



中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

有机导体和超导体

徐航勋

Email: hxu@ustc.edu.cn Website: <http://staff.ustc.edu.cn/~hxu>

中国科学院软物质化学重点实验室
中国科学技术大学高分子科学与工程系

超导体的基本概念

自1911年荷兰物理学家海克·卡曼林·昂尼斯首次发现汞在4.2K(-268.8°C)下出现超导性能后，科学家们一直在致力于探索高临界温度的超导材料；但在发现物质具有超导性以后的最初20多年时间里，由于科学家们始终把目光锁定在金属材料中，以致一直没有找到临界温度能超过最初发现的超导体

直到1930年，科学家发现一种化合物——氧化铝在15K的温度下能产生超导性后，豁然开悟：**原来化合物的起始转变温度要高于所有元素**。在此后50多年的时间里，一系列具有超导性的化合物被陆续发现，一些金属及合金的超导性能也相继被发现

超导体的基本概念

由于绝大多数的**有机化合物都是绝缘体**，所以长期以来，在人们的观念中不会把超导性和有机固体联系起来。事实上，自1972年第一个具有金属电导性的有机晶体问世后，科学家又进入了**对有机导体的研究阶段**。在1979年，巴黎大学和哥本哈根大学的两位科学家合作发现了第一个有机超导体，转变温度为0.9K，它是**电荷转移盐类的有机单晶**。这个发现结束了人们关于有机超导体是否存在的疑虑，大大促进了有机超导体研究工作的发展。

超导体的基本概念

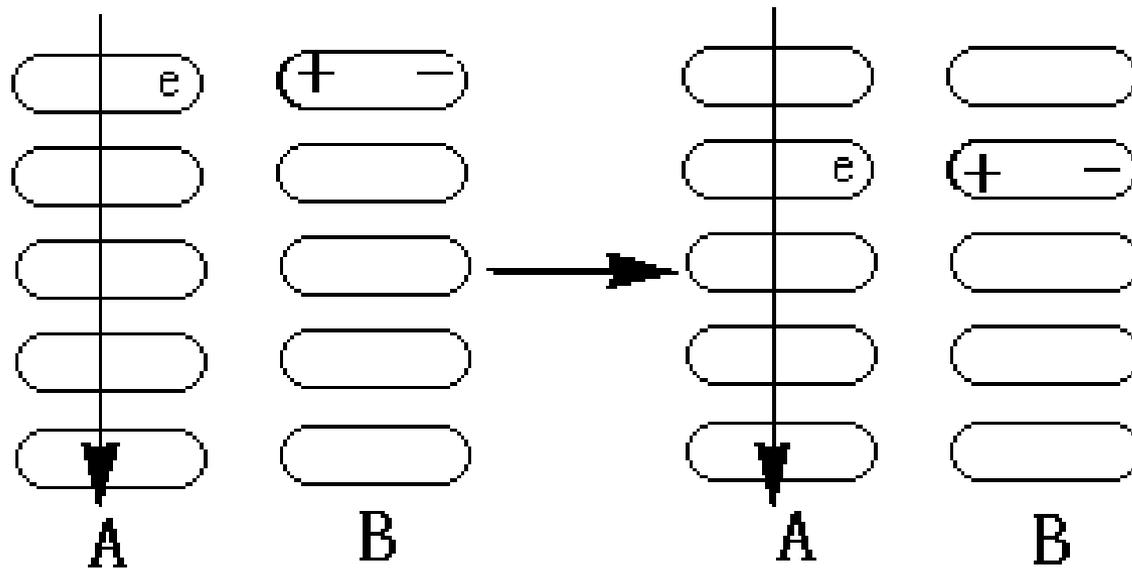
BCS理论在处理金属低温超导现象中取得了极大的成功，BCS理论的核心是交换声子使电子间出现相互吸引，形成Cooper对，而呈现超导现象。BCS理论的 T_c 公式： $K_B T_c = (2\gamma h W_D / \pi) \exp(-1/\lambda)$

λ 是无量纲的电声相互作用系数， W_D 是体系的德拜频率， $\gamma \approx 1.78107$ ，Euler常数

由于库柏对的引力并不很大，因此，当温度较高时，库柏对被热运动所打乱而不能成对。同时，离子在晶格上强烈地不规则振动，使形成库柏对的作用大大减弱。而当温度足够低时，库柏对在能量上比单个电子运动要稳定，因此，体系中仅有库柏对的运动，库柏对电子与周围其他电子实际上没有能量的交换，因此也就没有电阻，即达到了超导。

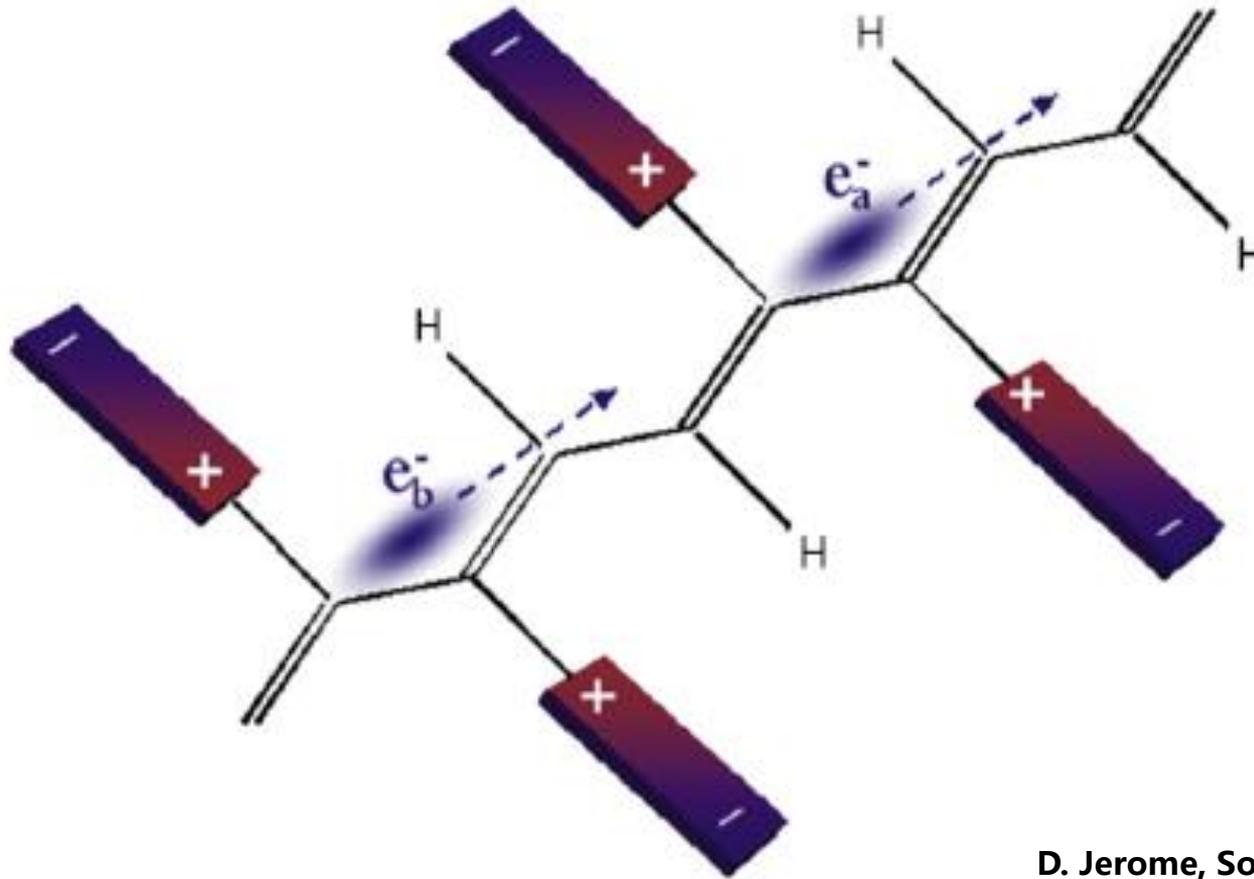
超导体的基本概念

受BCS理论启发, 1964年, Little应用屏蔽、极化以及激子的概念提出了适用于有机超导电性的“激子模型(exciton model)”



预言有机超导体的转变温度可提高到**1000K**，世界上的科学家在为之不懈地努力

超导体的基本概念



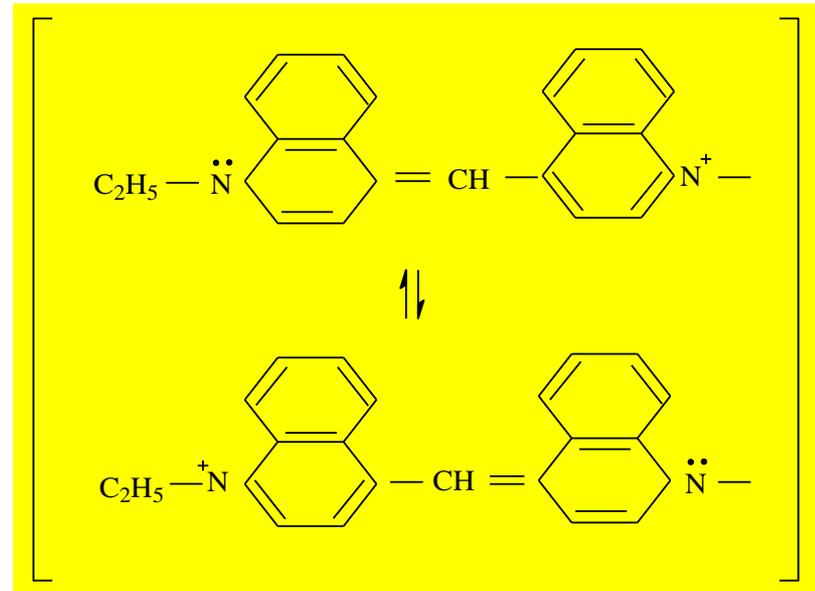
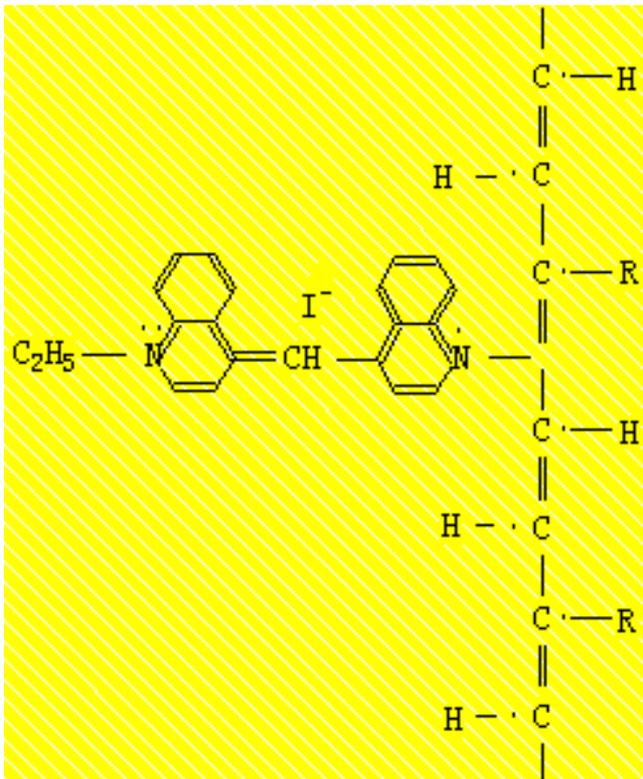
D. Jerome, Solid State Sci. 2008

Fig. 2. Schematic picture of Little's suggestion. Charge carriers a and b moving along a conducting spine are bound *via* a virtual electronic excitation of polarizable side groups.

超导体的基本概念

作为例子，Little提出了一个超导聚合物的具体结构。这种聚合物的主链为长的共轭双链体系，侧基为电子能在两个氮原子间移动而“摇晃”的菁类色素基团。侧基上由于电子的“摇晃”而引起的正电性，能与主链上的 π 电子发生库仑力作用而导致库柏对的形成，从而使聚合物成为超导体。

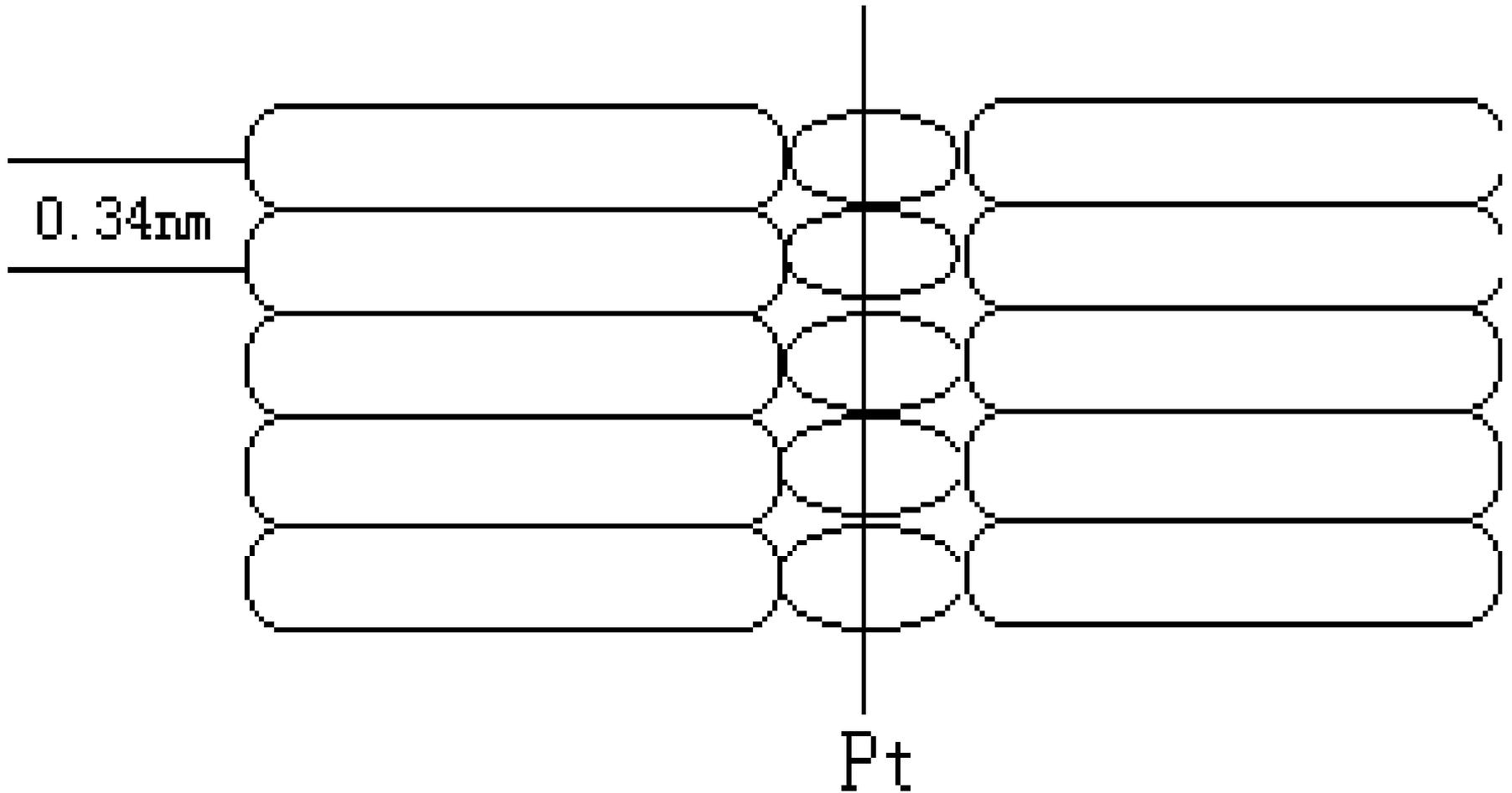
Little利用公式对该聚合物的 T_c 进行了估算，可得出 T_c 约为2200K。



超导体的基本概念

鉴于激子模型的有机超导体未被发现和对激子模型的批评意见, Little 提出了一个修改的激子模型。他认为原模型中电子与激子之间的相互作用不够强。为了增强这种相互作用, 他设计了一种新的化合物, 即 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。在这种体系中, 导电子沿过渡金属链在 $d_z^2 - p_z$ 轨道中运动, 与之相互垂直的是 $d_{xy} - d_{yz}$ 轨道与有机分子配体的轨道成键, 将诱导出很强的耦合

超导体的基本概念



超导体的基本概念

现实的问题是，尽管化学家采取了多种办法企图按Little模型合成高温超导聚合物，但至今为止尚未检测出超导性。

近年来，不少科学家提出了许多其他超导聚合物的模型，各有所长，但也有不少缺陷。因此，在超导聚合物的研究中，还有许多艰巨的工作要作

美国朗讯科技公司贝尔实验室的科学家发现一种有机聚合物在低温下表现出超导特性，这是人们首次发现有机聚合物能够成为超导材料。

科学家报告说，他们利用有机聚合物**聚3-己基噻吩 (P₃HT)** 的溶液，制造出结构有规则的P₃HT薄膜，并用场效应晶体管往薄膜中注入电荷。结果发现，在温度降到 2.35 K (- 270.65 °C) 时，薄膜表现出了超导特性。

有机超导体的基本概念

迄今为止，**有机超导体**的数量已经达到40多个；主要有三类：

- ◆ 电荷转移复合物
- ◆ C_{60} 掺杂
- ◆ 氧化聚丙烯

有机超导体的基本概念

1979年，第一个有机超导体(TMTSF)₂PF₆ (TMTSF是四甲基四硒富瓦烯)被发现，成为了有机导体研究历史上一个重要的里程碑

(TMTSF)₂PF₆结构中，TMTSF形成一维π电子通道，每两个TMTSF分子向PF₆部分转移1个电子后产生空穴，从而导电，并且在低温时成为了超导体

有机超导体的基本概念

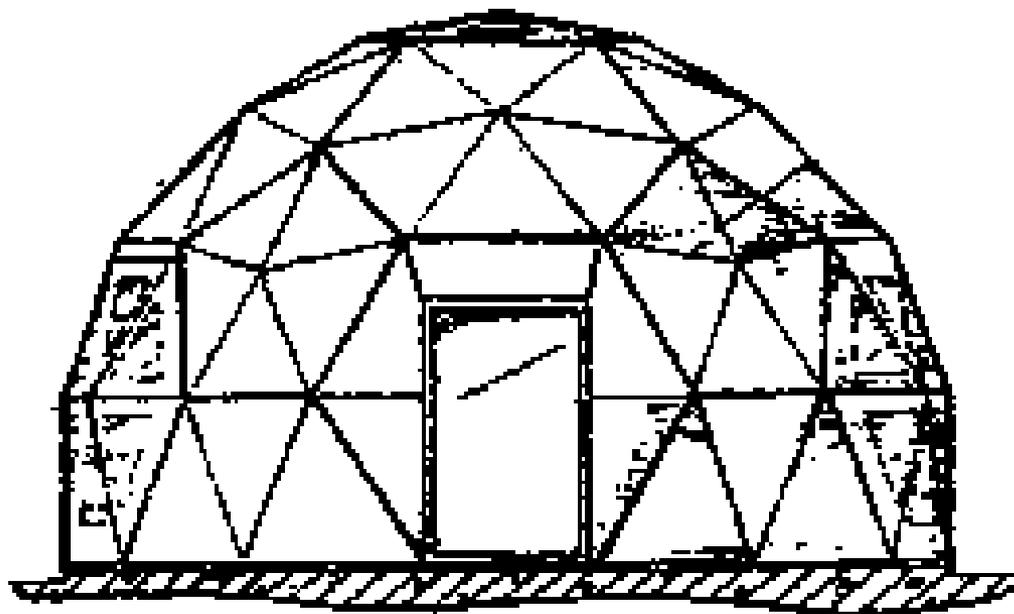
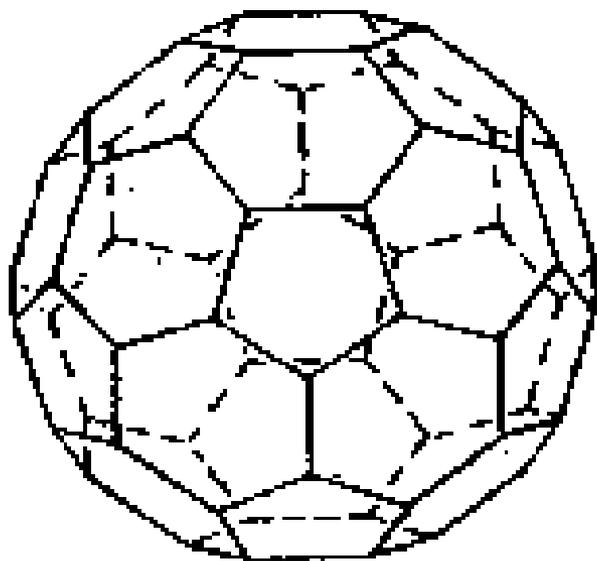
电荷转移复合物

已发现的40多种有机超导体中，大部分属于由电荷给体(D)和电荷受体(A)结合而成的电荷转移复合物(Charge Transfer Complex,简称为: CTC), 而且大多是准二维或三维结构

$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$	第一个	$T_c = 1.4\text{K}$
$(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$		$T_c = 8.0\text{K}$
$(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{SCN})_2$		$T_c = 10.4\text{K}$
$(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$		$T_c = 11.5\text{K}$
$(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$		$T_c = 12.5\text{K}$

有机超导体的基本概念

C₆₀掺杂



有机超导体的基本概念

C₆₀:中国科学家把它译为“球烯”、“足球烯”、“富氏球”、“巴基球”,是不导电的绝缘体,C₆₀的最低能级π轨道,易接受6个电子,掺入碱金属后,C₆₀从碱金属得到电子形成电荷转移复合物盐;美国贝尔实验室报道由C₆₀掺铷实现超导,转变温度28K,由C₆₀经铯、铷掺杂后,其超导转变温度为33K

与前面提到的有机超导体不同,C₆₀类超导体属于三维结构,是一种很有前途的有机超导体

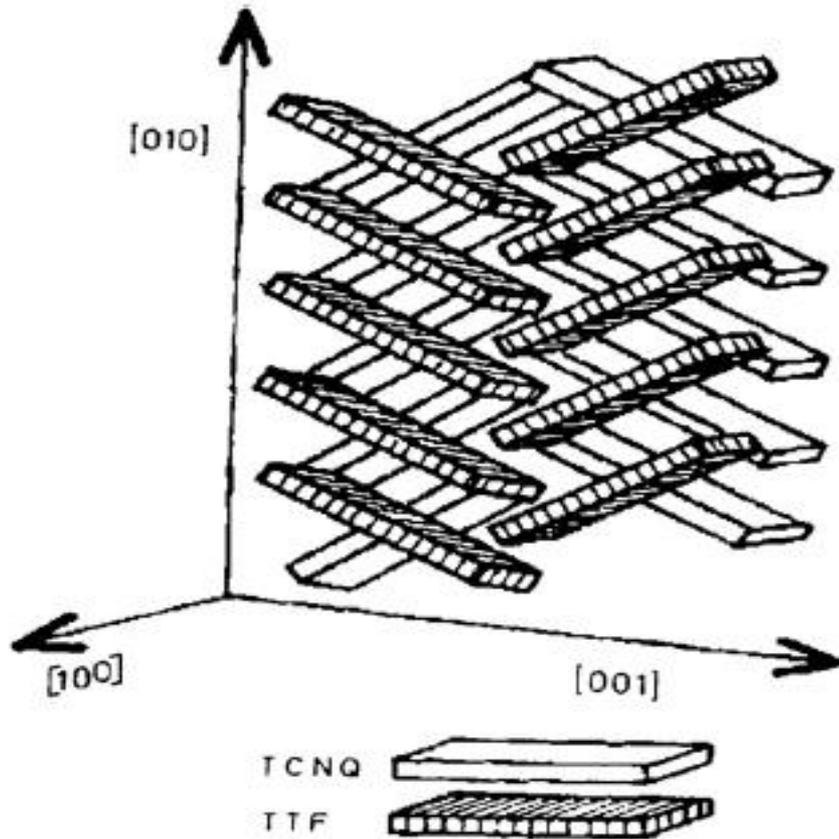
有机超导体的基本概念

氧化聚丙烯

1993年俄罗斯科学家Grigorov等在经过氧化的聚丙烯体系中发现从室温(293K)到700K都呈超导性的有机超导体，这是迄今为止报道的唯一在室温下具有超导性的有机化合物

有机导体的基本概念

First organic conductors: TTF-TCNQ (四硫富瓦稀-四氰基对二次甲基苯醌)



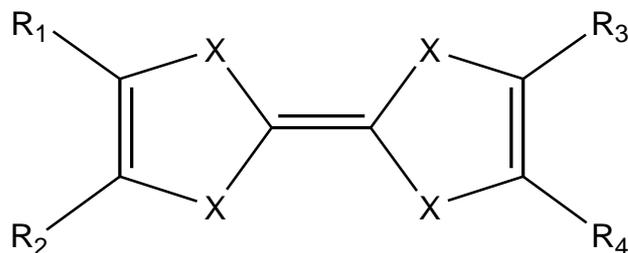
四硫酸盐分子 (TTF) 的发现触发了第一个稳定有机金属, 电荷转移化合物 TTF--TCNQ的合成。这个化合物是由两种平行的两列平面分子交替排列而成。

最早被发现的一维分子导体, TTF-TCNQ的结构中, π 给体分子TTF和 π 受体分子TCNQ分别各自重叠形成堆积柱状结构, 从而产生了一维 π 电子通道。每个TTF向TCNQ的电荷转移电子, 这样就使得TTF分子的最高占据轨道产生空穴, 而TCNQ分子的最低空轨道产生导电电子, 从而使得整个分子晶体具有了金属的导电特性

Fig. 3. An artist view of the TTF-TCNQ stacked structure according to Ref. [23].

常见的有机电子给体和受体

电子给体 (Donor) :



X=S: TTF

DETF

TMTTF

TETTF

TPTTF

HMTTF

DBTTF

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$

$R_1 = R_2 = H, R_3 = R_4 = C_2H_5$

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$

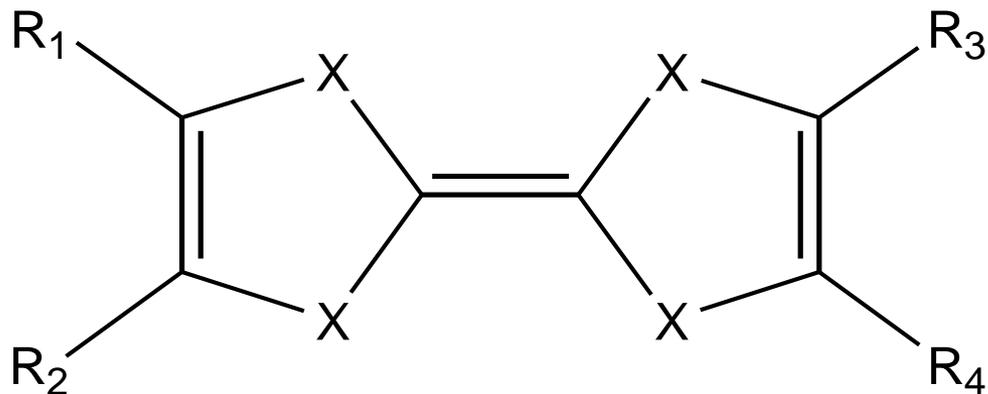
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_2H_5$

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_3H_7$

$R_1 - R_2 = R_3 - R_4 = (-CH_2-)_3$

$R_1 - R_2 = R_3 - R_4 = (CH=CH)_2$

常见的有机电子给体和受体



X=Se: TSeF

TMTSeF

HMTSeF

DEDMTSeF

X=Te: TTeF

HMTTeF

$R_1=R_2=R_3=R_4=H$

$R_1=R_2=R_3=R_4=CH_3$

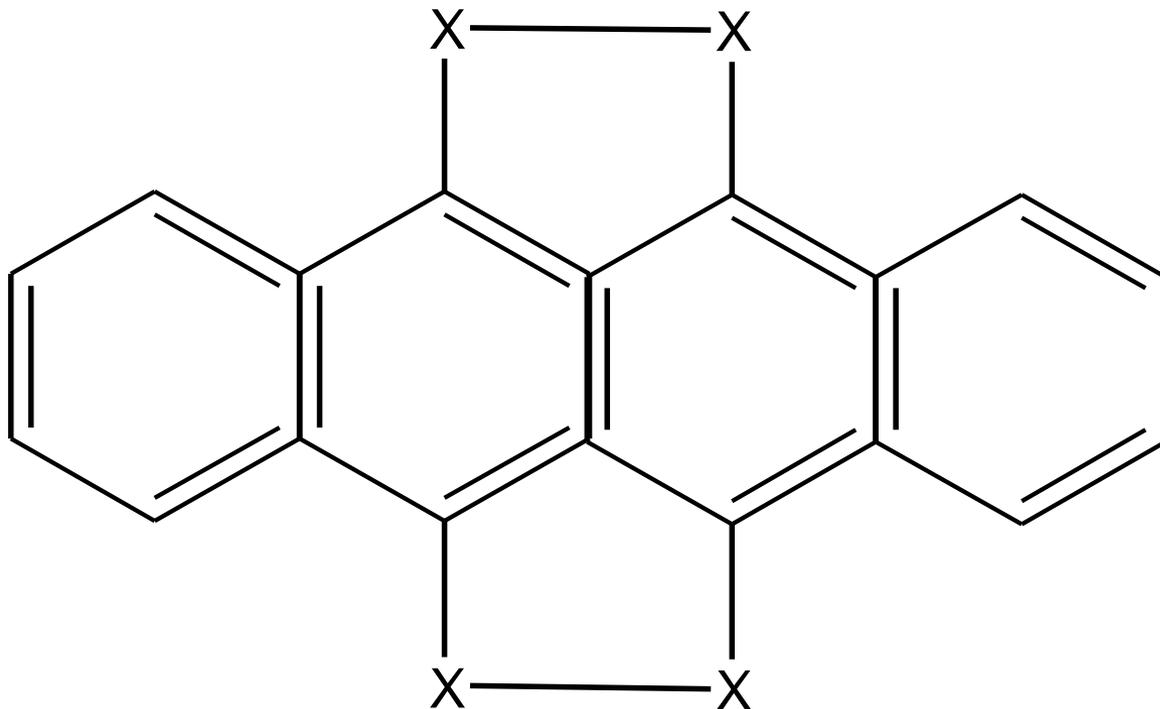
$R_1-R_2=R_3-R_4=(-CH_2-)_3$

$R_1=R_2=CH_3, R_3=R_4=C_2H_5$

$R_1=R_2=R_3=R_4=H$

$R_1=R_2=R_3=R_4=(-CH_2-)_3$

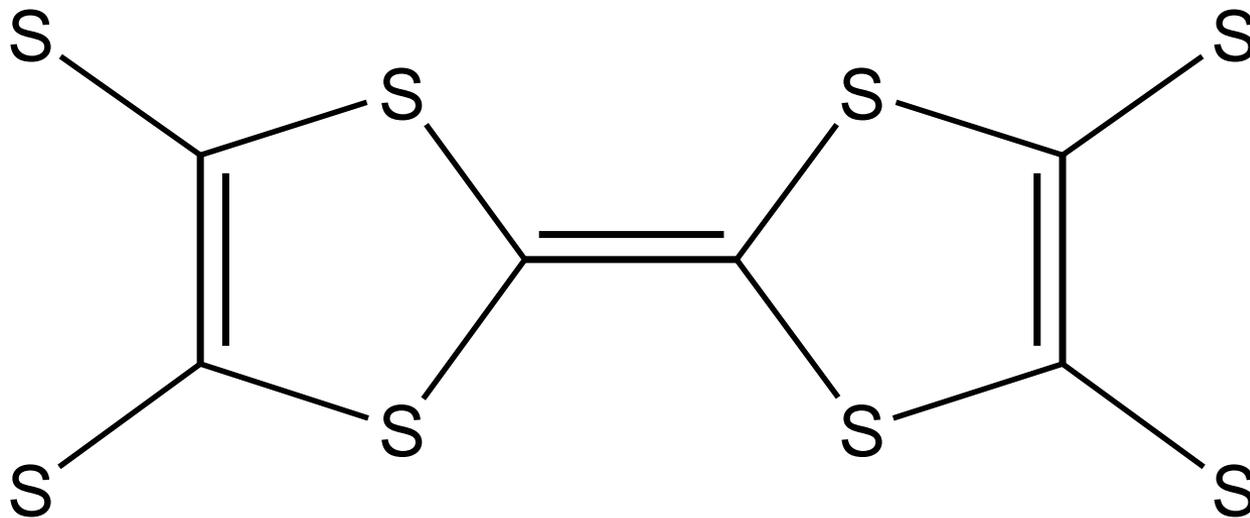
常见的有机电子给体和受体



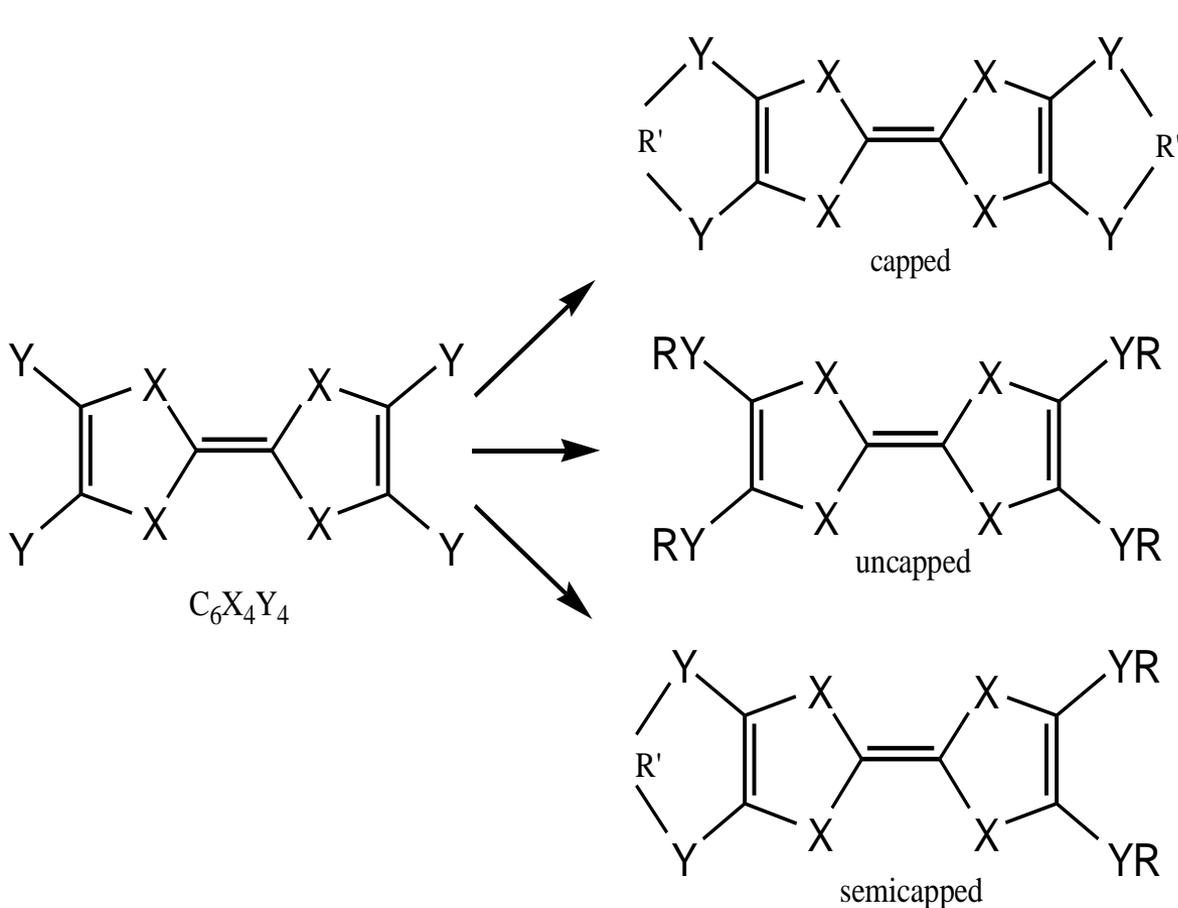
X=S: TTT

X=Se: TSeT

常见的有机电子给体和受体



常见的有机电子给体和受体



BEDT-TTF: X, Y=S, R'=(CH₂)_n, n=2

X, Y=S, R'=-CH=CH-

X=S, Y=Se, R'=(CH₂)₂

TTC_n-TTF: X=S, R=C_nH_{2n+1}, Y=S

TTC₁₀-TTF: n=10

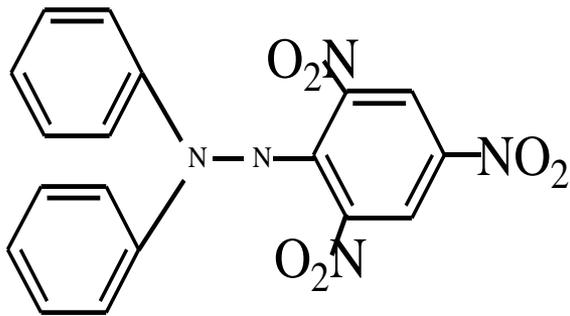
TSeC_n-TTF: Y=Se

TTeC_n-TTF: Y=Te

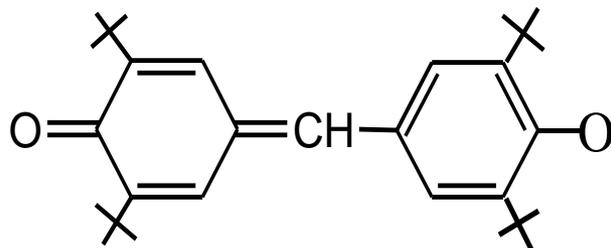
TTeC₁-TTF: Y=Te, n=1

常见的有机电子给体和受体

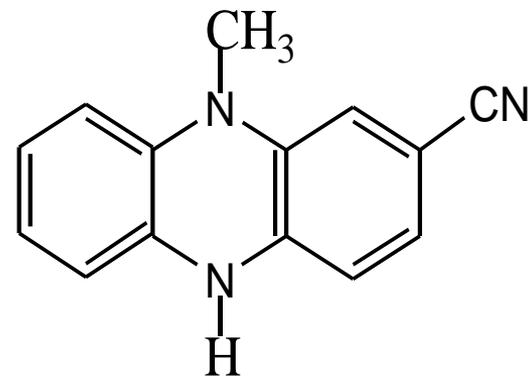
中性自由基 (Neutral Radical)



DPPN



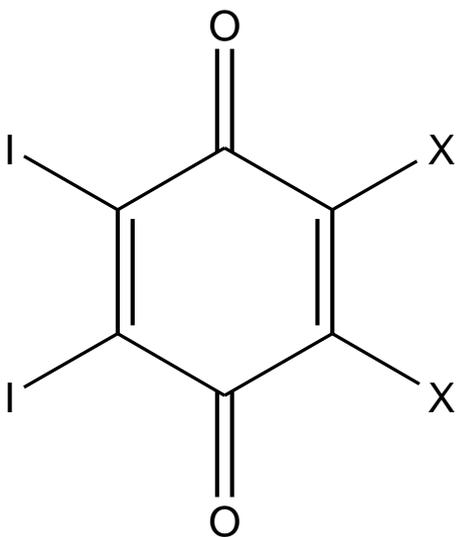
Galvinoxyl



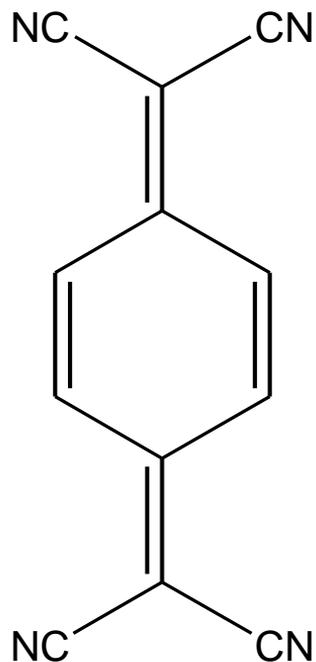
N-甲基-2-氰基吩嗪

常见的有机电子给体和受体

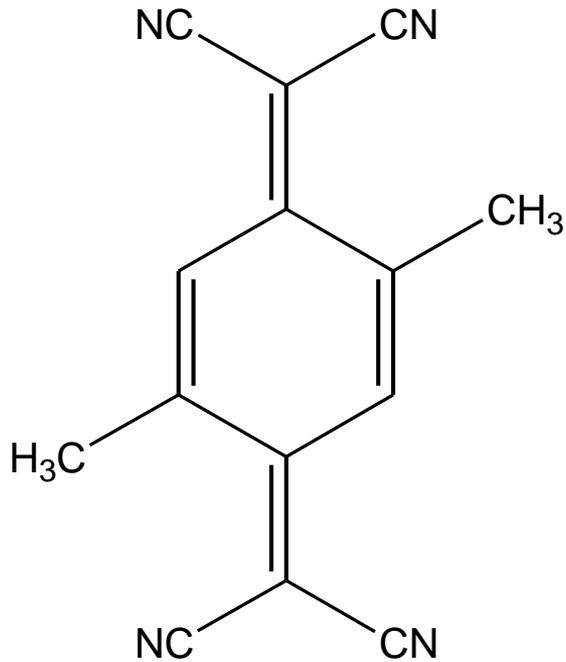
电子受体 (Acceptor) :



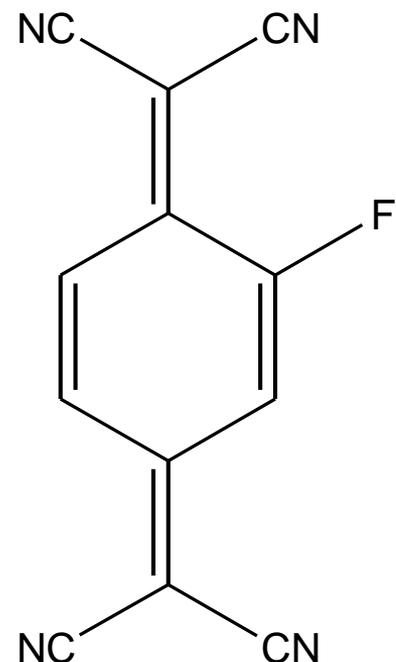
X=Cl:p-Chloranil
X=I :p-Iodanil



TCNQ

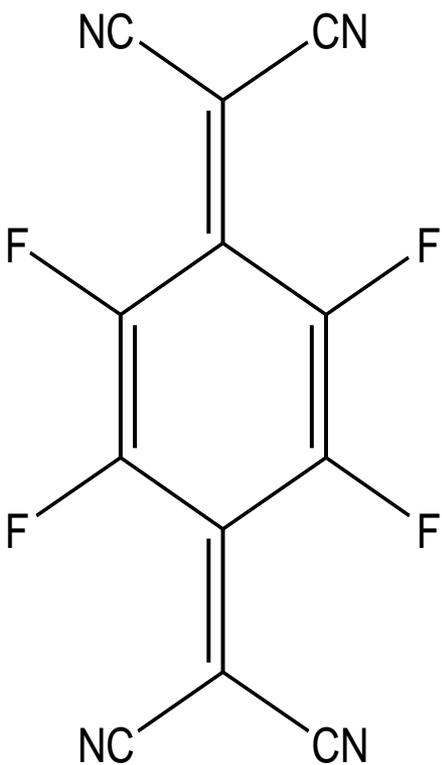


DMTCNQ

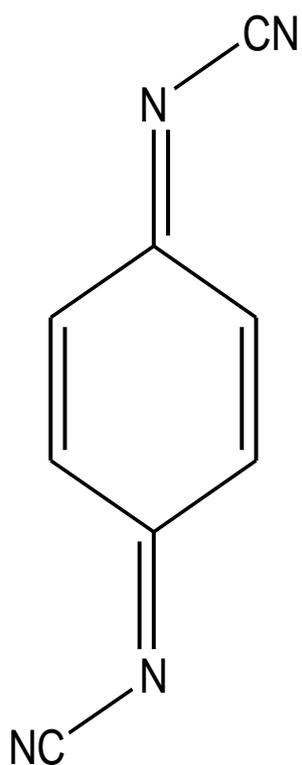


FTCNQ

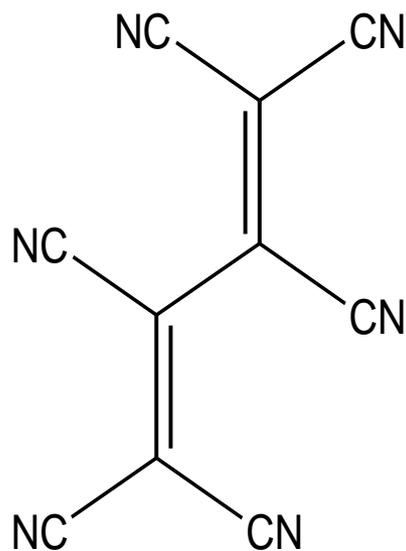
常见的有机电子给体和受体



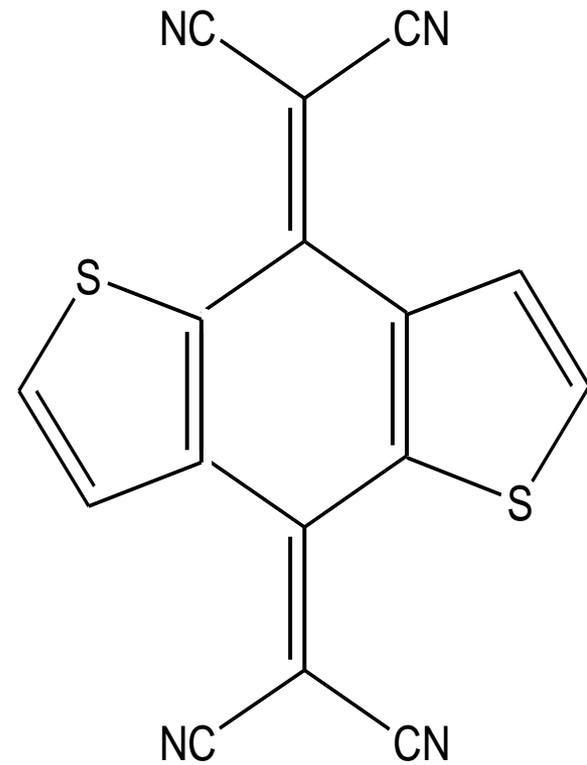
F₄TCNQ



DCNQI

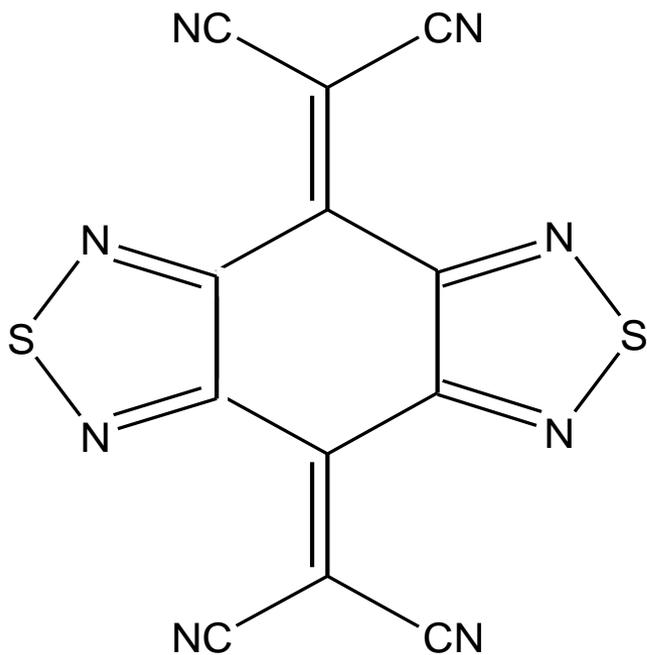


HCBT

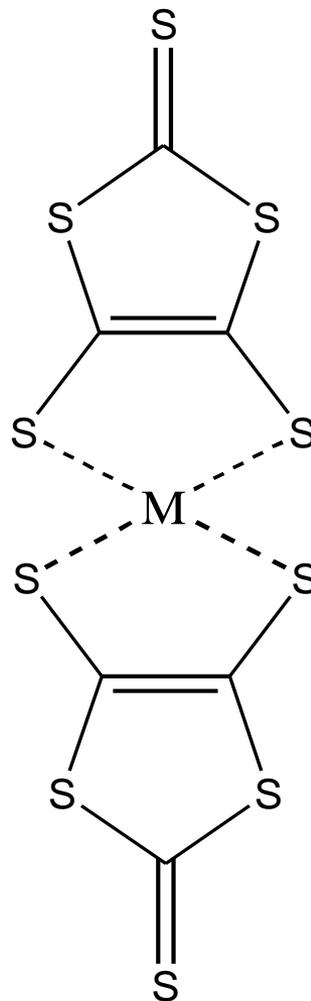


d

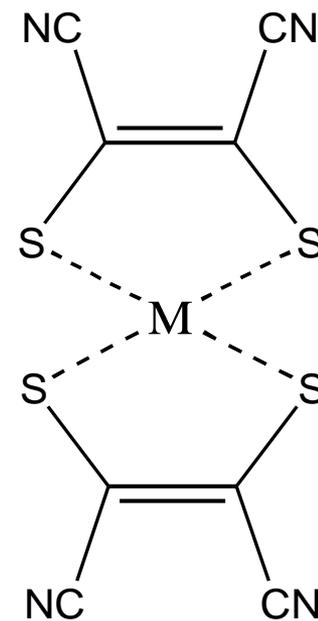
常见的有机电子给体和受体



e



M(dmit)₂



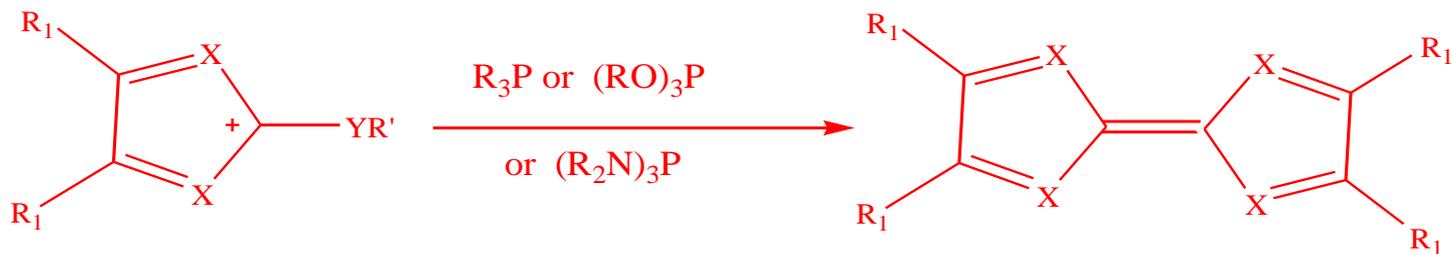
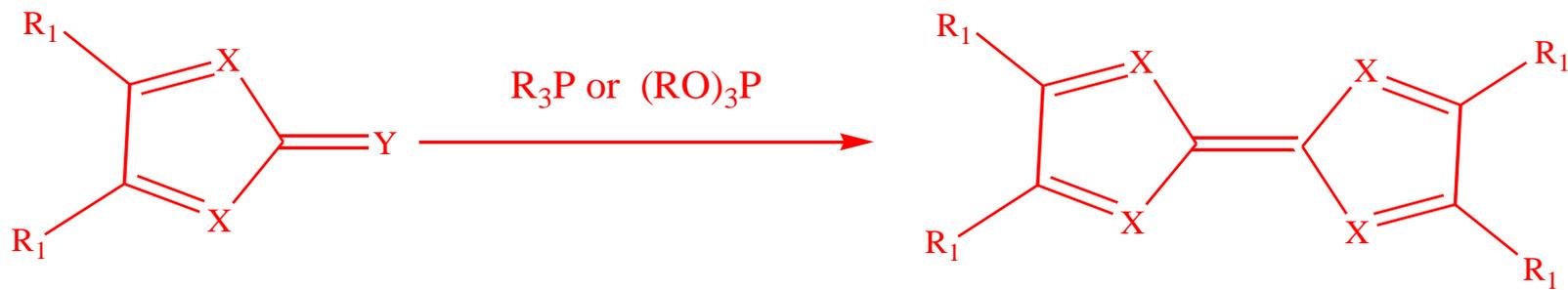
M(mnt)₂

有机电子给体和受体的合成

1、对称的四硫族元素取代的富瓦烯衍生物的偶合法合成

A. 三价磷试剂偶合

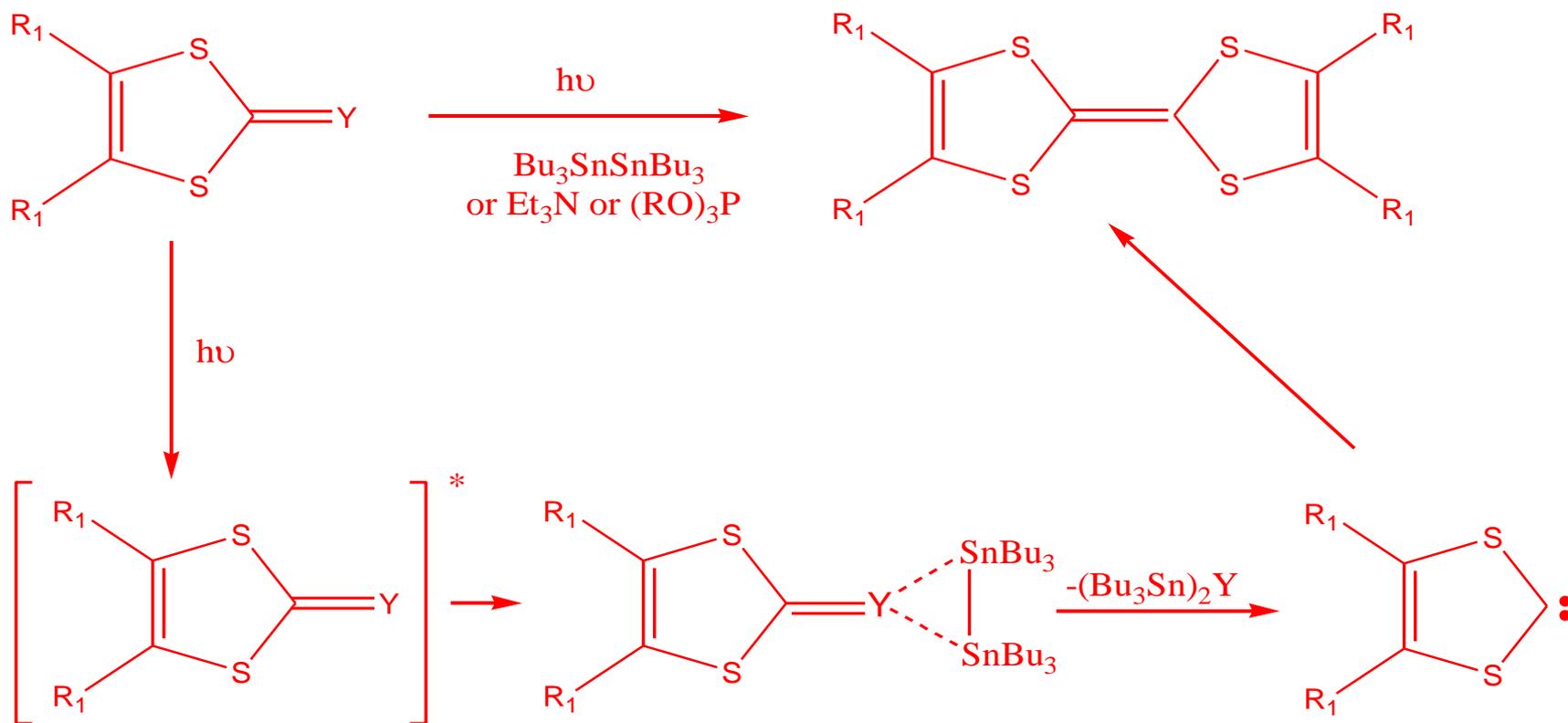
用三价磷试剂（如三烷基磷、三芳基磷、三烷基亚磷酸酯和三芳基亚磷酸酯等）把1, 3-二硫代戊烯-2-硫酮或其同系物、衍生物偶合起来



有机电子给体和受体的合成

B. 光化学偶合

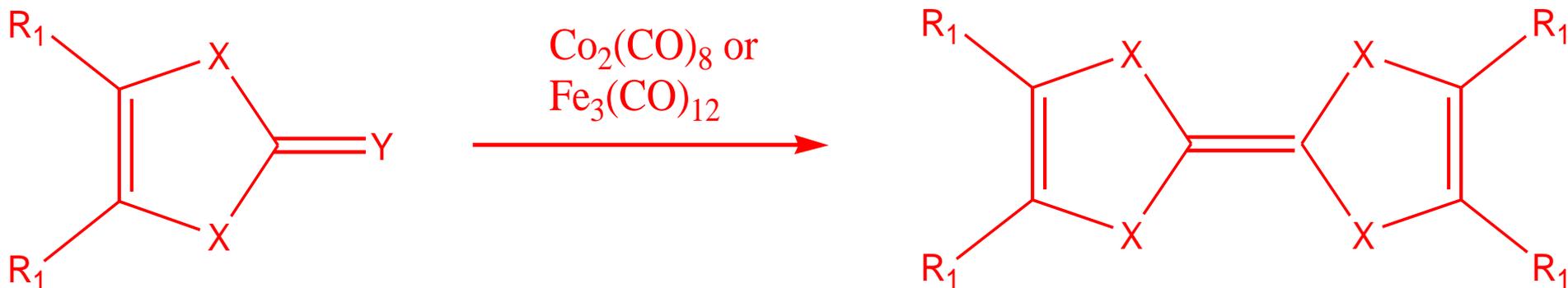
在六丁基二锡、三乙胺、三烷基磷酸酯等的存在下，硫酮及其它许多衍生物，在室温下，都可经紫外光辐射而偶合为四硫代富瓦烯的衍生物



有机电子给体和受体的合成

C. 利用过渡金属羰基物偶合

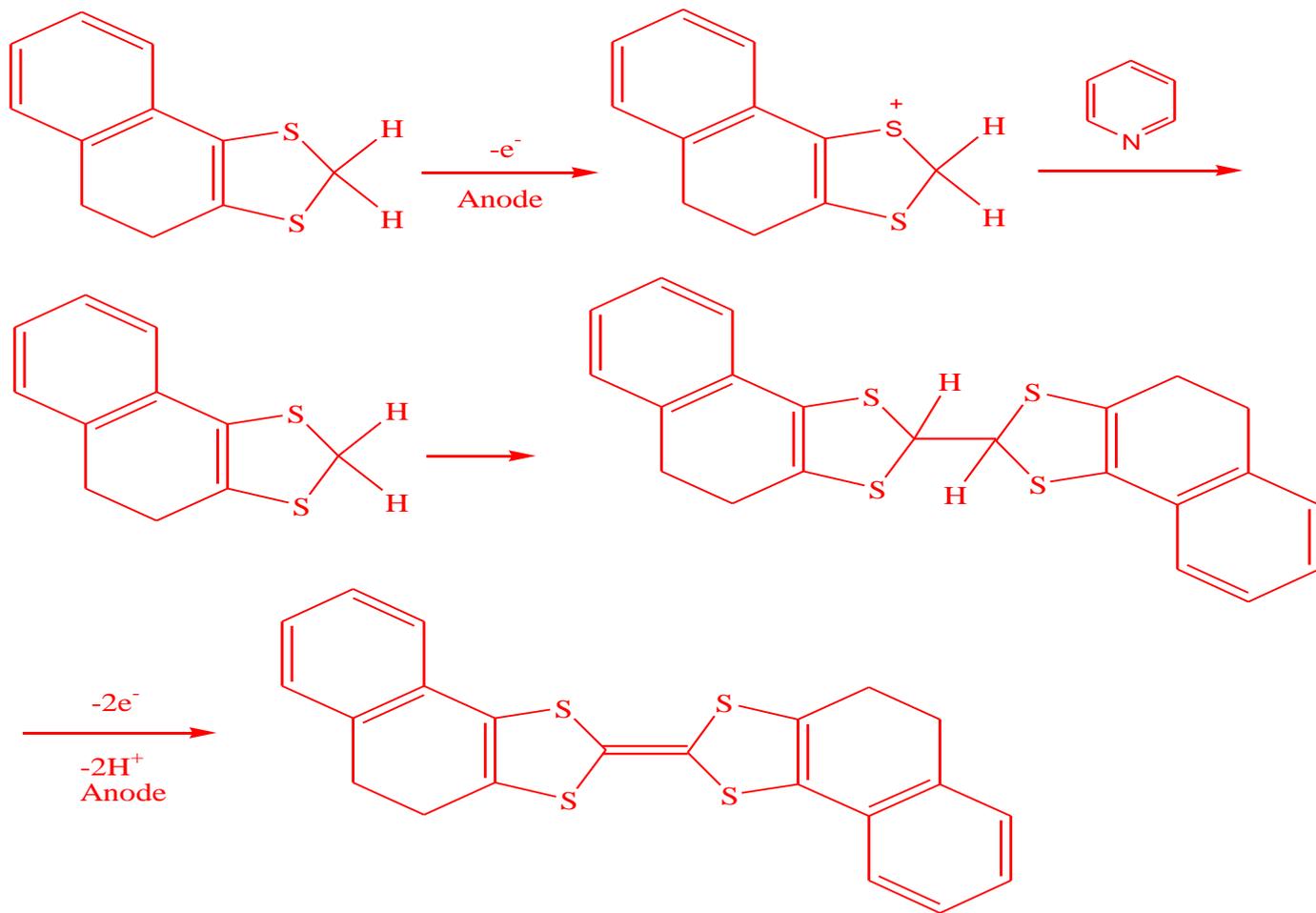
在苯或甲苯中，硫酮（或硒同系物）经过渡金属羰基物（如八羰基二钴、十二羰基三铁）的催化，可偶合为四硫代富瓦烯的衍生物



有机电子给体和受体的合成

D. 电化学偶合

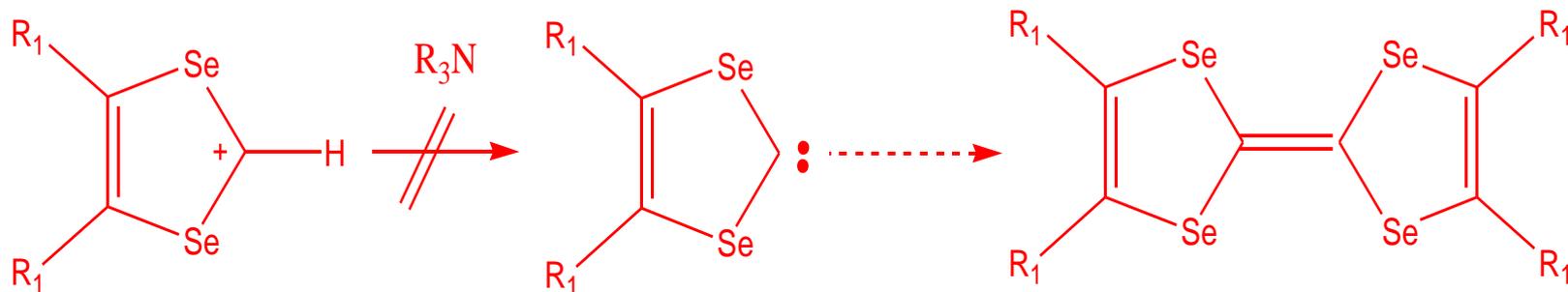
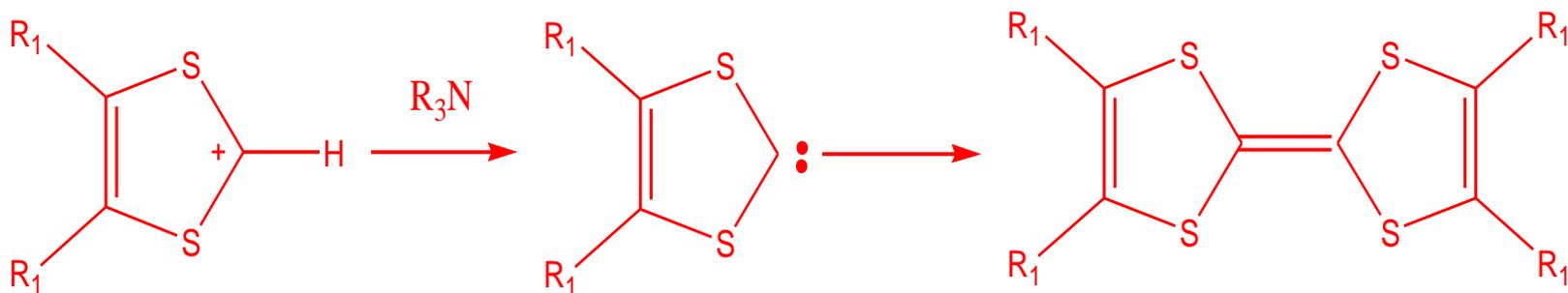
苯基取代的1, 3-二硫代化合物，在碱的存在下，可由电化学氧化而生成四硫代富瓦烯的衍生物，反应的产率不高



有机电子给体和受体的合成

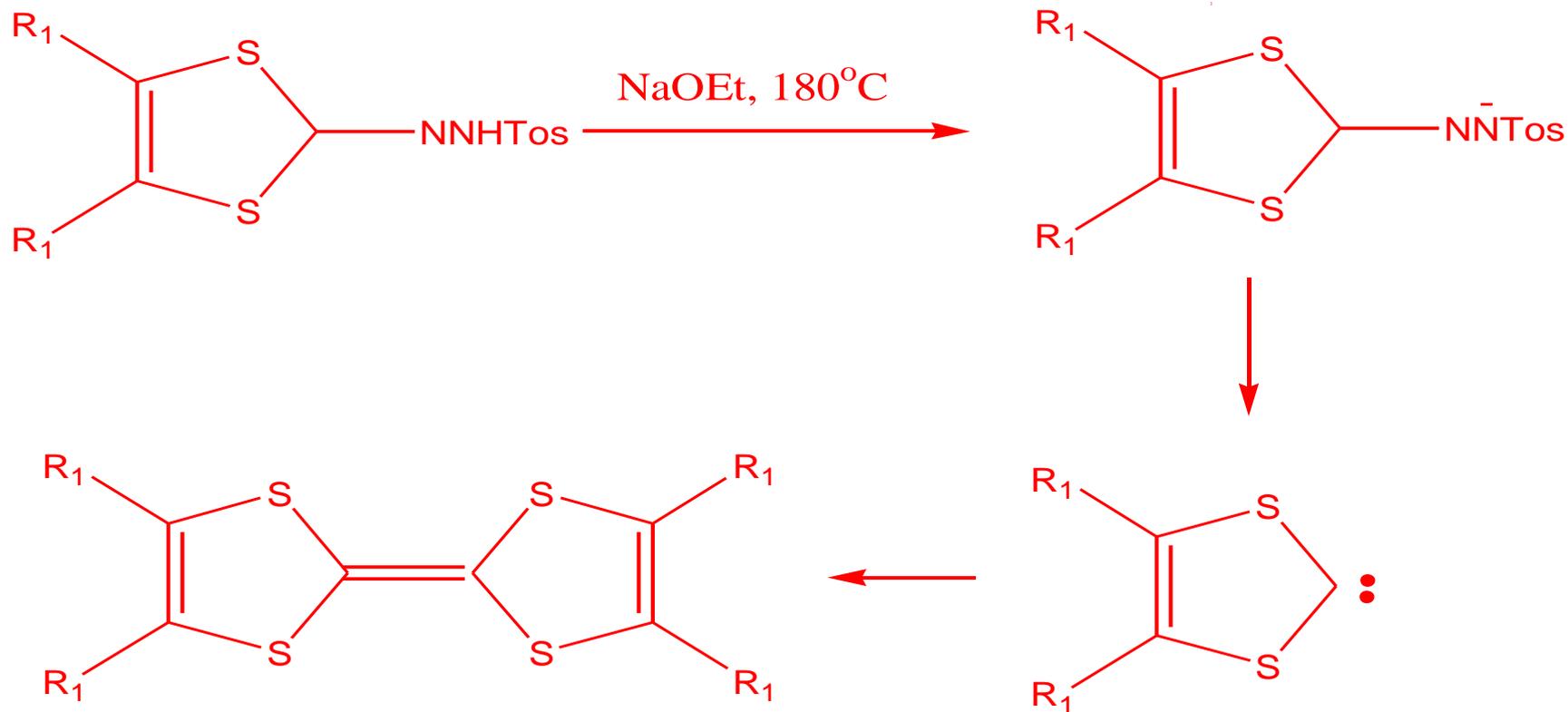
E. 硫酮阳离子盐的脱质子偶合

以1, 3-二硫酮的阳离子盐为原料, 在碱性介质 (如三乙胺) 中经脱质子化反应生成咪唑啉中间体, 该中间体既可二聚生成TTF衍生物, 又可与其他硫酮阳离子反应生成不对称的TTF衍生物。如果是未取代的硫酮或是给电子基取代的硫酮, 则反应进行得较顺利, 如果是吸电子基取代的硫酮, 则反应较难进行, 以1, 3-二硒代物的阳离子盐为原料, 则这个反应不发生

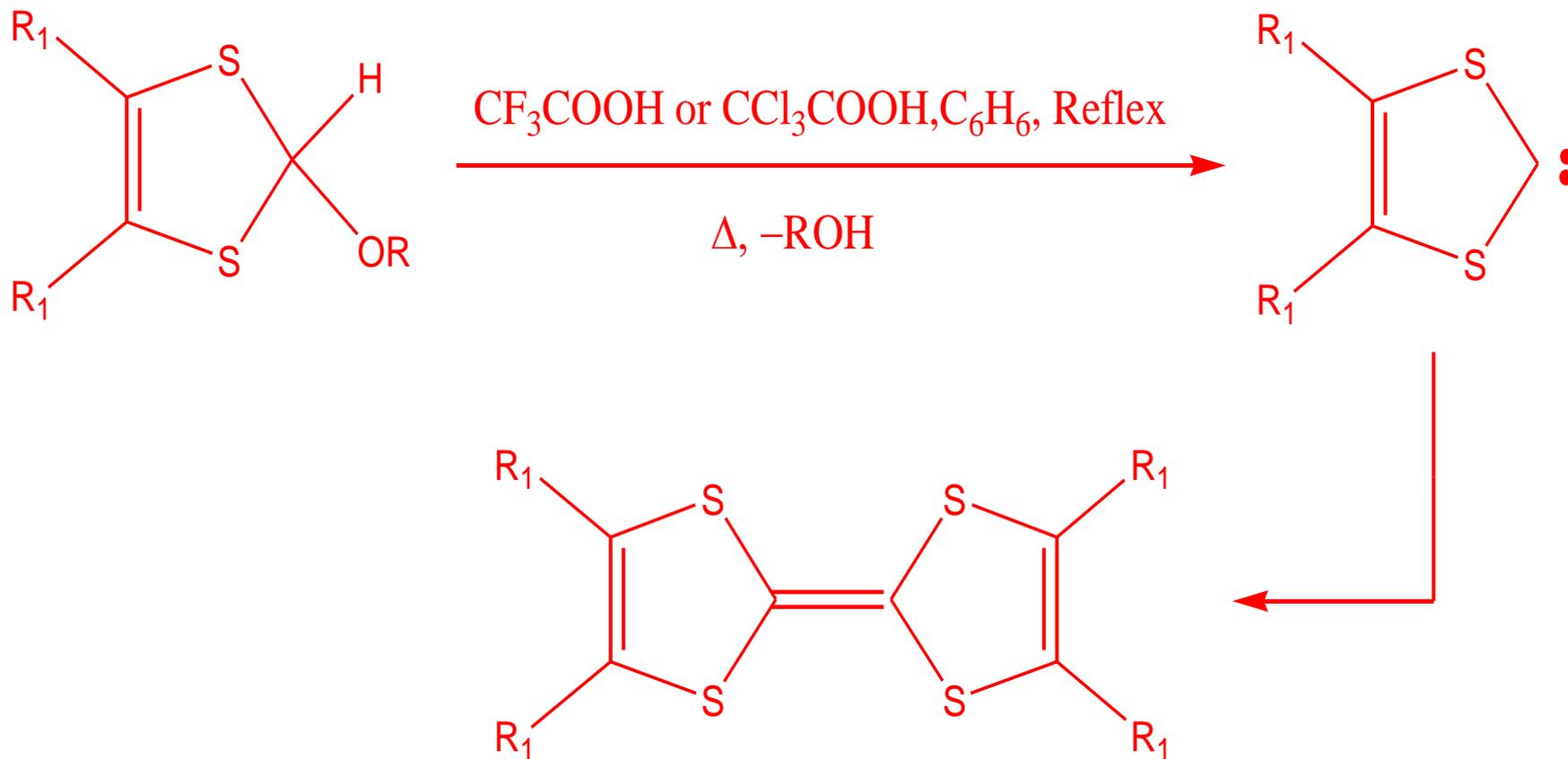


有机电子给体和受体的合成

F. 2 - 对甲基苯磺酰肼硫酮的热裂解



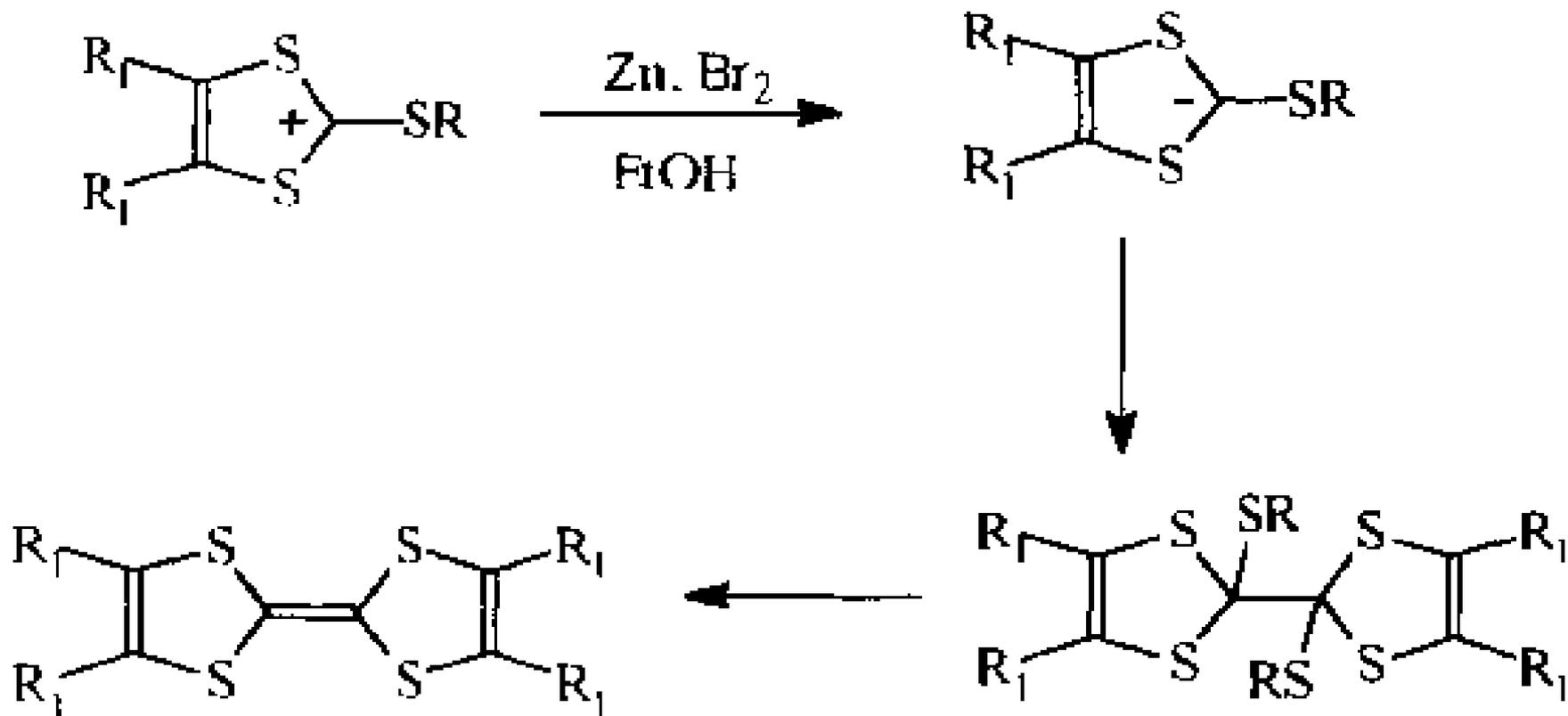
有机电子给体和受体的合成



有机电子给体和受体的合成

G. 锌还原法

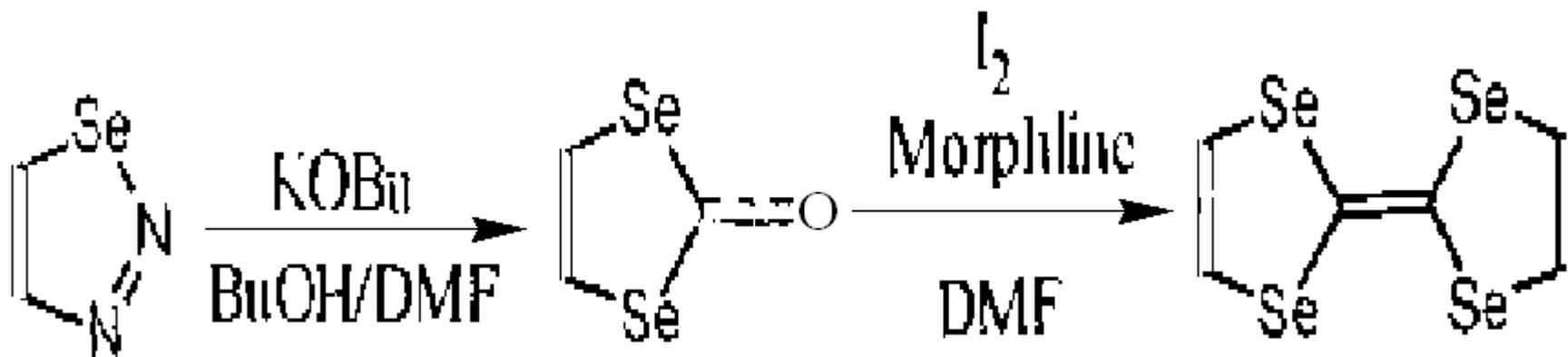
硫酮的阳离子盐可以很方便地用三氟化硼与原甲酸烷基酯对硫酮进行烷基化反应制备，这种阳离子在乙醇或其他溶剂中，经溴和锌粉的作用可直接偶合成TTF衍生物。反应经过了六硫代原草酸酯这个中间体，而不是咪宾中间体



有机电子给体和受体的合成

H. 硒酮氧化偶合制TSeF

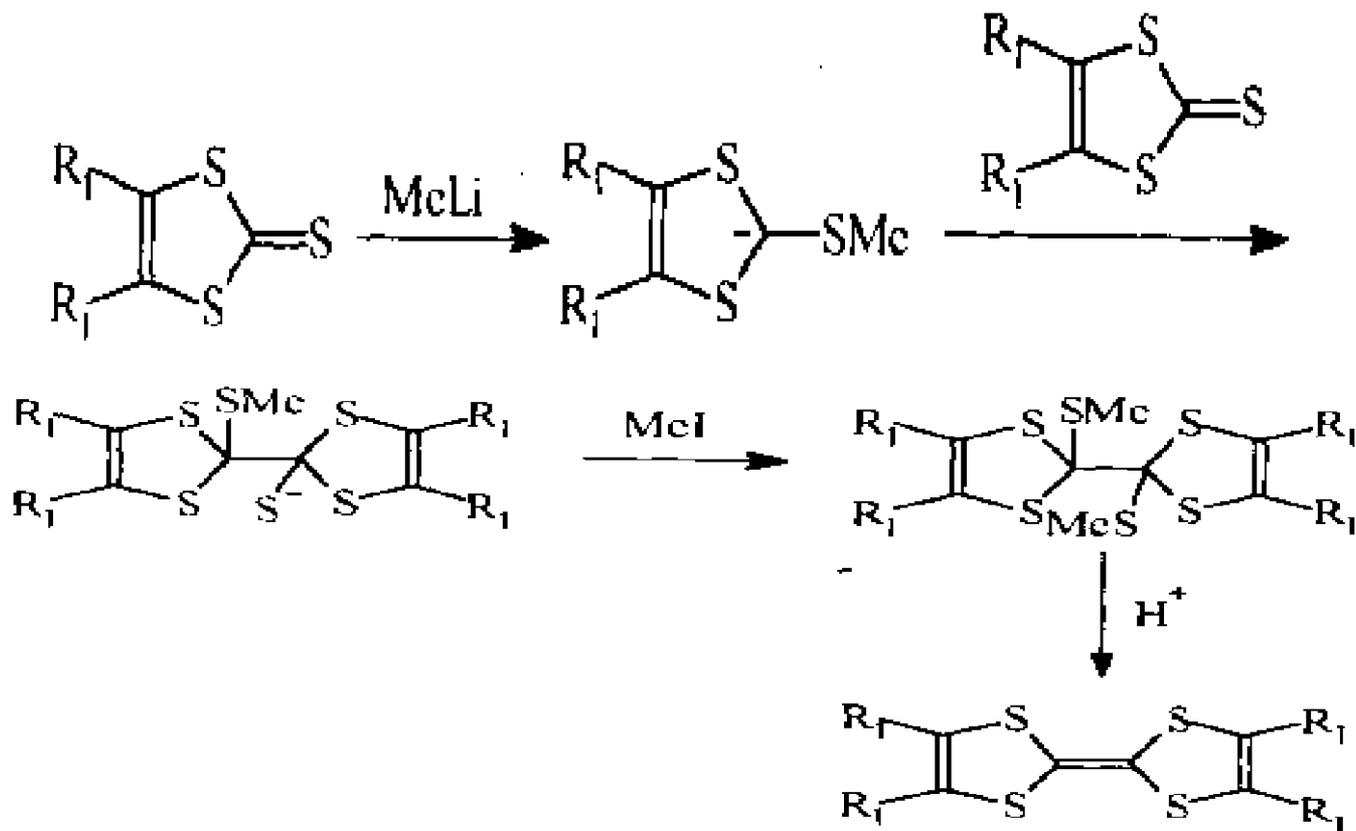
Cava等人描述了一种新的合成无取代基的TSeF方法，该法是迄今为止最好的一种制备TSeF的方法，该方法不仅反应产率高而且不涉及使用高毒性的 CSe_2 。反应用的起始原料2-亚甲基硒酮可在特丁醇 / DMF混合溶剂中用特丁醇钾处理1, 2, 3-硒二唑得到。硒酮转化成TSeF的产率为30%-33%，反应机理尚未明了



有机电子给体和受体的合成

1. 六硫代原草酸酯的热裂解

硫酮与有机锂试剂作用可生成三硫代原甲酸酯的负离子，它又可与另一分子的硫酮偶合生成六硫代原草酸酯，后者在卤代烃溶剂(如四氯化碳、二氯、三氯或四氯乙烷)中经热裂解生成TTF衍生物

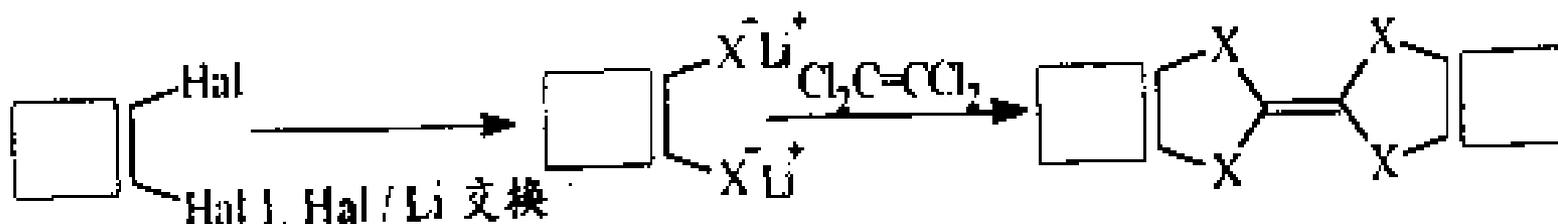
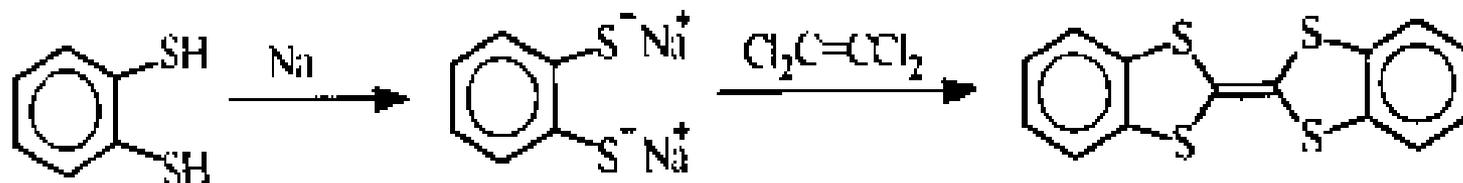


有机电子给体和受体的合成

2、非偶合法合成

A. 1、2—二硫代环烃与四氯乙烷的反应

据文献记载，第一个TTF衍生物是1926年制备的二苯并四硫代富瓦烯(dibenzo—TTF，简称DBTTF)，当时他们是在四氯乙烷中加热邻苯二硫酚的钠盐得到了DBTTF，后来改进了这个方法并制得了许多DBTTF的衍生物。最近又进一步发展了该法，从而制得了DBTTF的硒和碲的同系物(DBTSeF, DBTTeP)及它们的衍生物



2. X 插入

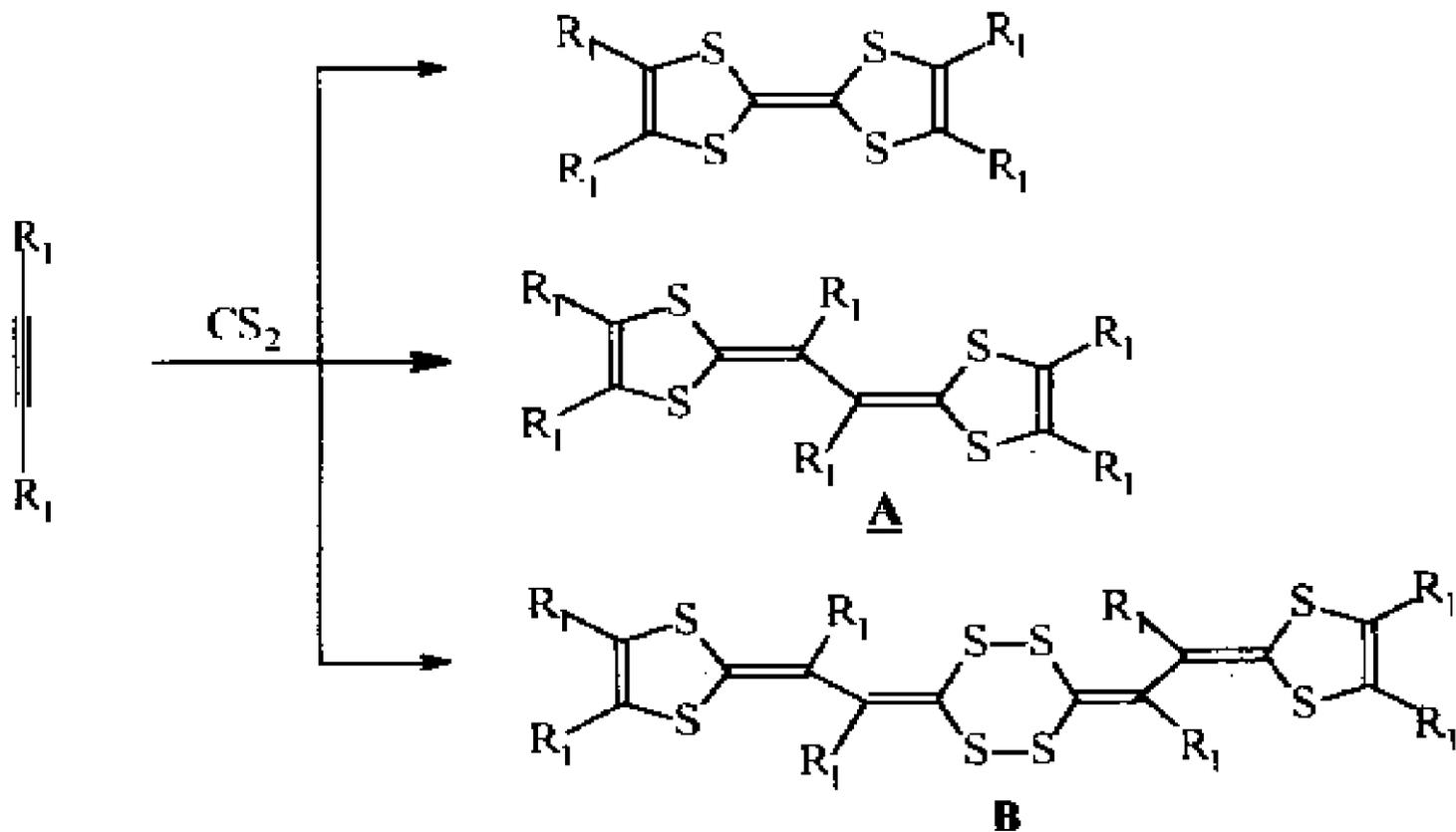
X = Se, Te

Hal = Cl, Br

有机电子给体和受体的合成

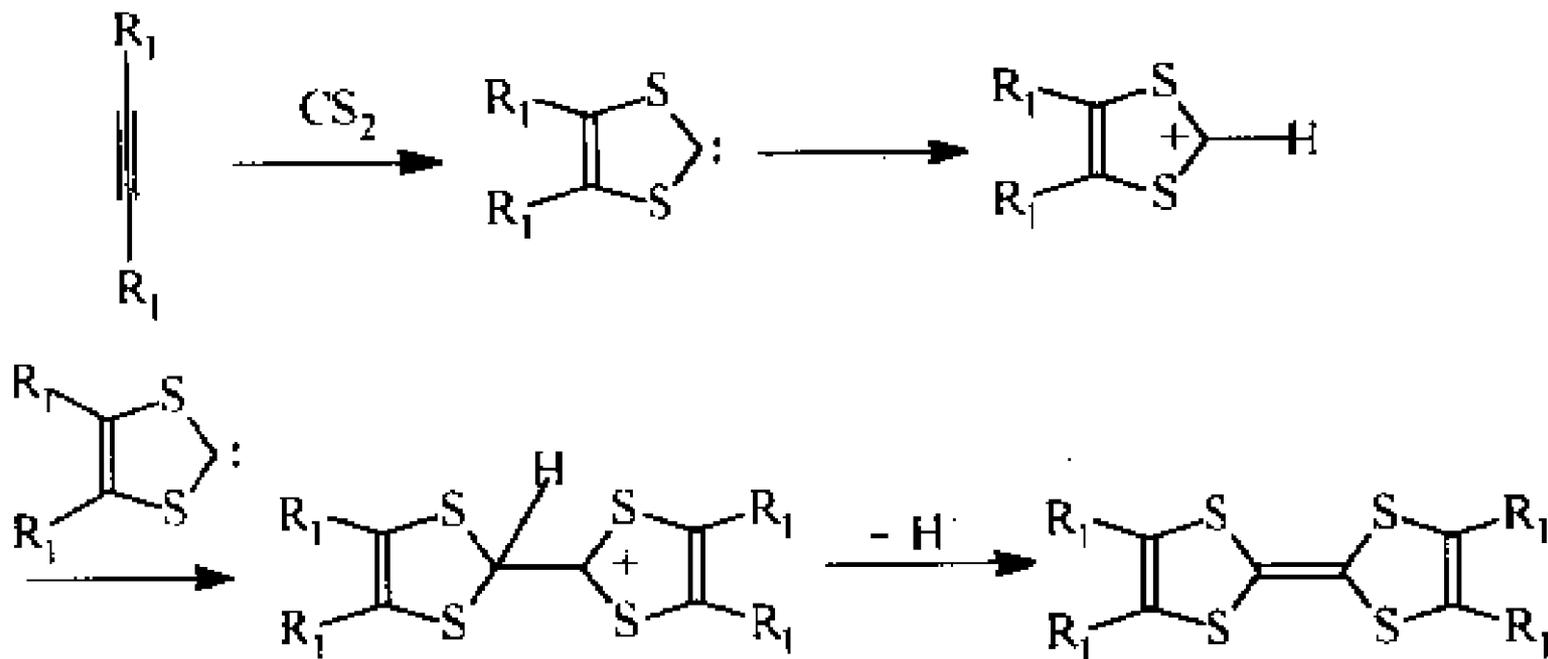
B. 缺电子的炔烃与二硫(或二硒)化碳的反应

至少含有一个吸电子基团[如三氟甲基、甲氧羰基]的炔烃在二硫化碳中加热到100°C可直接生成TTF的衍生物,反应的主要产物是化合物A和化合物B



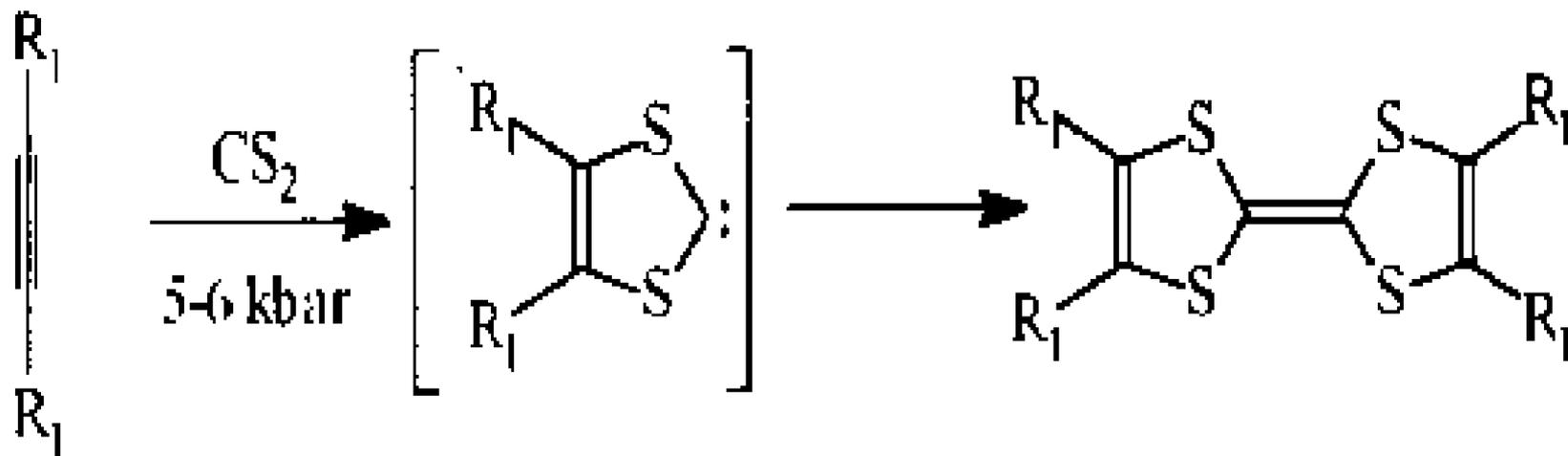
有机电子给体和受体的合成

如果在反应中有三氟醋酸存在，则反应会定量生成TTF衍生物：



有机电子给体和受体的合成

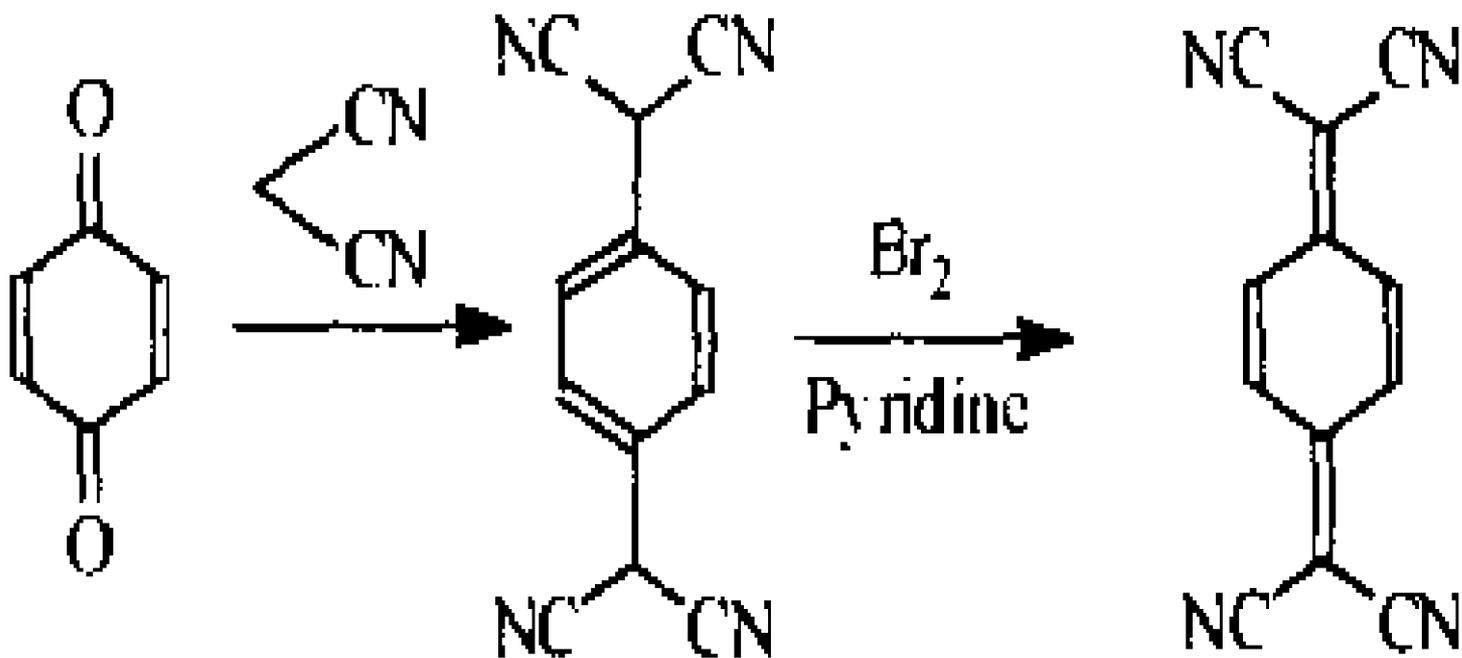
该反应在高压(5—6Kbar)下进行，即使无三氟醋酸存在，反应的主要产物仍然是TTF衍生物：



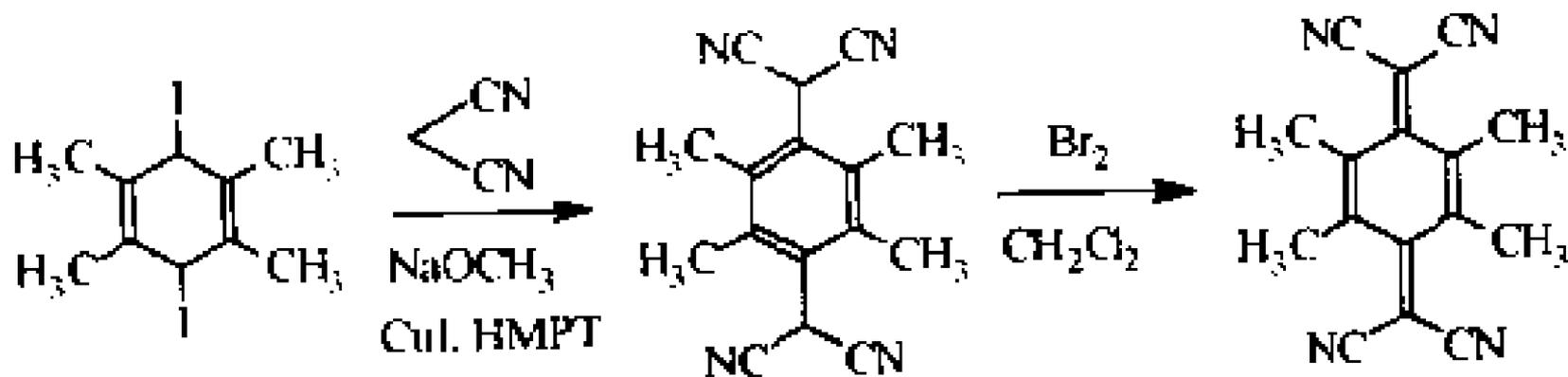
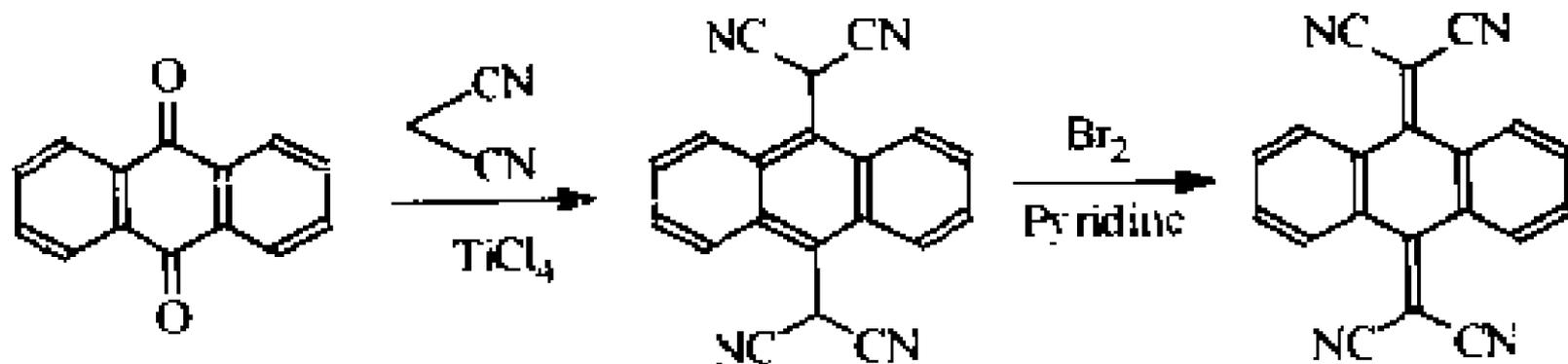
有机电子给体和受体的合成

常见的电子受体的合成

A.TCNQ及其衍生物的合成

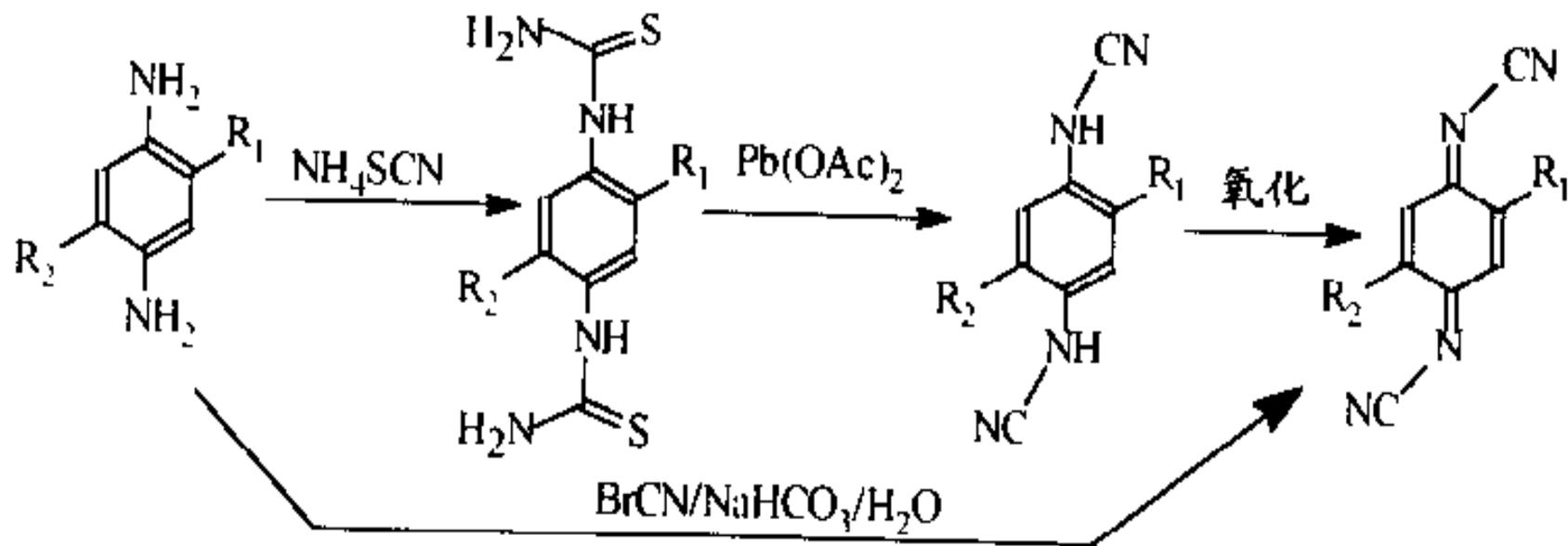


有机电子给体和受体的合成

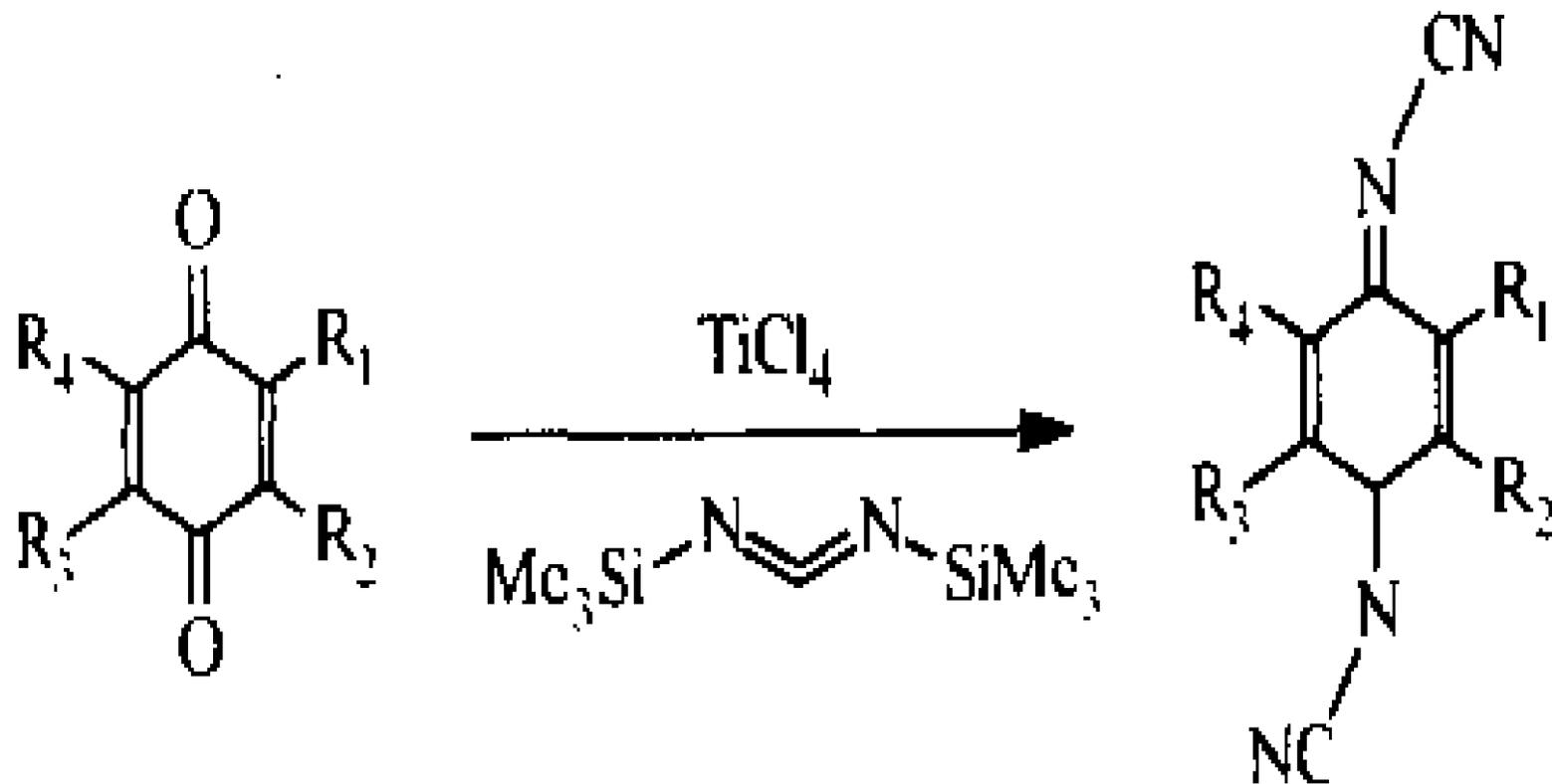


有机电子给体和受体的合成

B.DCNQI及其衍生物的合成

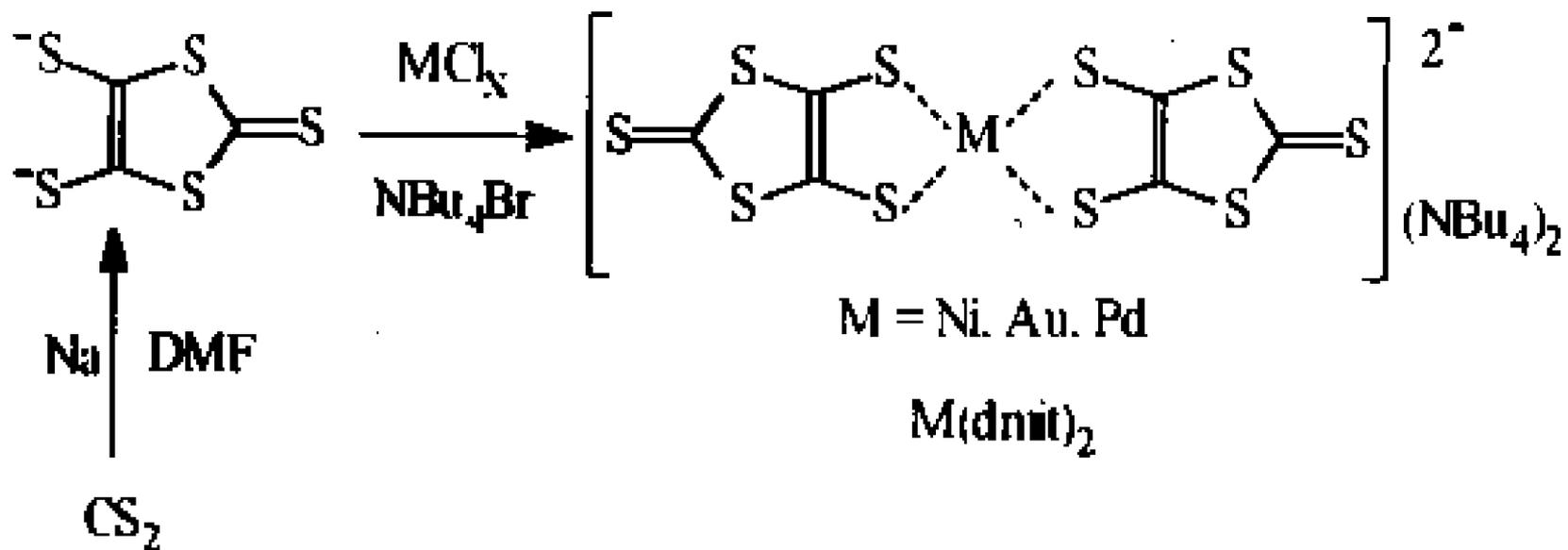


有机电子给体和受体的合成



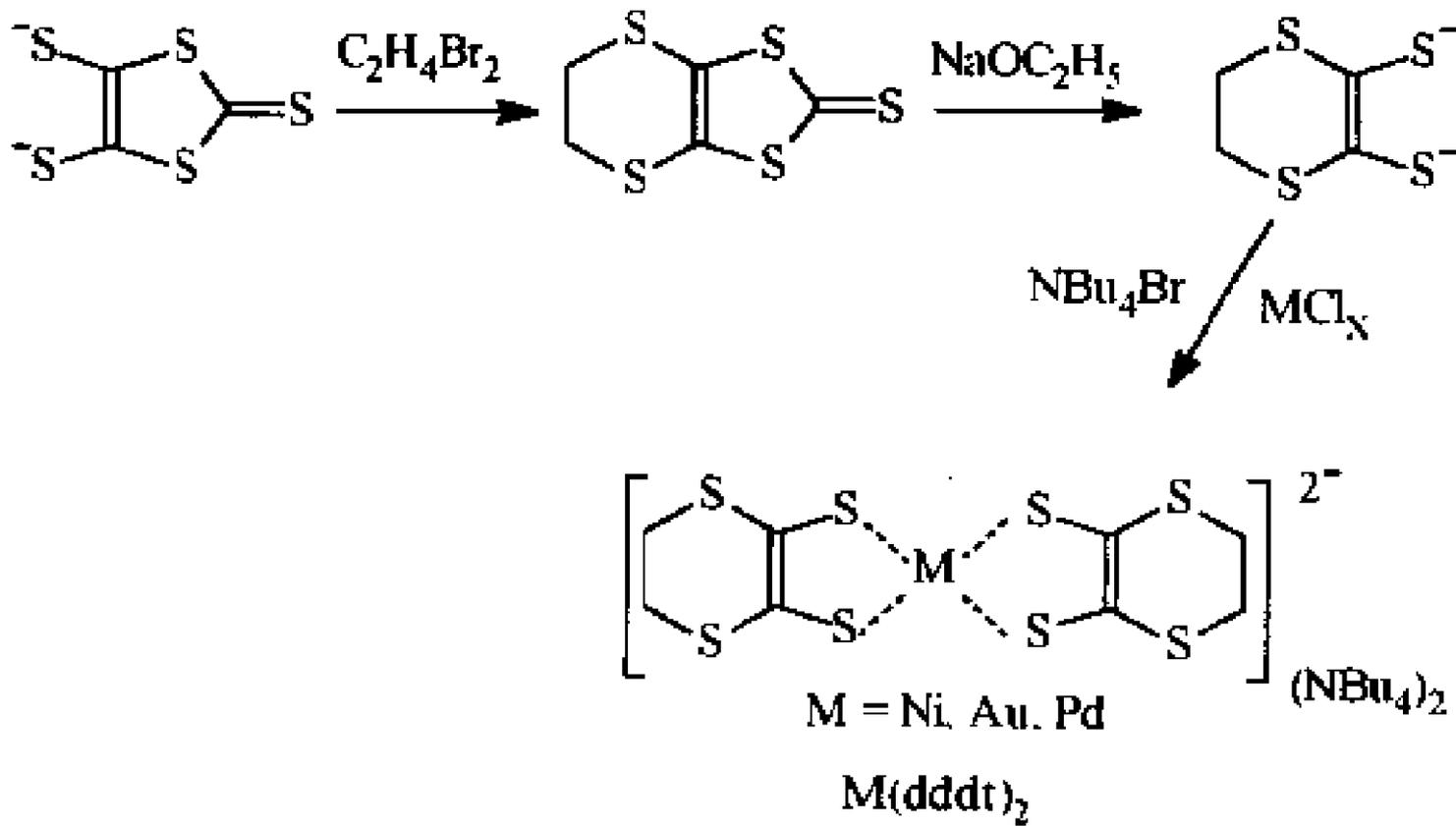
有机电子给体和受体的合成

过渡金属元素配位化合物M(dmit)₂ 和 M(dddt)₂的合成



有机电子给体和受体的合成

过渡金属元素配位化合物M(dmit)₂ 和 M(dddt)₂的合成



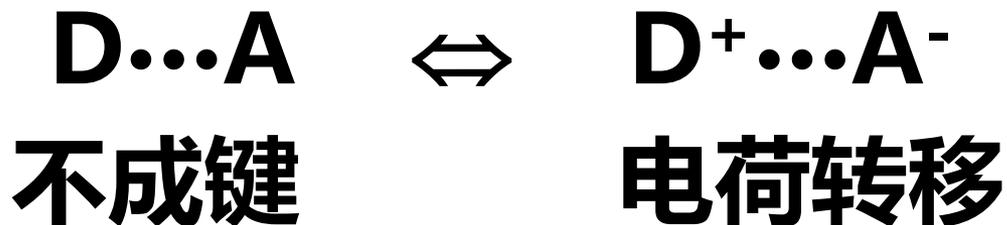
有机导体概论

聚集态设计 \Rightarrow 具有电导的条件

Mulliken把**电荷转移复合物**定义为：电荷由电子给体(D)转移到电子受体(A)的分子和不发生电荷转移的混合物。也就是说，CTC基态是不成键结构和电荷转移结构的共振杂化($D \cdots A - D^+ \cdots A^-$)，这种基态是稳定的（以经典化学理论为基础）

只有电荷转移不完全的体系才能有高电导，电荷转移不完全就会在分子柱上出现混合价态，库仑斥力大大减小，非充满的能带，才可能成为金属导体。电荷转移程度取决于D/A的性质：给体的电离能及受体电子亲和能适中的体系将倾向于形成部分电荷转移的晶体。

有机导体概论



ρ : 电荷转移程度

$\rho \approx 0$ 分子晶体

$\rho = 1$ 离子晶体

$0 < \rho < 1$ 混合价晶体 (以经典化学理论为基础)

有机导体概论

导电的结构条件

a) 分列成柱

	DADADA	DDDAAA	$\sigma_{RT}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
TTF-TCNQ		••• •••	200-600
TPTTF-TCNQ	••• •••		6.2×10^{-3}
DETF-TCNQ		••• •••	50
TETTF-TCNQ	••• •••		$< 10^{-8}$
HMTSeF-TCNQ		••• •••	800
	••• •••		10^{-5}
DEDMTTF-TCNQ		••• •••	500
	••• •••		10^{-8}

有机导体概论

电子给体 (D) 与电子受体 (A) 在晶体中有两种基本的堆砌形式:

分列成柱DD 和AA;
交替成柱DADA

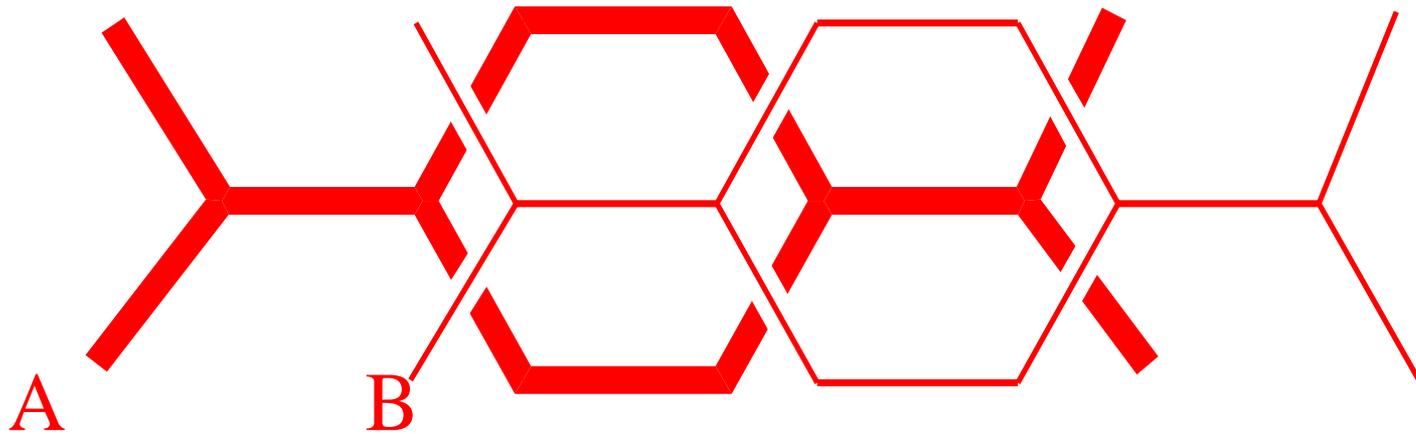
一般高电导的CTC 均具有分列成柱结构, 凡D 与A 交替成柱者均为绝缘体或半导体。

TMTSeF-TCNQ 由于晶体生长条件不同而得到分列成柱和交替成柱两种晶体结构, 前者为黑色晶体, 室温电导率为 $800(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$, 后者为红色晶体, 室温电导率为 $10^{-5}(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$

有机导体概论

b) 分子紧密而有序堆砌

c) 分子以最合理的形式交叠



TCNQ分子堆砌形式

有机导体概论

CTC 之所以有导电特性是由于其**导电的载流子来源于平面共轲分子的非定域的 π 电子**。

柱中分子紧密有序地堆砌才能使分子间的距离介于化学键与范得华距离间，从而使得晶体分子间有强烈的 π 电子云交叠，使未成对电子在柱中处于非定域状态。而分子间的无序堆砌导致能带中引入能隙而出现半导性。

TTF-TCNQ 电荷转移复合物中，TCNQ 分子间距为0.317nm, TTF 为0.342nm，而中性TCNQ 和TTF 的分子间距分别为0.374nm 和0.362nm。

有机导体概论

有机电荷转移复合物晶体的电导

在高电导的电荷转移复合物晶体中，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 π 电子云强烈交叠，而相邻的柱间一般只有微弱的相互作用，这样的结构使它们与普通的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-Frohlich型相变，金属态转化成绝缘体。因此，人们又称它们为**一维有机导体**或**一维有机金属**

有机导体概论

1、导电的强烈各向异性

有机导体的低维性是由强烈方向性的 π 电子云所造成的，沿着 π 电子云相互交叠的分子堆砌方向电导最高，而垂直于该方向的电导较差

TTF-TCNQ单晶的 $\sigma_{//}/\sigma_{\perp}=200-1000$

$(\text{CH}_3)_3\text{NHI-TCNQ}$ 的 $\sigma_{//}/\sigma_{\perp}=400$

电导的各向异性随着分子柱之间相互作用的增强而减弱

HMTSF-TNAP和HMTSF-TCNQ复合物，由于HMTSF分子柱与TCNQ分子柱间，Se原子与N原子间有较强相互作用，它们电导的各向异性明显减小， $\sigma_{//}/\sigma_{\perp}$ 分别为80和30

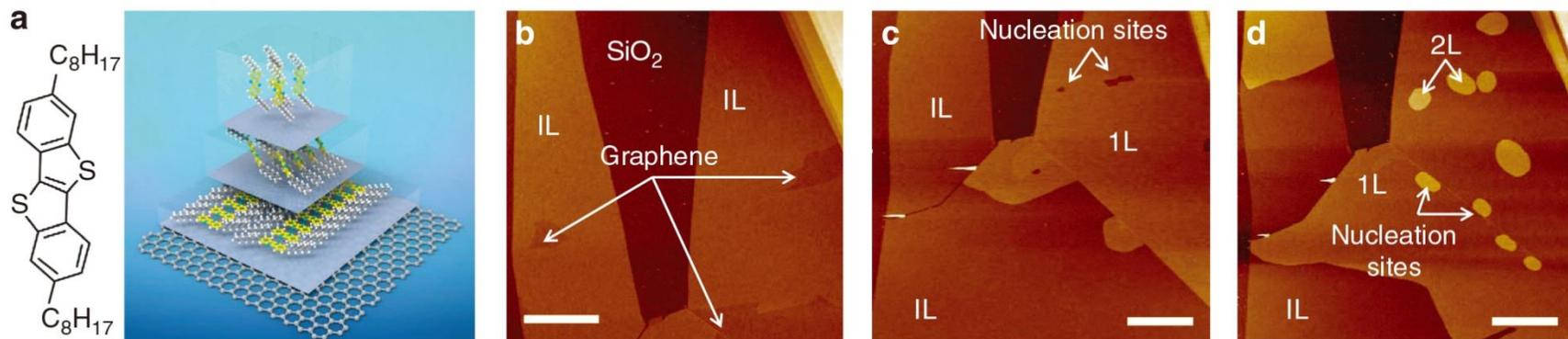
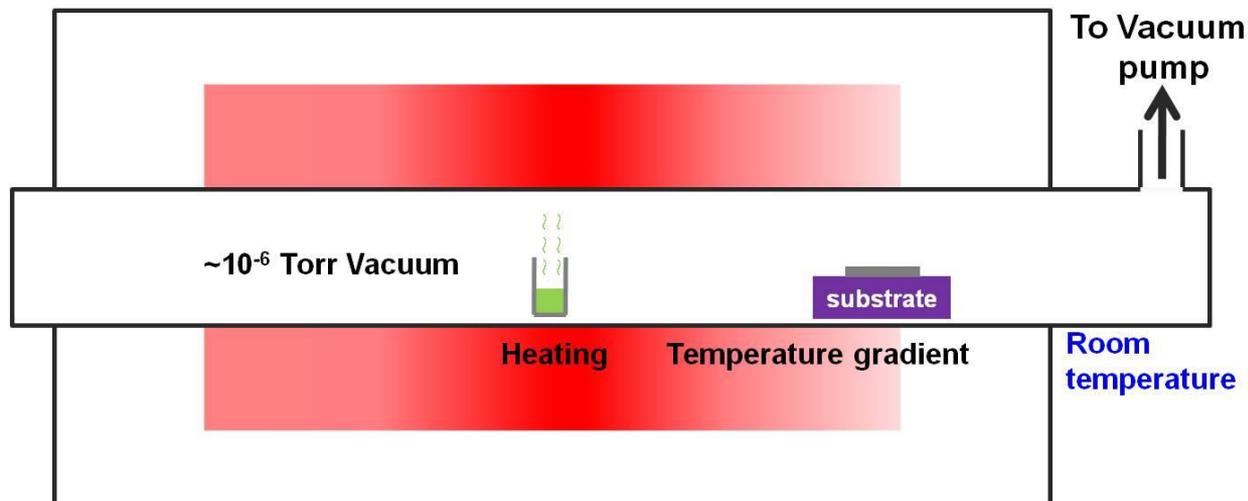
$\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\cdot\text{BrI}_2$ 的 $\sigma_{//}/\sigma_{\perp}$ 只有2。所谓**二维有机导体**就是指这一类的有机晶体

有机导体概论

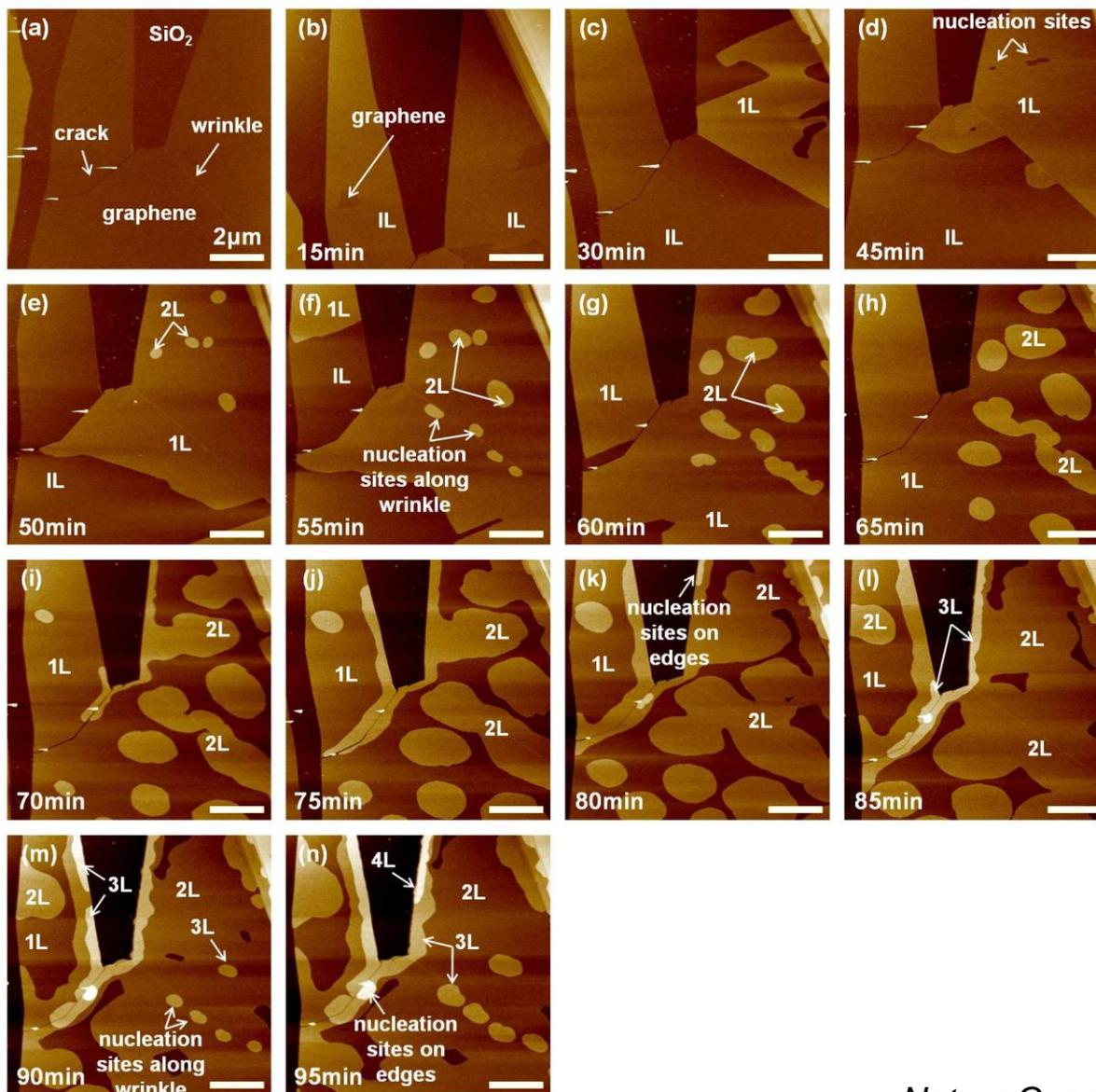
2、金属态的失稳性

TTF-TCNQ沿着单晶生长方向的室温电导率 $\sigma_{RT} = 200-600(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ，随着温度降低电导升高，在58K-59K处出现了导电峰， $\sigma_{\max} = 15000(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ，然后向半导体和绝缘态转化。这种金属态不稳定性是有机导体普遍存在的现象

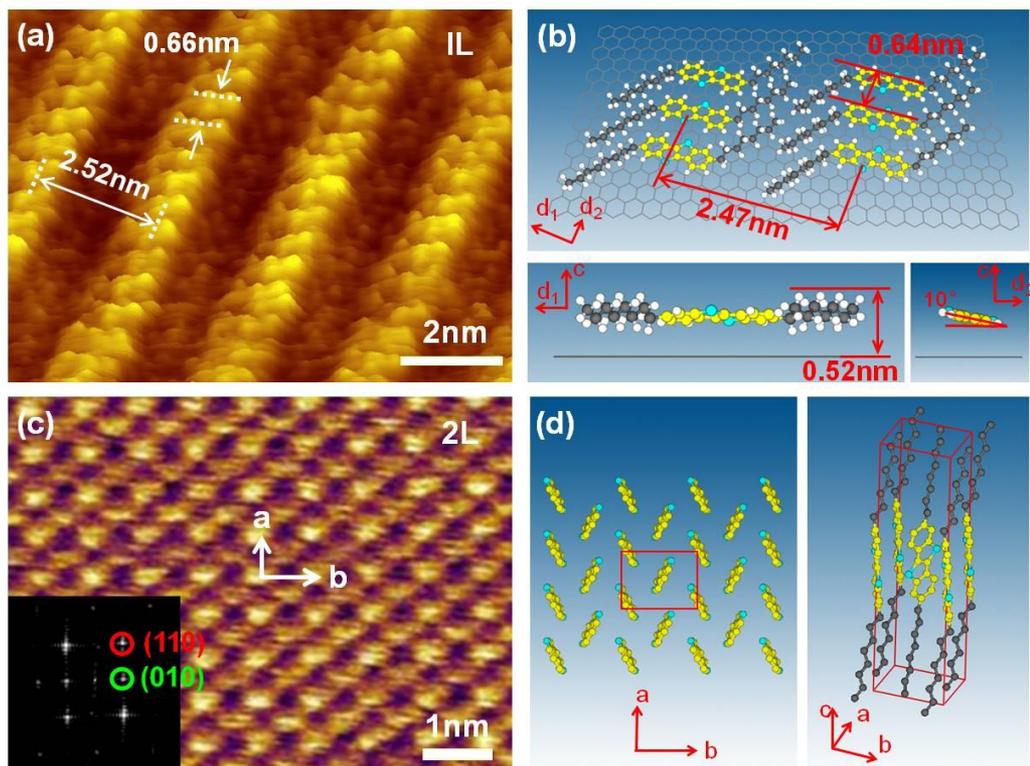
New Trends in Organic Solids



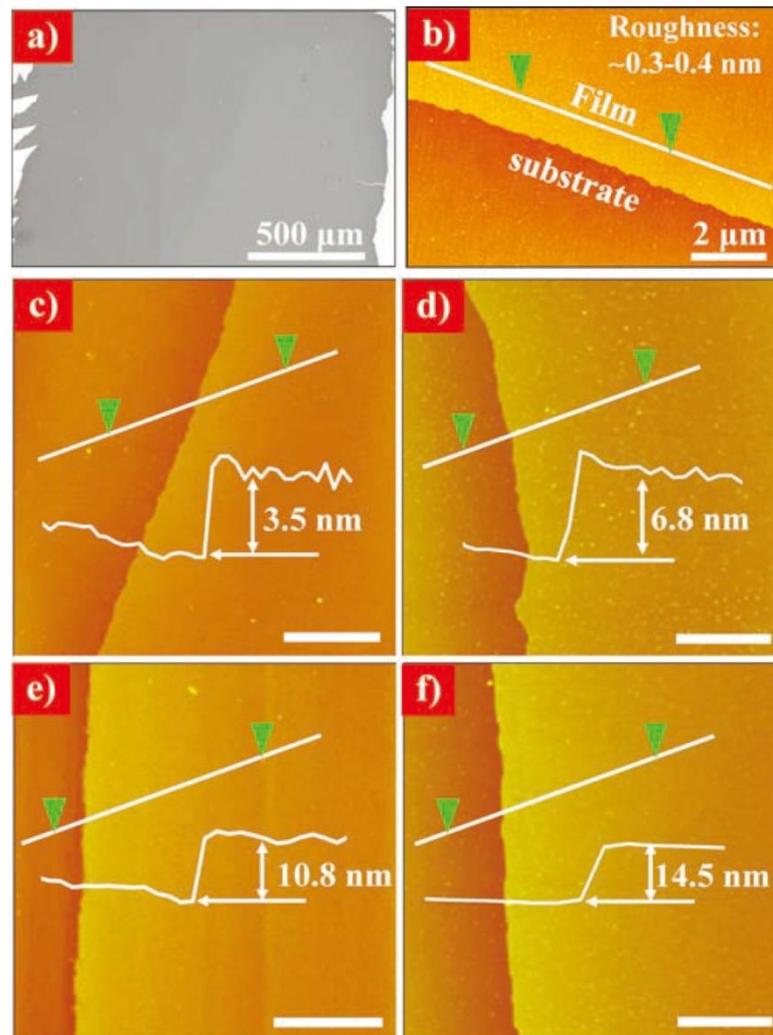
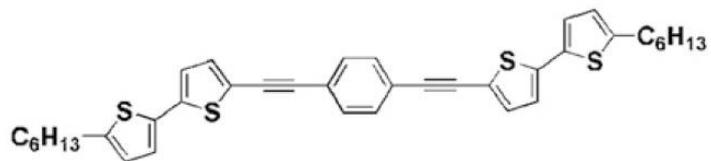
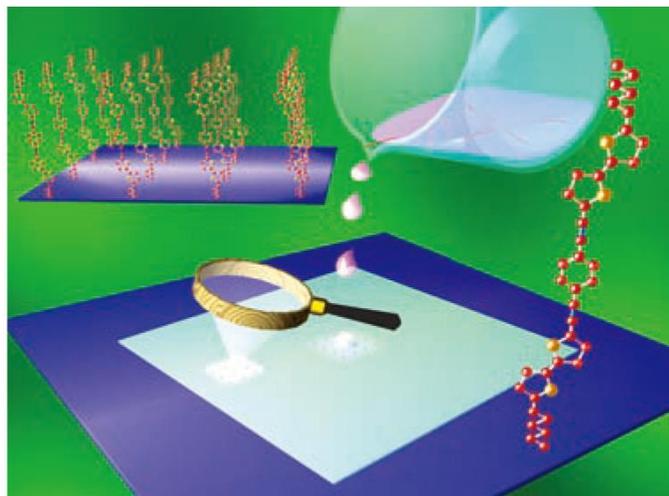
New Trends in Organic Solids



New Trends in Organic Solids



New Trends in Organic Solids



New Trends in Organic Solids

