

平成 21 年 6 月 11 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19540360  
 研究課題名（和文） セレンを含む層状有機物質における超高压下物性研究  
 研究課題名（英文） Ultra-high-pressure studies on layered organic conductors involving selenium

研究代表者 谷口 弘三 (Taniguchi Hiromi)  
 埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授  
 研究者番号：50323374

## 研究成果の概要：

本研究の第一の研究成果として、研究ターゲットとして注目した物質群の構成原料である BEDSe-TTF 分子の大量合成したことを言及しておきたい。ここでは、合成研究の専門家の助言に従い、効率的な合成ルートにより、高純度の分子を合成することに成功した。次に、得られた分子を用いて、二種類の BEDSe-TTF 系電荷移動錯体の良質単結晶合成に成功した。これらについては、常圧及び低圧下での、伝導物性と磁気物性のキャラクタリゼーションを経て、キュービックアンビル型圧力発生装置を用いて、8GPa までの高圧下物性を調査した。両塩とも、常圧では、強い半導体的振る舞いを示していたが、超高压印加にともない、この振舞いは抑制され、両塩ともに高温部での金属化に成功した。得られた結果は、同型の BEDT-TTF 塩との結果と比較し、議論した。

さらに、BEDTSe-TTF 系と同様の強いダイマー構造を持ち、しかも同様に一次元伝導を示すアクセプター型伝導体 MEM(TCNQ)<sub>2</sub> の常圧下における磁性の研究、及び超高压下物性研究を行った。得られた結果を総括すると、アクセプター系物質においては、ドナー系物質で見られたような超高压下での抵抗の急激な減少は見られなかった。この事実は、一次元ダイマー構造を持つ系においては、アクセプター系物質を高圧印加によって金属化することは困難であるとの結論を得た。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：(H)分子性固体・有機導体

## 1. 研究開始当初の背景

圧力効果は、物質を振るときには離散的であったパラメーター制御を連続的にするだけでなく、常圧では得難い結晶構造を実現することにより、未知の電子状態を発現する力を持つ。有機導体においては、この手法は特に有効であり、比較的低い圧力(2 GPa 以下)を用いて、急激な物性変化を引き起こすことができる。これは有機導体が、無機物と比べ 10 倍程度の大きな圧縮率を持つからである。このため、この系での興味を中心は、比較的低压域にあったわけであるが、近年、小生らは、さらに高い圧力下における物性研究を展開し、成果を挙げている。2003年、小生らは、有機物質においてはほとんど適用例がない、キュービックアンビル型圧力発生装置を用いて、10 GPa といった極端に高い圧力を、層状有機絶縁体  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> に印加し、この物質が 8.2 GPa という超高压下で転移温度 14.2 K の超伝導を示すことを発見した。この転移温度は、有機物での世界記録を 12 年ぶりに更新したものである。同時に、超伝導の臨界圧力もこの系では世界記録である。ただし、この発見は、単なる記録の更新ではなく、有機物質が持つ超高压下でのポテンシャルの高さを浮き彫りにしたという意味で重要である。実際、 $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> は、常圧では、室温抵抗率が約 50 Ωcm といった極めて高い高抵抗状態にあり、このような物質が超伝導化されたという事実は、(この分野では常識外であり、)それまであまり注目されていなかった有機絶縁体が高压物性の研究対象となり得ることを意味する。

## 2. 研究の目的

本研究では、超高压下で有望である物質群として、BEDSe-TTF からなる有機導体を、新たなターゲットとして着目し研究を行った。実はこの系の物質、数えるほどしか存在しないが、このような数少ない物質群の中に、極めて有望な塩が存在する。それは、 $\beta'$ -(BEDSe-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> と  $\beta'$ -(BEDSe-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> である。これらは、我々が極端圧力下超伝導を観測した物質と同様の結晶構造を持つ。まずは、これらの物質の超高压下研究を展開することにより、超伝導探索を行うことを目的とした。得られた結果は、 $\beta'$ 型 BEDT-TTF 塩で蓄

積したデータと比較検討することにより、超高压下での Se 置換が及ぼす効果を明らかにする。

また、引き続き、超高压下物性の観点で物質探索を行い、新たなターゲットについても、超高压研究を展開した。特に、これまでほとんど超高压下研究が行われていないアクセプター系物質にも注目したことも言及しておきたい。

本研究は、以上のような研究により、超高压下での新物性の探索を行うことを目的としたものである。

## 3. 研究の方法

19 年度では、BEDSe-TTF 分子の大量合成を行い、得られた分子を用いて、 $\beta'$ -(BEDSe-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> と  $\beta'$ -(BEDSe-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> 塩の良質単結晶を合成した。これらについては、キュービックアンビル型圧力発生装置を用いて、10GPa までの圧力下物性を調査した。また、平行して、次年度のピストンシリンダー型圧力発生装置による物性研究の、装置的な準備も行った。

20 年度には、代表的なアクセプター物質である MEM(TCNQ)<sub>2</sub> に注目し、まずは、合成からはじめ、基礎物性の研究を行った。特に、この試料は大量に合成できうという利点を生かし、 $\mu$ SR 実験も行ったことも言及しておきたい。

## 4. 研究成果

本研究の第一の研究成果として、研究ターゲットとして注目した物質群の構成原料である BEDSe-TTF 分子の大量合成したことを言及しておきたい。ここでは、合成研究の専門家の助言に従い、効率的な合成ルートにより、高純度の分子を合成することに成功した。次に、得られた分子を用いて、BEDSe-TTF 系電荷移動錯体の良質単結晶合成に成功した。これらについては、常圧及び低压下での、伝導物性と磁気物性のキャラクタリゼーションを経て、キュービックアンビル型圧力発生装置を用いて、8 GPa までの高压下物性を調査した。両塩とも、常圧では、強い半導体的振る舞いを示していたが、超高压印加にともない、この振舞いは抑制され、両塩ともに高温部での金属化に成功した。ただし、 $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> の結果と

は対照的に、これら両塩では低温部での超伝導の出現は観測されなかった。同様に結晶構造を持つにもかかわらず、超伝導については異なる結果を与えるという事実は、超伝導発現について、重要な情報を与えている可能性がある。得られた結果は、我々がここ数年、精力的に行ってきたBEDT-TTF塩の超高压下物性研究で蓄積された実験結果と比較検討することにより、分子の違い、すなわち、分子軌道の違いが及ぼす超高压下での伝導物性の振る舞いの違いについての議論を行った。

さらに、BEDTSe-TTF系と同様の強いダイマー構造を持ち、しかも同様に一次元伝導を示すアクセプター型伝導体MEM(TCNQ)<sub>2</sub>の常圧下における磁性の研究、及び超高压下物性研究を行った。得られた結果を総括すると、アクセプター系物質においては、ドナー系物質で見られたような超高压下での抵抗の急激な減少は見られなかった。この事実は、一次元ダイマー構造を持つ系においては、アクセプター系物質を高圧印加によって金属化することは困難であるとの結論を得た。これは、分子鎖間の相互作用を高圧印加で増強することは、LOMOの性質上困難であるからである。

以上に結果は、有機物質の超高压下物性研究に重要な知見を与えるものであり、さらに分析を進め、より高い転移温度を持つ有機超伝導体の実現に向けて努力したい。

## 5. 主な発表論文等

[学術論文] (計6件)

- ①. H. Taniguchi, T. Okuhata, T. Nagai, M. Miyashita, K. Uchiyama, K. Satoh, N. Mori, M. Hedo, Y. Uwatoko, High-pressure studies of layered organic superconductors up to 9 GPa: research of pressure effect on exactly and nearly half-filled systems in organics, J. Phys. Soc. Jpn. Supple. A, 76, 168-171(2007). 査読あり
- ②. T. Okuhata, T. Nagai, H. Taniguchi, K. Satoh, M. Hedo, and Y. Uwatoko, High-pressure studies of doped-type organic superconductors, J. Phys. Soc. Jpn. Supple. A, 76, 188-189 (2007). 査読あり

- ③ K. Katayama, T. Nagai, H. Taniguchi, K. Satoh, N. Tajima, and R. Kato High-pressure electronic state of  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br probed by Hall effect, J. Phys. Soc. Jpn. Supple. A, 76, 194-195 (2007). 査読あり
- ④ H. Taniguchi, Okuhata, T. Nagai, K. Satoh, N. Mori, Y. Shimizu, M. Hedo, and Y. Uwatoko, Anomalous pressure dependence of superconductivity in layered organic conductor,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Hg<sub>2.89</sub>Br<sub>8</sub>, J. Phys. Soc. Jpn, 76, 113709-1-4(2007). 査読あり
- ⑤ N. Tajima, R. Kato and H. Taniguchi, Transport properties of an organic Mott insulator  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>, Europhys. Let., 83, 27008p1-p5 (2008). 査読あり
- ⑥ 谷口弘三 有機超伝導：過去、現在、未来 物性研究, 89, 947-962 (2008). 査読なし

[学会発表] (32件)

「分子性導体の機能・構造関連の研究と放射光利用」研究会

- 1) 谷口弘三、1/2 充填からずれた $\kappa$ -ET系の高圧下物性、2007/6/2
- 2) 小松宏彰、片山和弘、谷口弘三、佐藤一彦、河本充司、辺土正人、上床美也、 $\beta'$ -(BEDSe-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>の超高压下物性、2007/6/2

公開研究会「理論から探る磁性科学の展望」

- 3) 谷口弘三、層状有機超伝導体 $\kappa$ -(BEDT-TTF)系のホール効果 (2007/8/1)

特定領域研究「新しい環境下における分子性導体の特異な機能の探索」

- 4) 谷口弘三、1/2 充填からずれた $\kappa$ -ET系の高圧下輸送特性 (2007/7/20)

国際会議 ISCOM2007 (7th International symposium on crystalline organic metals, superconductors and ferromagnets)

- 5) K. Tamura, K. Katayama, H. Taniguchi, K. Satoh, N. Tajima, R. Kato, Hall effect in layered organic superconductor,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Hg<sub>2.89</sub>Br<sub>8</sub>, under high pressure, 2007/9/25

6) H. Komatsu, T. Yoshida, K. Katayama, H. Taniguchi, K. Satoh, A. Kawamoto, M. Hedo, Y. Uwatoko, Physical properties of organic Mott insulator,  $\beta'$ -(BEDSe-TTF) $_2$ ICl $_2$ , under ultra-high pressure, 2007/9/25

7) J. Watanabe, T. Okuhata, H. Taniguchi, K. Satoh, M. Tamura, R. Kato, Diamagnetic transition of  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$  probed by as susceptibility measurements under pressures, 2007/9/25

8) H. Taniguchi, T. Okuhata, K. Katayama, N. Tajima, R. Kato, M. Hedo, Y. Uwatoko, High pressure studies on asn organic nearly half-filled band system,  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ , 2007/9/25

日本物理学会 2008 年第 63 回年次大会

9) 吉田哲茂、佐藤功一、谷口弘三、佐藤一彦、伊藤孝、大石一城、髭本亘、後神達郎、 $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$  の圧力下  $\mu$ SR (2008/3/26)

10) 加藤朝飛、木原工、溝口憲治、坂本浩一、今野信一、風間重雄、谷口弘三、中村敏和、古川貢、 $\beta'$ - 及び  $\beta''$ -(BEDT-TTF)TCNQ の ESR (2008/3/26) 特定領域研究「新しい環境下における分子性導体の特異な機能の探索」

11) 谷口弘三、1/2 充填からずれた  $\kappa$ -型 BEDT-TTF 塩の高圧下輸送特性(2008/1/8)

日本物理学会 2008 年秋季大会

12) 大池広志、谷口弘三、宮川和也、鹿野田一司、共振回路を用いた  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$  における圧力下での電気伝導度測定 (発表日 2008/7/23)

13) 黒崎洋輔、古田旭、谷口弘三、宮川和也、鹿野田一司ドープ型有機導体  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.78}$ Cl $_8$  の圧力下 NMR 測定(2) (発表日 2008/7/23)

第 8 回琉球物性研究会

⑭ 14) 渡辺純也、佐藤秀之、谷口弘三、佐藤一彦、 $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.78}$ X $_8$  (X=Cl, Br)の圧力下交流磁化率測定 (発表日 2008/11/29)

15) 田村圭、谷口弘三、佐藤一彦、田嶋尚也、加藤礼三、ドープ型有機伝導体  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.78}$ Cl $_8$  の圧力下ホール効果 (発表日 2008/11/29)

16) 高藤樹、谷口弘三、佐藤一彦、 $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  の圧力下ホール効果 (発表日 2008/11/29)

17) 天川智之、谷口弘三、佐藤一彦、有機導体(BEDT-TTF)(TCNQ)の圧力下結晶合成 (発表日 2008/11/29)

18) 眞鍋葉子、谷口亜梨早、谷口弘三、佐藤一彦、石井康之、層状有機絶縁体(BPDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の合成と物性研究 (発表日 2008/11/29)

19) 谷口亜梨早、眞鍋葉子、谷口弘三、佐藤一彦、有機超伝導体  $\kappa$ -(MDT-TTF) $_3$ AuI $_2$  の物性、(発表日 2008/11/29)

20) 谷口弘三、箭内敏典、佐藤一彦、コルビノディスク型温度勾配を用いた角度分解熱電能測定法の開発、(発表日 2008/11/29)

日本物理学会 2009 年第 64 回年次大会

21) 佐藤功一、谷口弘三、佐藤一彦、伊藤孝、髭本亘、後神達郎、 $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ の圧力下  $\mu$ SR II” (発表日 2009/3/28)

22) 大池広志、宮川和也、鹿野田一司、谷口弘三、村田恵三、三角格子モット絶縁体にドープされた系、 $\kappa$ -(ET) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ 、における圧力下非接触電気抵抗測定 (発表日 2009/3/28)

23) 田村圭、谷口弘三、佐藤一彦、田嶋尚也、加藤礼三、ドープ型有機伝導体  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.78}$ Cl $_8$  の圧力下ホール効果 (発表日 2009/3/28)

24) 渡辺純也、佐藤秀之、田村圭、谷口弘三、佐藤一彦、 $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.78}$ Cl $_8$  の圧力下交流磁化率測定 (発表日 2009/3/28)

1<sup>st</sup> International Forum on Frontier Photonics (at Saitama University)

25) Hiromi Taniguchi, Kazuhiko Satoh, Masashi Kosaka, Susumu Katano, Yoshiki Imai, Tetsuro Saso and Kazuo Hida, Research activity report of solid-state physics group (2009/3/5)

26) Arisa Taniguchi, Yoko Manabe, Hiromi Taniguchi, and Kazuhiko Satoh, Transport properties of an organic superconductor

$\kappa$ -(MDT-TTF)<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub> (2009/3/6)

27) Hideyuki Sato, Itsuki Takatou, Jyunya Watanabe, Hiromi Taniguchi, and Kazuhiko Satoh, Diamagnetic transition of pressure-induced superconductivity in a layered organic conductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> (2009/3/6)

28) Toshinori Yanai, Hiromi Taniguchi, and Kazuhiko Satoh, The measurement of angle-resolved thermoelectric power in a layered organic conductor

$\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> (2009/3/6)

29) Masaya Tsunoda, Kazuhiko Satoh and Hiromi Taniguchi, Synthesis and magnetism of an antiferromagnetic insulator  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBrCl (2009/3/6)

30) Itsuki Takatou, Hiromi Taniguchi and Kazuhiko Satoh, Investigation of Hall effect across the Mott-insulator-Metal transition in a layered organic system  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> (2009/3/6)

11th International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation, and Resonance

31) K. Satoh, H. Fujita, K. Katayama, H. Taniguchi, T. U. Ito, K. Ohishi, W. Higemoto,  $\mu$  SR study of unconventional organic superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>Hg<sub>2.89</sub>Br<sub>8</sub> (2008/07/21)

32) K. Satoh, K. Sato, T. Yoshida, H. Taniguchi, T. U. Ito, K. Ohishi, W. Higemoto,  $\mu$  SR study of organic antiferromagnet  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> under high pressure (2008/07/21)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷口弘三 (Taniguchi Hiromi)

埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50323374