

## 層状有機物質における超高静水圧下超伝導の観測

埼玉大学理学部 谷口弘三

有機結晶は、圧力に対して敏感であることはよく知られている。このことは、有機結晶が、ほとんどファンデルワールス力のみによって弱く凝集しているという事実に起因する。有機結晶の中に、主に伝導性という機能性を示す、電荷移動錯体という一連の物質群があるが、この物質群の物性研究においても、圧力印加は強力な武器である。実際、圧力誘起の超伝導を代表に、多くの電子状態制御の成功例が過去に存在している。これらの研究は、BeCu 合金からなるピストンシリンダー型圧力発生装置を用いた、0~2GP 程度の圧力領域での物性測定によるものである。一方、それ以上の圧力領域の研究例は、一部の例外を除いてほとんど存在しないのが現状である。この意味で、2GPa 以上の圧力領域には、電荷移動錯体にとって研究対象として十分興味深い広大なフィールドが広がっていると言える。

このような状況において、近年、小生を中心とする研究グループは、キュービクアンビル型圧力発生装置を、有機電荷移動錯体に適用するべく研究を行っている。この装置は、地球物理学などの分野で、高温超高压下での物質合成に活躍していた装置を、元物性研究所毛利信男教授が低温物性測定を可能にするように工夫を凝らし開発した装置である。現在は、東京大学物性研究所上床研究室が引き継ぎ、小生らのような共同利用者に開放している。この装置の特徴は、最大到達圧力が、8.0~10.0GPa であり、そのような超高压領域においても、静水圧性が良いという特徴を持つ。この装置を電荷移動錯体に適用したという例は過去にほとんどなかったが、小生らは、近年、様々な施行作後のすえ、この装置の有機結晶への適用技術をほぼ完全に習得した。現在は、超高压下で、特に超伝導を出現させるべく研究を行っているが、ごく最近、ある種の層状有機絶縁体において、8.2GPa で超伝導を観測したので、結果について報告する。

$\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> は、常圧超伝導体を多く輩出している $\beta$ -型と類似の構造をとるが、アニオンサイズが小さいことに起因して、結晶構造が少し異なる<sup>1)</sup>。このことが、伝導層の BEDT-TTF 分子配列に影響を及ぼし、結果的に、開いた擬一次元的なフェルミ面を与えている<sup>1)</sup>。また、分子の2量体化構造が、著しく強められることも、判明している<sup>1)</sup>。常圧での電気抵抗は、全温度領域で半導体的であり、磁化率の値は大きく、ま

た温度依存性は激しい<sup>ii</sup>。スピン系は 22K で反強磁性に秩序化することがわかっており、<sup>13</sup>C-NMR の実験から、コメンシュレートなスピン構造の存在が明らかになっている<sup>iii</sup>。以上のことより、この物質は、Mott 絶縁体と見なせる。

このような、物質への圧力印加は、局在した電子が遍歴し始めるときに、何らかの異常な電子状態が得られないかといった、おおいなる期待をはらんでいる。ところが、この物質の絶縁性は強固であり、金属化させるには、通常のピストンシリンダー型圧力発生装置の圧力では、到底、不十分であると考えられた。そこで、キュービックアンビル型圧力発生装置をこの物質に適用し、最高で 9.4GPa までの電気抵抗測定を行なった。その結果、図 1 のように半導体的振る舞いは、徐々に抑えられ、6GPa を超える圧力下で、高温側で金属的な温度依存性が得られ始めた。さらに加圧すると、8GPa 付近で、全温度領域が金属的となり、図 2 のように最高で 14.2K の超伝導が観測された。それ以上の加圧は、転移温度を下降させた。この 14.2K の超伝導の観測は、有機物質における世界記録を 12 年ぶりに塗り替えたものである。

本研究は、宮下将、内山賢一、佐藤一彦、毛利信男（以上埼玉大学）、上床美也、辺土正人（以上東大物性研）、岡本博之（金沢大医）、宮川和也、鹿野田一司（以上東大工）の各氏との共同研究である。

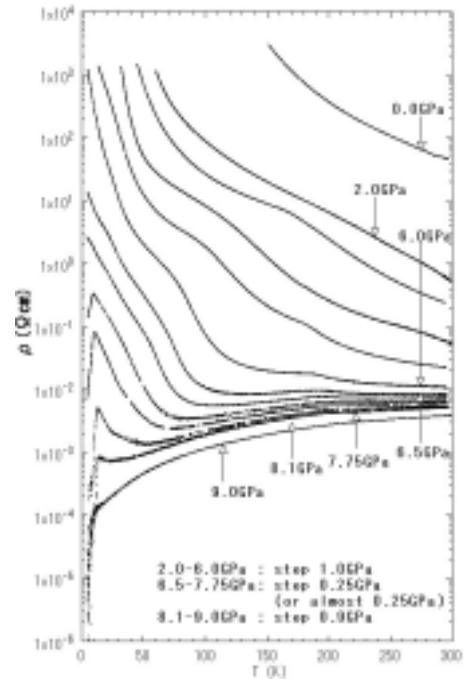


図 1

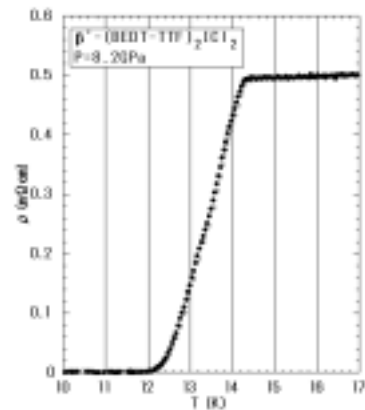


図 2

<sup>i</sup> H. Kobayashi et al., Chem. Lett. 89 (1986)

<sup>ii</sup> N. Yoneyama et al., Synth. Met. **86**, 2029 (1997)

<sup>iii</sup> K. Miyagawa et al., private commun.; 鹿野田一司 日本物理学会誌 **54**,107(1999)