. Chaikin, see refer. [10].

### 敬 告 读 者

本期中有关《集成电路中的物理问题》专题的文章, 有史常忻写的《MOS 物理基础》和顾柏春写的《光

电子与俄歇电子在 X 射线光刻中的影响》二文。