

目次

| | | |
|--------|--|----|
| 1. | 序論..... | 3 |
| 1-1. | 超伝導の歴史..... | 3 |
| 1-2. | グラファイト層間化合物 (GIC) | 4 |
| 2. | 超伝導..... | 5 |
| 2-1. | 電気抵抗の消失 | 5 |
| 2-2. | マイスナー効果 | 6 |
| 2-3. | 第一種・第二種超伝導体 | 8 |
| 2-4. | BCS 理論..... | 10 |
| 3. | グラファイト層間化合物 (GIC) | 12 |
| 3-1. | グラファイト..... | 12 |
| 3-2. | GIC | 13 |
| 3-3. | 超伝導 GIC..... | 15 |
| 3-4. | CaC ₆ | 17 |
| 4. | 研究目的 | 19 |
| 5. | 実験方法・測定装置 | 20 |
| 5-1. | 試料作製法 | 20 |
| 5-2. | 粉末 X 線回折測定 (XRD) | 21 |
| 5-3. | 超伝導量子干渉磁束計 (SQUID) による直流磁化測定 | 22 |
| 5-4. | 電子線マイクロアナライザ (EPMA) による電子状態観測 | 23 |
| 5-4-1. | 測定対象となる試料・X 線の種類..... | 24 |
| 5-4-2. | C-K α 線スペクトルからの C 2p π スペクトル抽出..... | 24 |
| 6. | 結果..... | 28 |
| 6-1. | 粉末 X 線回折測定 (XRD) | 28 |
| 6-2. | 直流磁化測定..... | 29 |
| 6-3. | EPMA | 30 |
| 6-3-1. | CaC ₆ とグラファイトの C 2p π スペクトルの比較..... | 30 |

| | |
|---|----|
| 6-3-2. CaC_6 と KC_8 の C $2p\pi$ スペクトルの比較..... | 33 |
| 6-3-3. $\text{CaC}_6, \text{Ca}, \text{CaCO}_3$ の Ca-L α | 34 |
| 7. まとめ..... | 35 |
| 8. 参考文献..... | 36 |
| 9. 謝辞..... | 37 |

1. 序論

1-1. 超伝導の歴史

超伝導は、1911年にオランダの Heike.Kamerlingh.Onnes の研究所で発見された^[1]。金属の電気抵抗の温度依存性を研究していた Onnes は、水銀を冷却していくと液体ヘリウム温度で水銀の電気抵抗が突然ゼロに近い値となったことを発見した (図 1-1)。それ以降は様々な超伝導体が発見されており、現在では超伝導転移温度は 100K を超えるものもある (図 1-2)。超伝導状態における直流電気抵抗はゼロに非常に近く、ソレノイドの中の超伝導電流の減衰に関する研究では、核磁気共鳴法を用いた精密な磁化測定によって、減衰時間は 100,000 年以下ではないと結論している。1933年にはドイツの Fritz.Walther.Meissner が、超伝導が示す性質のひとつであるマイスナー効果を発見した^[2]。マイスナー効果とは、弱磁場の中にあるバルク超伝導体が、その内部の磁束密度がゼロとなる完全反磁性体のようにふるまうことである。以上のような特徴を持つ超伝導現象は、1957年に John.Bardeen、Leon.Neil.Cooper、John.Robert.Schrieffer らが提唱した BCS 理論により理論的に説明されている^[3]。しかし、1986年、この BCS 理論によってそのメカニズムが説明し得ない銅酸化物超伝導体が発見された。100K を超える転移温度を持つこの超伝導体には、数十 K が限界とされる BCS 理論とは別の現象が起こっていると期待され、現在も実験、理論の両面から研究が盛んに行われている。またその後も、銅酸化物や有機系、鉄系など、さまざまな元素をベースとした超伝導体が発見されている。

これらの超伝導材料を応用する際に、硼素や炭素などの軽元素をベースとした超伝導体の利点を考えると、軽量であること、資源的にも豊富で原料が安価であること、機械的にタフであること、などが挙げられる。こういった観点から、軽元素ベースの超伝導体の超伝導機構や、より高い転移温度を持つ物質が存在するか、などが研究されている。

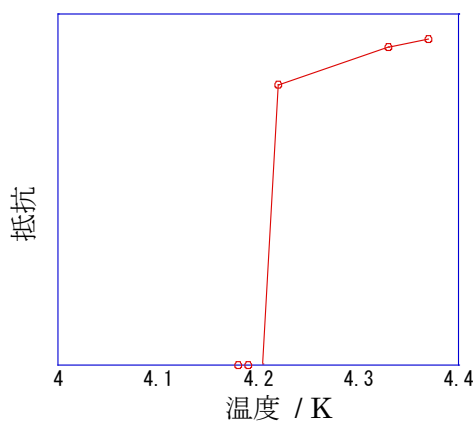


図 1-1. Hg の電気抵抗の温度依存性

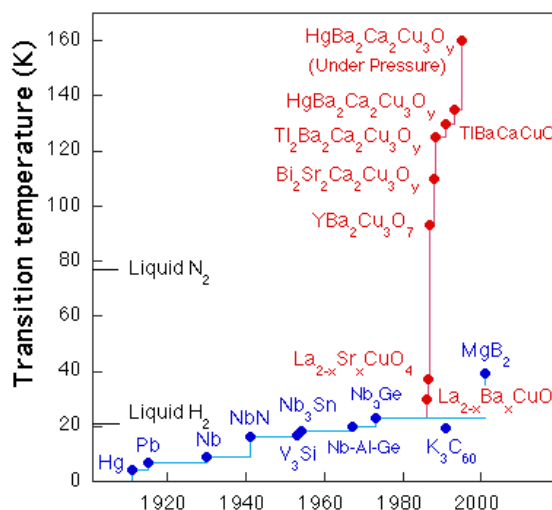


図 1-2. 超伝導転移温度の変遷

1-2. グラファイト層間化合物 (GIC)

中でも、グラファイトをベースにしたグラファイト層間化合物 (GIC) の歴史は古く、グラファイト層間に挿入する物質によって多様な物質を生成する。GIC の中には超伝導性を持つものがあり、その多くはアルカリ金属やアルカリ土類金属を挿入物質としたものである。これらは 1965 年に KC_8 ^[4]が発見されて以来、より高い転移温度を求めて超伝導 GIC 探索が行われてきた。しかし、その転移温度は長い間 1K 程度に過ぎなかった。そんな中、挿入原子をアルカリ金属からアルカリ土類金属に代えると、転移温度が大きく上昇することが発見された。特に、 CaC_6 では $T_c = 11.5\text{K}$ である (多くの超伝導 GIC の転移温度が数 K 程度、2 番目に高い T_c は 6.5K)。これらの超伝導物性は実験的にも理論的にも盛んに研究されてきたが、そのすべてに関してコンセンサスが得られているわけではない。アルカリ金属 GIC とアルカリ土類金属 GIC に共通するモデルは提唱されており、 CaC_6 の高い T_c の由来を調べた先行実験もある。しかし、挿入金属の Ca の伝導電子が持つ超伝導への寄与に関して、まだ解明されていない部分がある。次のような結果を得た先行研究がある。1. 層間原子が作るインターレイヤーバンドがフェルミ準位近傍に位置し、2. そのインターレイヤーバンドに Ca 3d 電子が流れ込むことで E_F の状態密度が増大し、これが CaC_6 の高い超伝導転移温度に寄与している。先行研究ではこの様子を共鳴光電子分光で観測している (図 1-3^[5])。また我々は、 CaC_6 の Ca-L 吸収端近傍の X 線吸収発光分光測定を行い、Ca 3d 準位が空状態でないことを確認している^[6]。本研究では、電子状態の観点から CaC_6 の超伝導性を議論する。

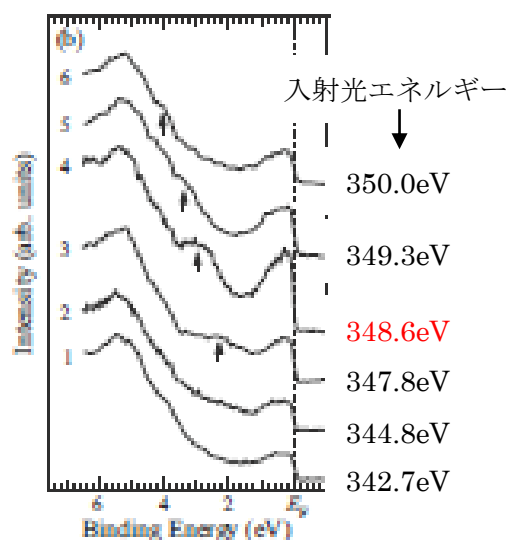


図 1-3. 共鳴光電子分光. Ca-3d と Ca-2p の結合エネルギー差 (348.6eV) の周辺のエネルギーを持つ入射光による CaC_6 の E_F 近傍の電子状態の変化.

2. 超伝導

2-1. 電気抵抗の消失

超伝導現象の大きな特徴のひとつは、電気抵抗がゼロになることである。ゼロになるといっても、厳密にゼロと定義するのは難しい。直接的に電気抵抗を測定しようとするとき、例えば $10^{-5} \Omega$ オーダーまで抵抗を測定できる装置を用いたとき、 $10^{-6} \Omega$ の抵抗を測定することができない。しかし電流の減衰を観測することは可能である（実際に抵抗がゼロであれば、電流は減衰しないはずであるが）。その方法は、磁場を検出することである。まず超伝導リングを作って電流を流してみる。その超伝導電流が発生する磁場の変化を測定することで、電流が減衰していることを確認できる。過去の実験では、超伝導体を流れる永久電流の減衰時間は 10^5 年以下ではない、と結論しているものもある。

そもそも電気抵抗とは何か。電位差 E が存在する場において電子は常に力 $F = eE$ を受けている。ところがオームの法則 $V = IR$ を見ると、時間経過によって電流 I の値は変化しない。すなわち、常に力を受け続けているはずの電子は等速度運動をしていることになる。これは、金属の伝導性を担う電子である自由電子の動きが抵抗に邪魔されているせいである。この抵抗の正体は、負の電荷を持つ電子とは相対する正の電荷を持つ格子の振動である。この格子振動はフォノンと呼ばれる。フォノンは温度の低下と共に弱くなっていくが、負の電荷を持つ電子が格子振動を励起してしまう（図 2-1）。ゆえに、ただ冷却しただけでは超伝導相にはならないことになる。

ではどのようにして電気抵抗がゼロになるのかというとその正体は、2 個の電子がペアを作っているのである。このペアのことをクーパー対と呼び、2 個の電子間でエネルギー損失が無い状態を作っている。第一の電子により歪んだ（第一の電子からエネルギーを奪った）格子から、第二の電子がエネルギーを奪う（格子の歪みが直る）ことでエネルギー損失を無くしている。また 2 個の電子がペアを作るというのには、フェルミ粒子がボーズ粒子になるという結果を伴う。フェルミ粒子は、ひとつのエネルギー準位に粒子が 2 個まで存在できる。それに対してボーズ粒子は、すべての粒子が最低のエネルギー状態に分布することが出来る。

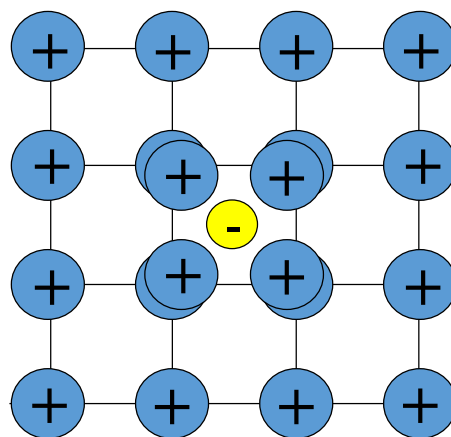


図 2-1. 絶対零度においても電子は正の格子との間に働くクーロン力によって歪み、格子振動を励起してしまう

2-2. マイスナー効果

電気抵抗がゼロになることに加えて、超伝導現象に伴う特徴の二つ目として、マイスナー効果が知られている。Fritz Walther Meissner と Robert Ochsenfeld は 1933 年に、超伝導体を磁場の中で転移温度以下に冷却すると、転移点で磁束密 B の束線は外に押し出されることを発見した (図 2-2)。このマイスナー効果は、試料内部においては $B = 0$ であるかのよう振舞うことを示す。定量的には、次の式に従う。

$$B = B_a + \mu_0 M = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{M}{B_a} = -\frac{1}{\mu_0} = -\epsilon_0 c^2$$

$B = 0$ となる結果は、超伝導体が抵抗の無い物質とするだけでは説明できない。オームの法則 $\vec{E} = \rho \vec{j}$ を見ると、 \vec{j} が有限の状態では抵抗 ρ をゼロにしたとすると、 \vec{E} がゼロでなければならない。ここでマクスウェル方程式 $d\vec{B}/dt = -\nabla \times \vec{E}$ を見ると、抵抗がゼロであるとき (すなわち \vec{E} がゼロであるとき) $d\vec{B}/dt = 0$ となるが、 $\vec{B} = 0$ ではない。つまり $\vec{B} = 0$ が自明でないだけでなく、超伝導体内部を通過する磁束が、転移点を下回る温度になっても変化しないはずである。このことから、超伝導体が、ただ抵抗がゼロである完全導体とは異なると考えられる。したがってマイスナー効果は超伝導の本質的な性質であると言える。ただし、大きすぎる磁場は超伝導状態を破壊してしまう。超伝導を破壊してしまう磁場のしきい値を臨界磁場 (H_c) といい、これは温度の関数である (図 2-3)。ちなみに、大きすぎる電流を流した際も超伝導状態は壊れてしまう。このときのしきい値は臨界電流 (j_c) という。

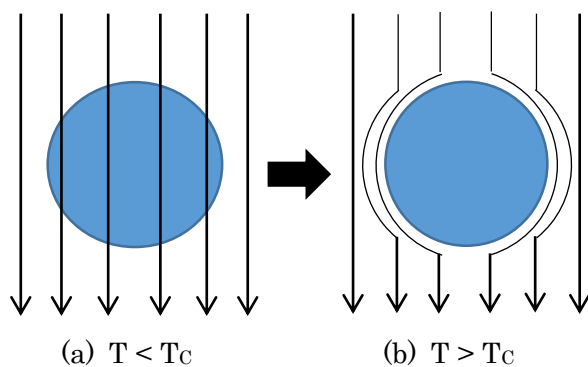


図 2-2. マイスナー効果. 転移温度以下になると、超伝導体内部を貫く磁束は外にはじき出される。

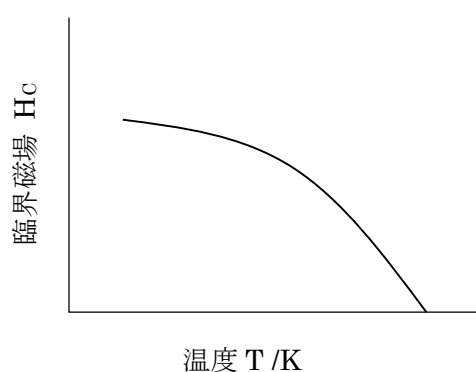


図 2-3. 臨界磁場の温度依存性.

また、超伝導体の表面は磁場の侵入を許してしまう。この磁場は、表面から指数関数的に減衰していく。境界面での磁場を $B(0)$ とすると、超伝導体内部では

$$B(x) = B(0)e^{(-x/\lambda_L)}$$

となる。磁場の侵入の深さの目安である λ_L は、ロンドン侵入長と呼ばれる。また、これと独立な長さとしてコヒーレンス長 (ξ) がある。これは、超伝導電子密度が大きく変化する長さの目安となる。境界での超伝導電子密度はゼロであり、表面から深さ ξ のところで内部の超伝導電子密度に回復する。超伝導体表面付近の磁場の変化、超伝導電子密度の変化の様子を模式的に図 2-4 に示す。

なお、超伝導体がこの反磁性の特徴の違いによって、超伝導体を 2 種類に分けられる (これは、 $\lambda < \xi$ であるとき第一種超伝導体、 $\lambda > \xi$ であるときに第二種超伝導体となる)。これを次節で説明する。

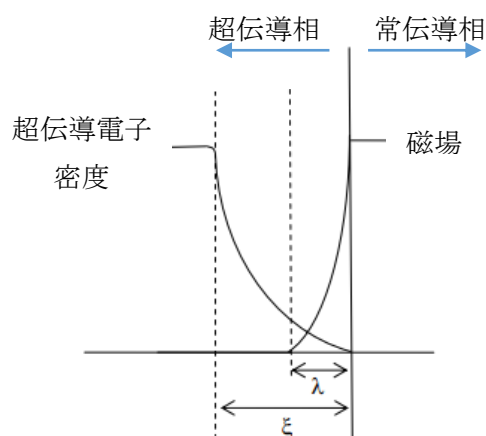


図 2-4. 超伝導体表面の磁場変化と超伝導電子密度変化の模式図。

2-3. 第一種・第二種超伝導体

超伝導体は転移温度以下において反磁性を示すが、十分大きい磁場中ではこの特性が失われてしまう (2-2. マイスナー効果参照)。この超伝導状態の壊れ方によって、超伝導体を2種類に分類することが出来る。

転移温度以下における超伝導体の磁化曲線は図 2-5(a)(b)のようになる。図 2-5(a)のように、印加磁場を強くして $H = H_C$ となった途端に超伝導状態が壊れてしまうものを第一種超伝導体と呼ぶ。これに当てはまらない超伝導体は図 2-5(b)のような振る舞いをし、第二種超伝導体と呼ばれる。単体の超伝導体のほとんどが第一種超伝導体であり、 H_C の値は非常に低い。それに対して第二種超伝導体は2つの臨界磁場、下部臨界磁場 H_{C1} と上部臨界磁場 H_{C2} を持つ。第二種超伝導体は磁場が下部臨界磁場 H_{C1} を越えると超伝導体内部を徐々に磁束が通過し始め、上部臨界磁場 H_{C2} を超えたところで完全に常伝導相に移行する。つまり $H_{C1} \leq H \leq H_{C2}$ では、超伝導相と、それに囲まれている常伝導相が共存している状態を作っている。磁束が糸を通したように超伝導体を貫いていることから、これをボルテックス状態 (渦糸状態) と呼ぶ。

H_{C2} は H_{C1} と比較して非常に大きく、超伝導状態が強磁場に耐えうるその特性から、第二種超伝導体は応用範囲も広い。第二種超伝導体には化合物、合金などが当てはまる。表 2 に第一種・第二種超伝導体となる物質の一部を挙げた。

なお、本研究で取り扱うグラファイト層間化合物 (GIC) は第二種超伝導体である。

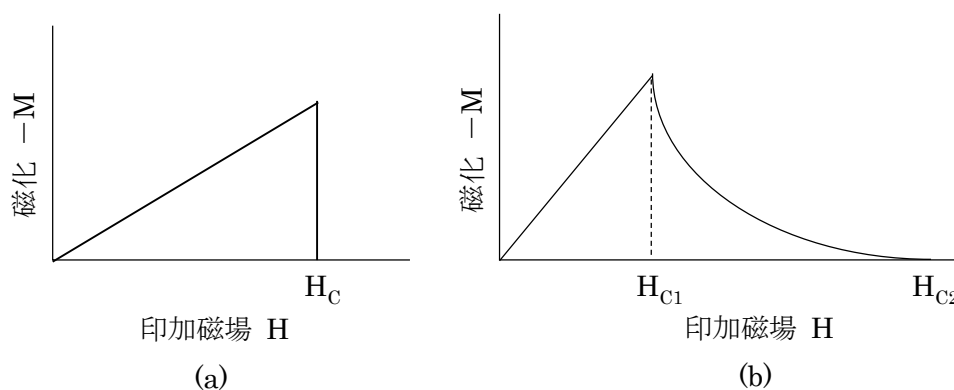


図 2-5. (a)第一種超伝導体の磁場-磁化曲線
(b)第二種超伝導体の磁場-磁化曲線

表 2. 第一種・第二種超伝導体の一例.

(a) 第一種超伝導体

| 物質 | T_c (K) | H_c (kOe) |
|----|-----------|-------------|
| Al | 1.175 | 0.105 |
| Hg | 4.15 | 0.411 |
| Mo | 0.915 | 0.096 |
| Pb | 7.196 | 0.803 |
| Ti | 0.40 | 0.056 |

(b) 第二種超伝導体

| 物質 | T_c (K) | H_{c1}/H_{c2} (kOe) |
|--|-----------|---|
| Nb ₃ Ge | 21.8 | / ~370 |
| MgB ₂ | 39 | 0.1(//c), 0.15(⊥c) / 20(//c), 80(⊥c) |
| Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _y | 110 | 0.0018(//c), 0.0008(⊥c) / 110(poly) |
| YBa ₂ Cu ₃ O ₇ | 92 | 0.275(//c), 0.06(⊥c) / 122(//c), 574(⊥c) |

2-4. BCS 理論

超伝導の量子論の基礎としては 1957 年、Bardeen、Cooper、Schrieffer らによって BCS 理論が発表された。この理論は広い範囲の物質に応用できる。高温超伝導体などにおいては他の理論的解釈も要するが、その基礎的な理解に BCS 理論は欠かせない。

BCS 理論は以下の性質を持つ。

1. 電子間の引力は、励起状態とはエネルギーギャップだけ離れた基準状態を与えることができる。臨界磁場、熱的性質、およびほとんどの電磁的性質はこのエネルギーギャップの結果である。

2. 電子 - 格子 - 電子相互作用は観測される大きさのエネルギーギャップを与える。この間接的な相互作用は次のような過程で生ずる。一つの電子が格子と相互作用して、格子をひずませる。第二の電子がこの格子のひずみを感じて、それに応じて自身のエネルギーをなるべく低くするように振舞う。こうして、格子変形を通して第二の電子が第一の電子と相互作用する。

3. ロンドンの侵入の深さと固有コヒーレンスの長さは BCS 理論の自然の結果として出てくる。ロンドン方程式は空間的にゆっくり変化する磁場に対して得られる。それゆえ、超伝導の中心的な現象であるマイスナー効果が自然に導かれる。

4. 元素または合金に対する転移温度を決める式はフェルミ準位のところの一方方向スピンの電子状態密度 $D(\epsilon_F)$ と電子 - 格子 - 電子相互作用 U とを含んでいる。この相互作用は電気抵抗から評価できる。なぜなら、室温での抵抗は電子 - 格子 - 電子相互作用の尺度を与える。 $UD(\epsilon_F) \ll 1$ の場合には、BCS 理論は

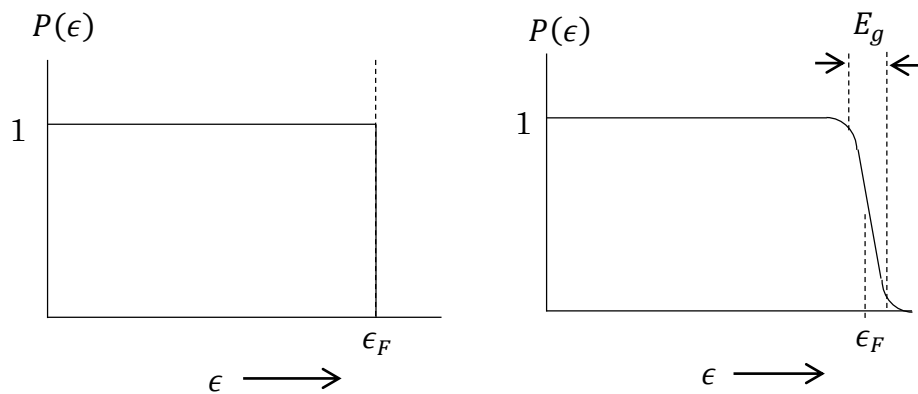
$$T_c = 1.14\theta \exp[-1/UD(\epsilon_F)]$$

を预言する。ここで、 θ はデバイ温度、 U は引力相互作用である。 T_c についてのこの結果は、少なくとも、定性的には実験データによって満足されている。また、室温での抵抗が高い物質ほど U が大きく、超伝導にもなりやすい。

5. 超伝導リングを通る磁束は量子化され、電荷の有効単位は e ではなく、 $2e$ である。BCS 基準状態は電子対を含んでいる。対の電荷 $2e$ で表された磁束の量子化が BCS 理論の結論として出てくる。

BCS 超伝導体の電子の占有状態に関しては次のような特徴がある。相互作用の無いフェルミ気体の基準状態は完全に満ちている。この上端であるフェルミ面から一つ電子を上状態に持ち上げると励起状態が得られる。BCS は、電子間に適当な引力相互作用があれば、新たな基準状態 (超伝導状態) は最も低い励起状態からエネルギー E_g だけ離れていることを示す (図 2-6)。また BCS 状態の特徴は、1 粒子準位が対になって占有されていることである。このような対をクーパー対とよぶ。これは、電子がボース粒子となったことで許される現象である。ひとつのエネルギー準位に 2 個の電子のみが占有できるフェルミ粒子に対して、ボース粒子は最低エネルギー状態に全ての粒子が分布できる。

なお、本研究で取り扱うグラファイト層間化合物（GIC）は BCS 的な超伝導発現機構が主であると言われている。



(a) 相互作用のないフェルミ
気体の基準状態

(b) BCS の基準状態

図 2-6. 運動エネルギー ϵ の 1 電子状態が占有されている確率 P
(両曲線とも絶対零度に対するもの)

3. グラファイト層間化合物(GIC)

3-1. グラファイト

グラファイトの結晶構造を図 3-1 に示す。炭素から成る六方晶系の物質で、炭素原子が六員環を作って広がる平面が積み重なる層状構造を持っている (C-C 間が 1.421\AA 、層間隔が 3.354\AA)。2s、2p の 4 つの価電子のうち 3 つが平面内に伸びる sp^2 混成軌道と呼ばれる σ 軌道を形成し、残り 1 つが σ 軌道に垂直方向の π 軌道となる。すなわち、平面内では強固な共有結合を、平面に垂直方向の層間では弱いファンデルワールス結合を形成している。

グラファイトの積層構造は、ある平面上の炭素原子が、一つ上の六員環の中心に存在し、ABAB という秩序を持って形成している。すなわち、第 1 層と第 3 層の炭素原子が鉛直方向の一本の軸 (c 軸。平面方向の 2 本の軸を a、b 軸とする) を貫いている。また、ABCABC となっている斜方晶形の積層構造も存在する。

本研究で使用したグラファイト原料は、グラフォイルと呼ばれる工業用グラファイトシートである。グラフォイルは安価で大量に入手可能であるのと引き換えに a 軸、b 軸の向きが揃っていない。

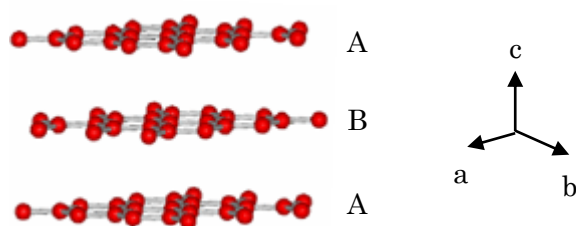


図 3-1. グラファイトの結晶構造 (六方晶).
ある面の炭素原子と同じ c 軸上にある炭素原子は平面 2 層ごとの周期で存在する.

3-2. GIC

グラファイトの層間に原子や分子が挿入されてできる物質が、グラファイト層間化合物 (GIC) である。グラファイトの層間には各種原子、分子、イオンが侵入しやすく、これによってできた化合物も層状構造を維持している。ただし、グラファイトの積層構造をそのまま保つのではなく、挿入物質層を含めた新たな配列を生じる。また、層間に挿入される物質は、金属や塩化物、フッ化物など多様に存在する (表 3-1)。

GIC は、グラファイト層間中の挿入物質の配置によって、ステージ数でその状態を表す。挿入物質層が挟むグラファイト層の数をステージの次数としている。例えば Li を挿入物質とした Li-GIC では LiC_6 はステージ 1、 LiC_{12} はステージ 2 である。異なるステージ数の GIC は、反応温度や反応時間、原料の割合などといった作製条件を変えることによって、狙って作製することが容易である場合も多い。例えば K-GIC では、合成温度を変えることによってグラファイトが吸収する K の量が変わる。K-GIC 作製の様子とステージ数の変化を図 3-2 に示す。また GIC は c 軸に強い配向性を持つことから、X 線回折スペクトルは、(00 l) からの回折波が強く観測される。グラファイト層間に物質が挿入されると、挿入物質の種類によって層間距離が決まった距離だけ広がるので、によってステージ数の違いを確認することができる。

表 3-1. 挿入物質ごとの GIC の一例

| 挿入物質 | GIC |
|------|--|
| 金属 | CaC_6 , YbC_6 , KC_8 , KC_{24} , KHgC_4 , KHgC_8 , $\text{RbTl}_{1.5}\text{C}_4$, ... |
| 塩化物 | $\text{AuCl}_3\text{C}_{12.6}$, $\text{NbCl}_{5.2}\text{C}_{40}$, $\text{FeCl}_3\text{C}_{6.1}$, $\text{WCl}_6\text{C}_{70}$, ... |
| フッ化物 | $\text{F}(\text{HF})_{0.2-0.5}\text{C}_{2-3}$, $\text{SiF}_5\text{C}_{24}$, AsF_5C_8 , $\text{BrF}_3\text{C}_{8.9}$, ... |

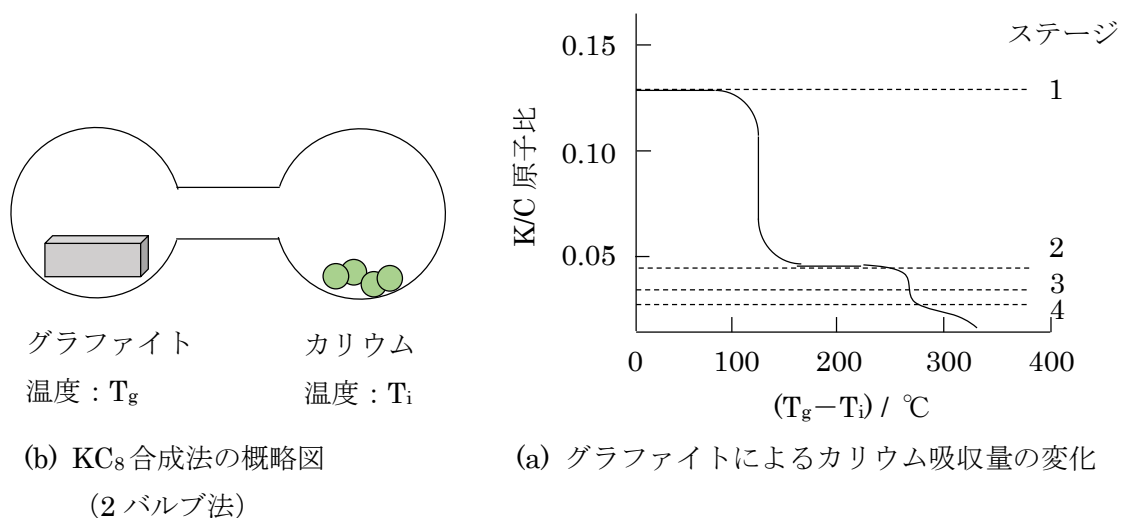


図 3-2. K-GIC 作製時のステージ数制御

最後に、本研究で取り扱う CaC_6 に関連して、アルカリ金属・アルカリ土類金属を挿入物質とした GIC について述べる。金属 GIC は挿入物質によって異なる積層構造を形成する。このうち化学式が MC_6 となる GIC について、その配列規則を表 3-2 に示す。また、層間原子の面内配列を図 3-3 に示す。表中に示した GIC は、すべてステージ 1 である。この他には、異なる挿入物質を採用した際の MC_8 型や、 MC_6 型の高次のステージ数の $\text{MC}_{12}, \text{MC}_{24}$ など存在する。

表 3-2. MC_6 型 GIC とその積層配列

| MC_6 型 GIC | 積層配列規則 |
|---------------------|---------------------------|
| LiC_6 | $A\alpha A\alpha A\alpha$ |
| CaC_6 | $A\alpha A\beta A\gamma$ |
| EuC_6 | $A\alpha A\beta A\alpha$ |
| YbC_6 | $A\alpha A\beta A\alpha$ |

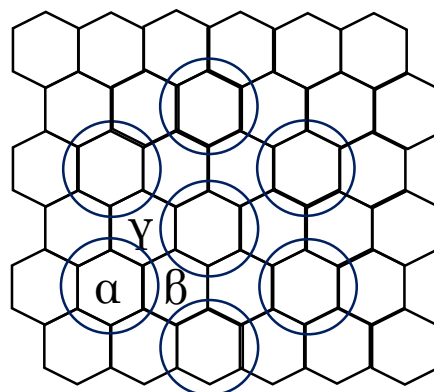


図 3-3. GIC 中の層間原子の面内配列
(特定の高さの面内にある層間原子は○の位置に存在する)

3-3. 超伝導 GIC

超伝導を発現する GIC は、1965 年に KC_8 において発見された。それ以降いくつかの超伝導 GIC が見つかり、その挿入元素にはアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類などがある。しばらくの間は、これら超伝導 GIC の T_c はいずれも数 K 程度に留まっていたが、2005 年に、 CaC_6 がそれまでより一桁高いオーダーの転移温度 ($T_c = 11.5\text{K}$ ^[7]) を持つことが分かった。現在のところ、11.5K が最高の T_c である。

超伝導 GIC の一部について、各物質を転移温度とともに表 3-3 に示す。超伝導 GIC の T_c の高低に関しては、これまでの実験結果からある程度の傾向がうかがえる。それは、1. 挿入する金属原子が小さく、2. GIC の層間距離が短く、3. 挿入金属の価電子数が多いほど高い T_c に有利ということである。図 3-4 に超伝導 GIC の層間距離と転移温度の関係を示す。この条件は、挿入金属の伝導電子が炭素の π 軌道へ流れ込みやすく、フェルミ準位での状態密度が増加しやすいと考えることができる。ゆえに、上記のような特徴によって BCS 超伝導体である GIC の T_c が高くなることは、定性的に理解しやすい。

また T_c に関してはこれだけでなく、層間原子が作るインターレイヤーバンドが大きく関わっていることが、先行研究の結果から予測されている。グラファイトの層間に金属を挿入すると 3D 系のインターレイヤーバンドを作る。インターレイヤーバンドはフェルミ準位より高い位置にあるが、グラファイト層間に存在する金属イオンの引力効果によって下がってくる。例えば KC_8 と CaC_6 では、 K^+ より Ca^{2+} のほうがインターレイヤーバンドの準位を大きく下げる。これと併せて、イオン半径において $\text{Ca} < \text{K}$ の関係から層間距離に関して $\text{CaC}_6 < \text{KC}_8$ となることもあり、 CaC_6 では 3D 電子密度がより増加する (KC_8 では $n = 3.5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ であったのに対して CaC_6 では $n = 2.4 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ と約 7 倍にまで増加している^[8])。これらのことが、超伝導の発現や T_c の高低を決めるための重要な要素であることは、

表 3-3. 代表的な超伝導 GIC とその転移温度

| 超伝導 GIC | 転移温度 /K |
|----------------|---------|
| CaC_6 | 11.5 |
| YbC_6 | 6.5 |
| SrC_6 | 3.1 |
| BaC_6 | 0.2 |
| KC_8 | 0.55 |
| CsC_8 | 0.1 |

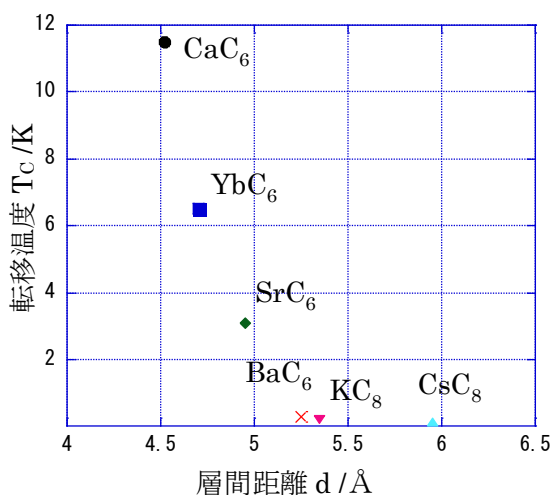


図 3-4. 超伝導 GIC の層間距離と転移温度の関係

インターレイヤーバンドに電子が入っていない LiC_6 が超伝導性を示さない⁹⁾ ことを見ても分かる (LiC_6 は、超伝導性を除いた全般的な物性は他の超伝導 GIC とよく似ている)。すなわち、GIC の超伝導に関してはインターレイヤーバンドの電子が非常に重要だと言える。

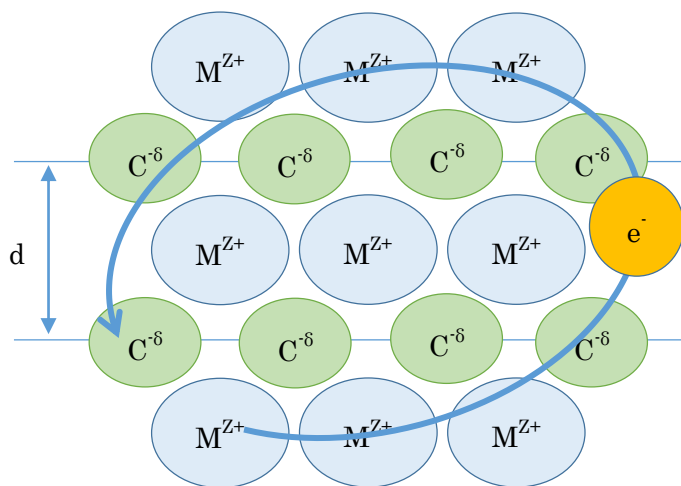


図 3-5. 超伝導 GIC の模型. インターレイヤーバンドに入った 3D 電子は M^{Z+} と $\text{C}^{-\delta}$ のゆらぎに起因する引力を感じる.

3-4. CaC₆

超伝導 GIC のうち、最も高い T_c を持つのが CaC₆ である。CaC₆ の結晶構造を図 3-6 に示す。CaC₆ では、Ca-3d 電子がフェルミ準位上に存在することが、光電子分光を用いた実験から分かっている^[5]。図 3-7 にその実験結果を示す。これは、Ca 2p-3d 間の差と同じエネルギーを持つ入射光によってフェルミ準位の状態が増加している様子を観測している。また、CaC₆ の Ca 2p の結合エネルギーが CaO より Ca 金属のそれに近いことから、Ca 3d 由来の伝導電子が Ca サイトに存在する可能性は大いにあると言える。これらは、前節で述べたように CaC₆ の高い T_c には Ca 3d が作るインターレイヤーバンドが欠かせない役割を果たしている、という予想を支持している。また、Ca の同位体効果を確認した実験も行われており^[10] (図 3-8)、CaC₆ の超伝導には Ca のフォノンが大きな役割を持つと予想できる。この物質の超伝導機構が従来どおりの BCS 型だとすれば、C のフォノンの寄与はほんの僅かである。つまり、同じ層状物質である MgB₂ とは対照的だ。MgB₂ では B 層内での高いエネルギーのフォノンが超伝導に重要であるが、CaC₆ では、挿入物質である Ca の低いエネルギーのモードが第一に重要なのである。

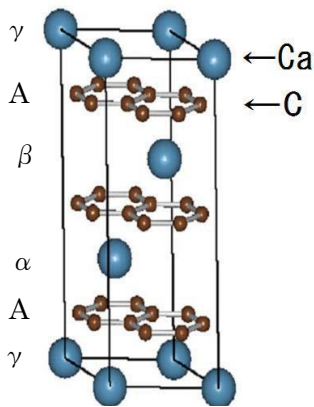


図 3-6. CaC₆ の結晶構造

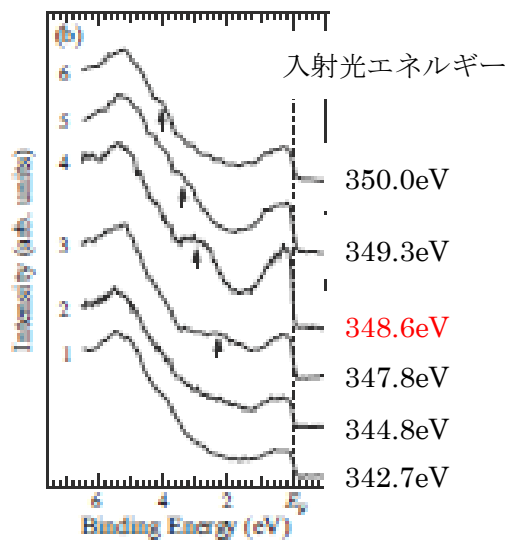


図 3-7. 共鳴光電子分光. Ca-3d と Ca-2p の結合エネルギー差 (348.6eV) の周辺のエネルギーを持つ入射光による、CaC₆ の E_F 近傍の電子状態の変化.

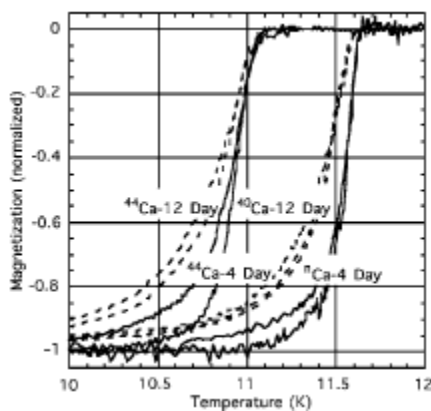


図 3-8. CaC₆ の磁化率の温度依存性. Ca の同位体効果による T_c 変化.

次に CaC_6 の作製法の概要を説明する。GIC の作製法はいくつかあるが、 CaC_6 の場合、Li、Ca の熔融金属とグラファイトを接触させる液相接触反応法を用いるのが一般的である。不活性ガス雰囲気中で数日間、 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 程度で Ca とグラファイトを反応させた後に CaC_6 が得られる。ここで、最終生成物に含まない Li を使用しているが、これは Ca と C との反応のための触媒のような役割を持つ。Li は Ca より原子の大きさが小さく、グラファイトの層間に侵入しやすい。この反応においては、Li がまず層間に侵入し、C-C 層に挟まれた Li と置き換わるように Ca が侵入していくと考えられている。また、Li の役割はもうひとつある。Ca の融点は 800°C 以上もあるが、Li との溶融合金を作ることで Ca の高い融点を下げることができる。普通、GIC を作製する際に反応温度が高すぎると、層間に金属原子が留まってくれなかったり、別の反応が起きたりする。 180°C という低融点を持つ Li をともに用いることで、Ca が融ける温度が低下する (図 3-9)。

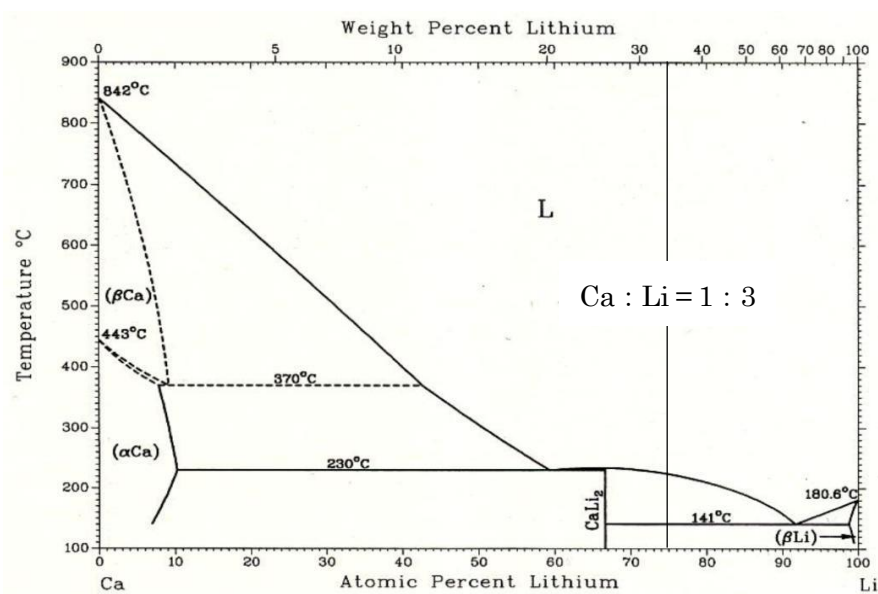


図 3-9. Ca と Li の相図

4. 研究目的

超伝導 GIC のメカニズムやモデルはこれまでも提唱されているが、未だ解明されていない部分がある。特に、超伝導性を持つ GIC のうち、 CaC_6 は他と比べて一際高い T_c を持っており (P.15 表 3-3 参照)、原子番号がひとつ違いの K から Ca に挿入物質を換えただけで、 T_c が数十倍以上 (0.15K から 11.5K) にもなる。 CaC_6 の高い T_c の由来はどこにあるのか、興味深い問題である。

CaC_6 のバンド構造はグラファイトのものに似ているが、全体が高結合エネルギー側にシフトする^[11] (図 4-1)。これは、層間の Ca からグラファイトへの電荷移動によるものである。これによって、グラファイトにおいて非占有状態に位置していた π^* バンドが CaC_6 では E_F に近づいてくる。そして、インターレイヤーバンドの位置に Ca のバンドが存在する可能性が提案されている^[6] (アルカリ金属 GIC の場合、層間金属の伝導電子が炭素層へドーピングされると同時に、インターレイヤーバンドにも供給されると言われている)。このことを考えると、 CaC_6 のインターレイヤーバンドは C だけでなく Ca の軌道からの寄与も持っている可能性がある。すなわち E_F 近傍に存在する Ca の 3d バンド (図 4-2) が、 CaC_6 の超伝導にとって重要な役割を担っていると考えられる。

本研究では Ca から C 2p への電荷移動を調べるため、波長分散型蛍光分析装置 (WDS) を用いて CaC_6 の C-K α (および Ca-L α) 特性 X 線スペクトルを観測し、これをグラファイトおよびアルカリ金属 GIC の KC_8 と比較した。

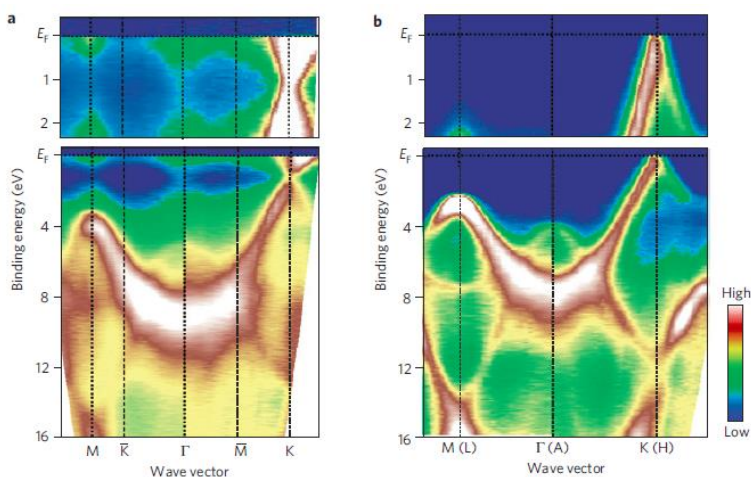


図 4-1. 価電子帯の構造. (a) CaC_6 , (b) Graphite

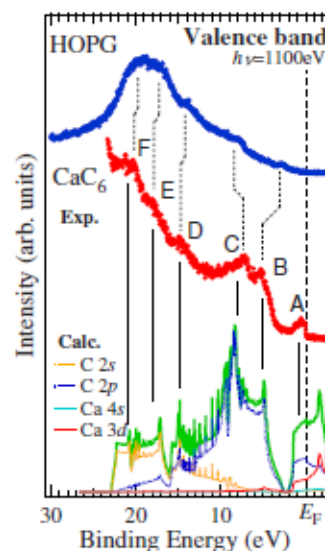


図 4-2. CaC_6 (赤), HOPG (青) の軟 X 線スペクトルと計算した状態密度. 緑が全体、破線が C 2s (橙)、2p (青). 細線が Ca 4s (薄青)、3d (赤).

5. 実験方法・測定装置

5-1. 試料作製法

3-4 節で CaC_6 の作製法に少し触れたが、この節で実際に行った作業について具体的に説明する。図 5-1 に実験装置概略、図 5-2 に反応前後の試料写真を示す。

原料には、工業用グラファイトシートであるグラフォイル、Li および Ca を使用した。各々の形状は、グラフォイルは約 $10 \times 2\text{mm}$ の短冊形、Li、Ca はそれぞれ $1 \sim 2\text{mm}$ 程度の小塊である。まずグラフォイルは、ターボ分子ポンプによる真空排気中で、 1000°C 、12 時間の仮焼きを行った。これは、グラフォイル中に含まれる水分を完全に追い出す目的がある。仮焼き中に真空度をモニターしており、ある瞬間に真空度が高くなったことを確認した。これをもってグラフォイル中の水分が抜けたと判断した。仮焼きしたグラフォイルは、Li、Ca とともにステンレスるつぼに仕込んだ。この作業はグローブバック内において Ar 雰囲気下で行った。使用した Li と Ca の量はモル比で $3 : 1$ 、Ca がグラフォイルに対して十分な量になるよう仕込んだ。原料を仕込んだるつぼを真空容器に入れる際には、周囲に球状のステンレスを入れた。このステンレス球は、熱伝導効率を上げ、温度を均一にする目的で用いた。この後、真空容器を箱型電気炉に設置し、加熱した。反応時間は 3 日間、温度は 350°C とし、加熱中はロータリーポンプで排気した。

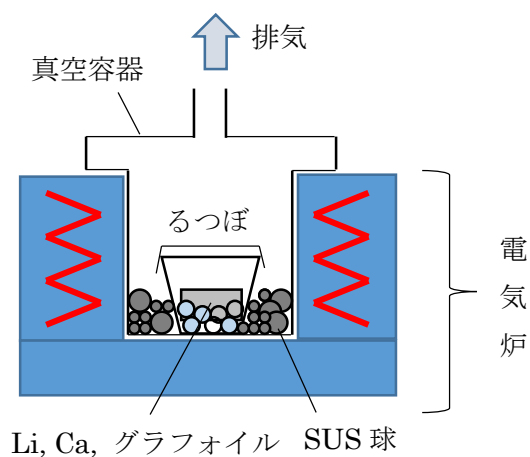


図 5-1. 実験装置概略



(a) 反応前 (グラフォイル)



(b) 反応後 (CaC_6)

図 5-2. 反応前後の試料の様子

5-2. 粉末 X 線回折測定 (XRD)

X 線回折法は、物質に X 線を照射した際、X 線が格子によって散乱、干渉することで起こる回折を利用した測定法である。一口に X 線回折法といっても、三次元構造の決定や残留応力解析、薄膜の結晶性など多様な利用法がある。粉末 X 線回折法では、物質を同定することができる。特に、試料が多結晶、粉末などである場合に粉末 X 線回折法を用いる。本研究ではこの測定手法によって、作製試料が CaC_6 であることを確認する。

入射 X 線は格子面により散乱するが、その散乱波と一つずれた位置の格子面からの散乱波が強め合うときに回折 X 線が観測される。散乱波が強め合う条件はブラッグの式に従う。図 5-3 に示したように、格子面間隔を d 、格子面と入射 X 線のなす角度を θ とすると、二つの格子面から散乱された X 線の光路差は $2d \sin \theta$ となる。この光路差が波長 λ の整数倍になるとき、すなわち $2d \sin \theta = n\lambda$ (n は整数) を満たすとき、回折 X 線が観測される。これをブラッグの式という。どの物質もそれぞれ固有の構造を持っていることから、回折線が得られる θ の値も物質固有のものとなる。

本研究で取り扱う GIC はグラファイトが持つ 2 次元構造の性格を残しており、X 線回折スペクトルは $(00l)$ からの回折線が特に強くなる。 CaC_6 の場合、グラファイトの層間距離が 4.52 \AA なので、ブラッグの式において $d = 4.52 \text{ \AA}$ を満たすような θ の値のときにピークが出現する。また CaC_6 の第 1 層-第 2 層の層間距離は、第 2 層-第 3 層のそれと同じなので、X 線回折スペクトルには d の値が整数比の関係になるようなピークが見られる (この関係はグラファイトも同様)。図 5-4 にグラファイトと CaC_6 由来のピーク位置と強度を示す。

また本測定では、株式会社リガクの DSC 粉末 X 線同時測定装置 Ultima III を使用した。

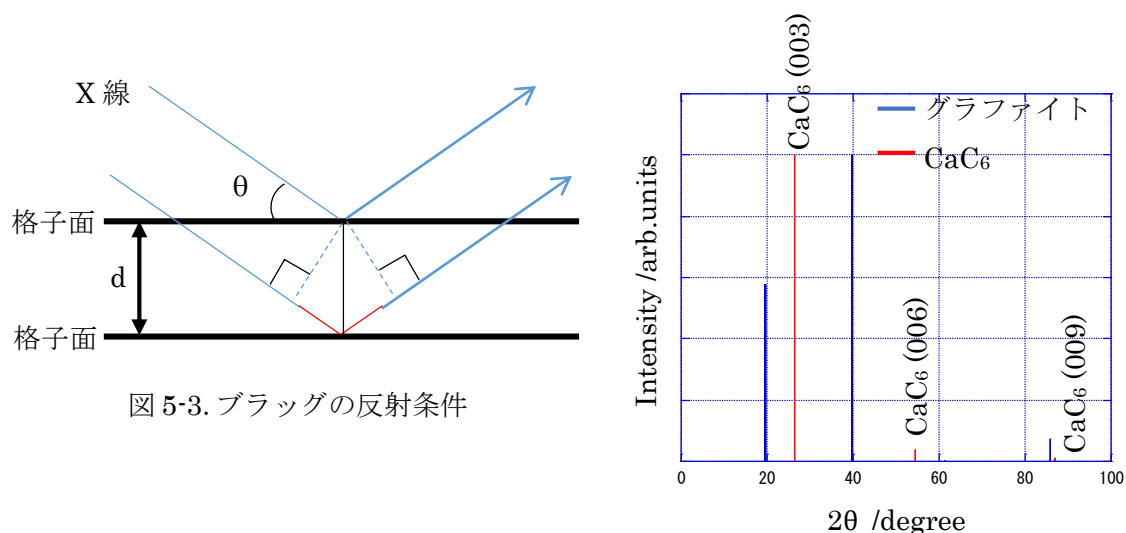


図 5-4. グラファイト、 CaC_6 の X 線回折ピーク

5-3. 超伝導量子干渉磁束計 (SQUID) による直流磁化測定

超伝導量子干渉磁束計 (SQUID) を用いた磁化測定により、作製試料のマイスナー効果を観測した。これは、超伝導量子干渉素子を搭載し、物質の微小な磁束の変化を検出することができる。

超伝導体ではすべての超伝導電子がコヒーレントな状態になる。そこで、超伝導リングをつくと電子の位相をそろえるためにリングに流れる電流に量子化現象が起こり、リング中に入る磁場を量子化することになる。SQUID ではこの超伝導リングに2つのジョセフソン接合を組み合わせたものを用いている (図 5-5)。これにジョセフソン接合部の超伝導が破れる程度のバイアス電流を流すと、回路の両端に電圧が発生する。これによって微小な磁場の変化を電圧として取り出すことができる。

本研究で測定対象となる CaC_6 は、 $T_c = 11.5\text{K}$ の転移温度を持つ超伝導体である。そこで本測定では 11.5K 以下でのマイスナー効果 (反磁性) を確認し、作製した試料が超伝導性 CaC_6 単相であることを確認する。装置は Quantum Design 社の MPMS-XL7 を使用した。

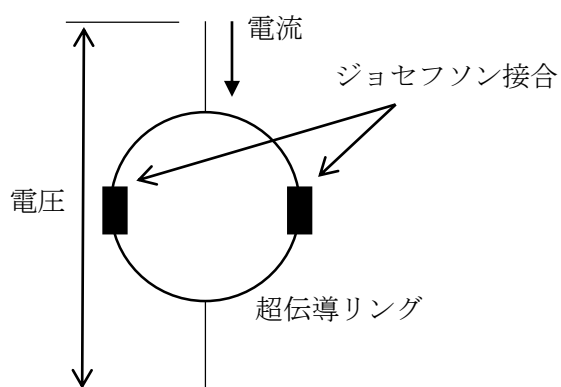


図 5-5. SQUID の磁気センサ

5-4. 電子線マイクロアナライザ (EPMA) による電子状態観測

EPMA は、加速した電子線を物質に照射することによって発生する特性 X 線を観測するものである。これによって、電子線が照射されている微小領域における構成元素の検出、同定などが可能である。特性 X 線が発生する過程は、まず電子線によって内殻準位の電子が励起され、そこで正孔が生成する。その正孔へ、外殻準位の電子がエネルギーを放出しながら遷移してくる。その遷移の際に放出するエネルギーが、特性 X 線となって放出される。例えば C-K α 線であれば図 5-6 のような過程で発生する。各軌道の準位の深さは物質固有であり、したがって特性 X 線の波長も物質固有である。このことから、元素の同定や化学状態の議論をすることが可能となる。

また本測定では、X 線分析に波長分散型 X 線分光測定 (WDS) を用いている。WDS の他にはエネルギー分散型 X 線分光測定 (EDS) がある。EDS は、エネルギー分散型検出器によってエネルギーを検出し、同時に広いエネルギー範囲を測定することができる。一方 WDS は、選択した範囲の波長を持つ X 線を、回折を利用して検出器で捉える。分解能の面では WDS のほうが優れており、測定対象となる波長範囲が特定のものであるならばこちらを有効に利用することができる。

測定するにあたって、Ar 雰囲気グローブバック内にて試料表面をナイフで削った。この作業は、試料表面が酸化していることによって Ca の信号を取り出せない可能性を考えたためである。削った箇所に CaC₆ が持つ金属光沢を確認し、表面が CaC₆ であるだろうと判断してから、試料を装置にセットした。

なおこの測定では日本電子株式会社の JXA-8530F を使用した。

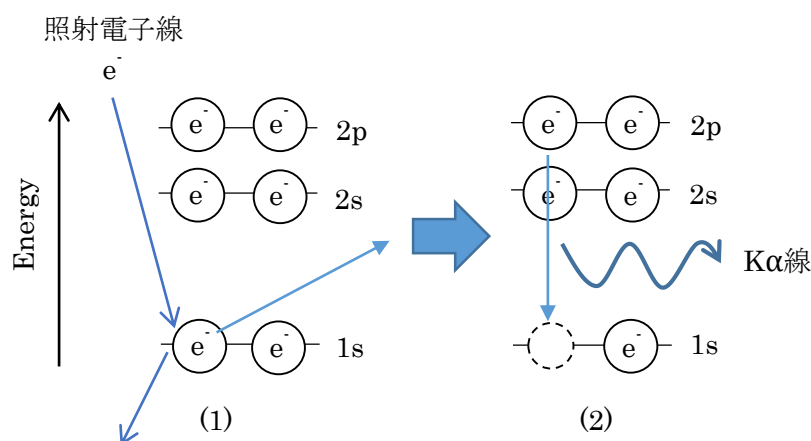


図 5-6. C-K α 線が発生する過程

5-4-1. 測定対象となる試料・X線の種類

測定する X 線を表 5-1 に示す。EPMA を用いた特性 X 線の測定からは、層間金属の Ca から C のバンドへの伝導電子の移動の有無を、CaC₆ の C-K α 線スペクトルから考察した。具体的には C-K α 線スペクトルを構成する C の 2p σ からの遷移、2p π からの遷移のうち、2p π 成分のみを抜き出してグラファイトや KC₈のそれと比較した（ここで、層間金属原子から C への電荷移動の際、移動する伝導電子はすべて C の 2p π 軌道へ向かうと仮定する）。

2p π 成分を抽出する方法を次項で説明する。

表 5-1. EPMA において測定対象とした X 線

| 試料 | X 線の種類 | | |
|-------------------|------------|------------|------------|
| | C | Ca | K |
| Graphite | K α | — | — |
| CaC ₆ | K α | K α | — |
| Ca | — | K α | — |
| CaCO ₃ | — | K α | — |
| KC ₈ | K α | — | K α |

5-4-2. C-K α 線スペクトルからの C 2p π スペクトル抽出

C-K α 線スペクトルを構成する、C の 2p σ 、2p π それぞれの軌道から 1s への遷移による成分のうち、2p π 成分を抜き出す方法を説明する。

C の 2p 軌道は、sp² 混成軌道と呼ばれる ab 面内方向に伸びる σ 軌道と、c 軸方向に伸びる π 軌道で構成されている。2p から 1s への遷移の際に発生する C-K α 線は双極放射によって、 σ からの遷移の際は σ に垂直方向の c 軸方向に最も強く放出され、 π からの遷移の際は ab 面内方向に最も強く放出される（図 5-7）。したがって、観測する X 線の電場成分が X 線の進行方向に垂直であることを考えると、 σ 軌道由来の成分は c 軸方向に最も強く、 π 軌道由来の成分は ab 面内方向に最も強く観測される。

そこでまず、 $\theta = 0, 30, 60, 90^\circ$ （試料から検出器へ向かう方向と CaC₆ の c 軸とのなす角度を θ とする。模式図を図 5-8 に示す）として C-K α 線スペクトルを測定した。このスペクトルを図 5-9 に示す。先述したように、これらは θ の値によって C-K α スペクトルを構成する 2p σ 、2p π 両成分の割合が異なる。これを利用して π 軌道成分のみを選択的に取り出した。実際に行った操作・考え方を以下に示す。

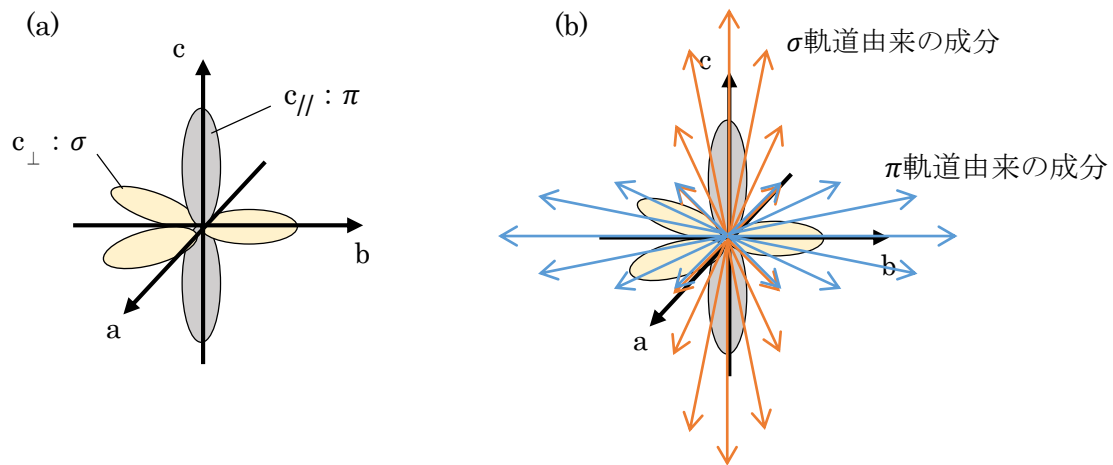


図 5-7. (a) グラファイトの 2p 軌道と (b) C-K α 線 (双極子放射) のパワーパターン

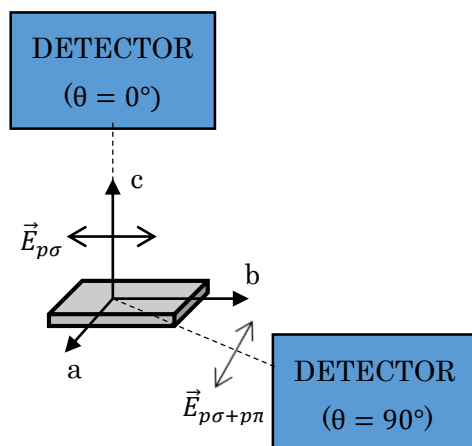


図 5-8. 試料の結晶軸と検出器の位置

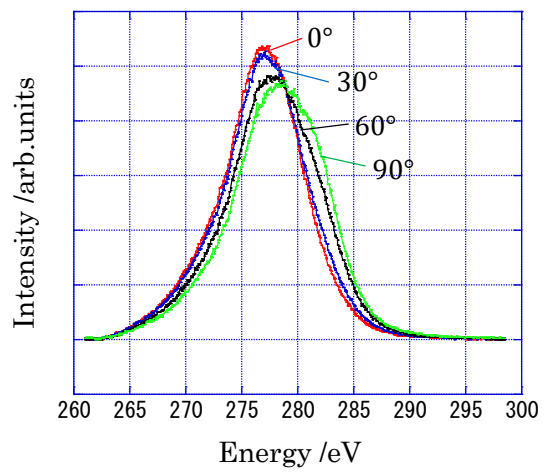


図 5-9. グラファイトの C-K α スペクトル

基本的な考え方 (グラファイトの場合)

- ① 電場成分が X 線の進行方向に垂直であることから、 $\theta = 0^\circ$ のときは σ 軌道成分のみを観測し、 θ が大きくなるにつれて C-K α 線スペクトルを構成する π 成分が増加していく (図 5-9 参照)。 $\theta = 90^\circ$ のときは σ 成分と π 成分が 1 : 1 の割合の寄与を持つスペクトルを得る (表 5-2 に、C-K α スペクトルを構成する σ 、 π 成分の割合を示す)。
- ② θ の値 (C-K α ピークを構成する σ 、 π 成分の割合) が異なる 2 つのスペクトルを用いて、 σ 成分を除いて π 成分のみを抽出する。例えば $\theta = 0, 90^\circ$ のスペクトルを用いる場合、 $\theta = 90^\circ$ のスペクトルから $\theta = 0^\circ$ のスペクトルの 0.5 倍を減算する (図 5-10)。

表 5-2. グラファイトの C-K α 線スペクトルを構成する σ 、 π 成分の割合.

| θ / deg | σ | π |
|----------------|---------------|---------------|
| 0 | 1 | — |
| 30 | $\frac{7}{8}$ | $\frac{1}{8}$ |
| 60 | $\frac{5}{8}$ | $\frac{3}{8}$ |
| 90 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ |

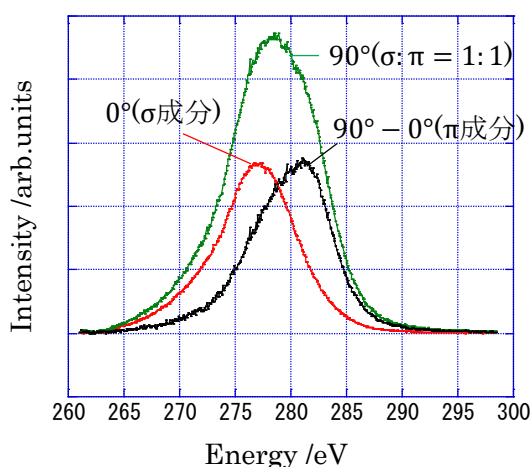


図 5-10. グラファイトの C-K α 線スペクトル ($\theta = 0, 90^\circ$ と π 成分).

CaC₆、KC₈の場合

- ① CaC₆、KC₈においては、グラファイトの π バンドに挿入金属の伝導電子が入り込んでいる。この電荷移動量を考えるパラメータ (本実験で前提と考えるもの) を表 5-3 に示す。
- ② 各々の θ の値において σ 、 π 各成分が C-K α ピークをどんな割合で構成するのかを表 5-4 に示す。
- ③ 表 5-4 を参考に、グラファイトの場合の操作②と同様の操作を行った。例えば $\theta = 0, 90^\circ$ のスペクトルを用いた場合、 $\theta = 90^\circ$ のスペクトルから $\theta = 0^\circ$ のスペクトルの $[1/(2 + F)]$ 倍を減算した。

本研究ではこの操作によって得られたスペクトルを用いて議論する (ただし、ここでは C 1s の形状は考慮していない)。また C-K α 線の他に Ca-L α 線も測定し、標準試料の Ca、CaCO₃ のそれと比較した。

表 5-3. CaC₆における Ca から C への電荷移動度を定めるパラメータ.

(Ca は完全にイオン化していると仮定する)

Z : 挿入金属の価数.

f(1-f) : 挿入金属由来の伝導電子の分岐比.

f が C のπへ、(1-f)がインターレイヤーバンドへ^[8].

Zf : 挿入金属由来の伝導電子のうち、C のπバンドへ入る電子数 (Ca1 個あたり)

F : 挿入金属由来の伝導電子のうち、C のπバンドへ入る電子数 (C1 個あたり)

| | Z | f | Zf | F |
|------------------------|----------|----------------------|-----------|----------|
| CaC₆ | 2 | 0.16 ^[12] | 0.32 | 0.053 |
| KC₈ | 1 | 0.6 ^[13] | 0.6 | 0.075 |

表 5-4. C-Kα線スペクトルを構成するσ、π成分の割合 (グラファイト、CaC₆、KC₈).

(層間原子(Ca,K)完全にイオン化していると仮定する)

(σ、π成分の基準の Int·E 関数をそれぞれ I_σ 、 I_π とする.

また、F は表 5-3 で導入している.)

| θ /deg | Graphite | CaC₆ , KC₈ |
|---------------|--|---|
| 0 | I_σ | I_σ |
| 30 | $\frac{7}{8}I_\sigma + \frac{1}{8}I_\pi$ | $\frac{7}{8+F}I_\sigma + \frac{1+F}{8+F}I_\pi$ |
| 60 | $\frac{5}{8}I_\sigma + \frac{3}{8}I_\pi$ | $\frac{5}{8+3F}I_\sigma + \frac{3(1+F)}{8+3F}I_\pi$ |
| 90 | $\frac{1}{2}I_\sigma + \frac{1}{2}I_\pi$ | $\frac{1}{2+F}I_\sigma + \frac{1+F}{2+F}I_\pi$ |

6. 結果

6-1. 粉末 X 線回折測定 (XRD)

図 6-1 に、作製した試料の X 線回折スペクトルを示す。20、40°付近に観測された大きなピークは、 CaC_6 由来のピークである。出発物質であるグラファイトのピーク (27、54°付近) は観測されず、作製試料中に残っていないと言える。また、 CaC_6 作製過程で生成したり残ったりする可能性が考えられる Li-GIC や Li 金属、Ca 金属、また両金属の酸化物や水酸化物などに由来するピークは存在しなかったが、帰属できないピークが観測された。

結論として、 CaC_6 で主に構成される試料を作製できたと言える。

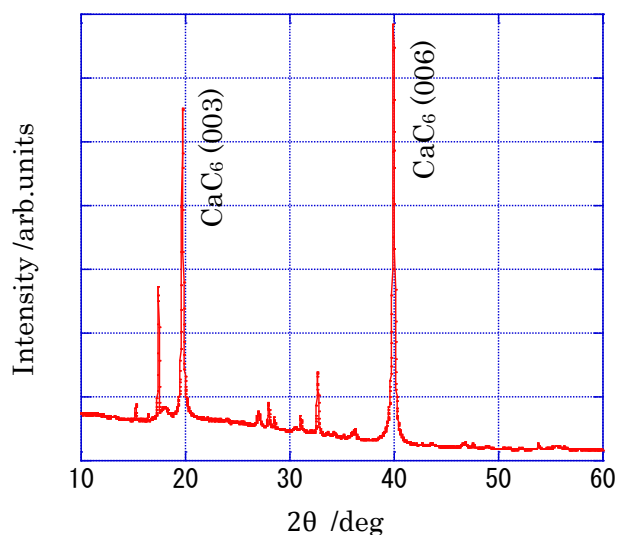


図 6-1. 作製試料の X 線回折スペクトル

6-2. 直流磁化測定

図 6-2 に直流磁化測定の結果を示す。測定手順は、まずゼロ磁場中で 2K まで冷却した後、試料の *c* 軸に垂直に外部磁場 $H = 50\text{e}$ を印加した。その後温度を 15K まで上げながら 0.5K ごと (9~12K では 0.1K ごと) に磁化を測定した。

測定の結果、11.5K 以下でのマイスナー効果を観測した。CaC₆ の転移温度が 11.5K であることと X 線回折測定の結果と併せて、CaC₆ の超伝導転移を観測したと考えられる。また 11.5K から反磁性を示し始めてそのまま飽和していることから、他の超伝導物質を含んでいないと考えられる。

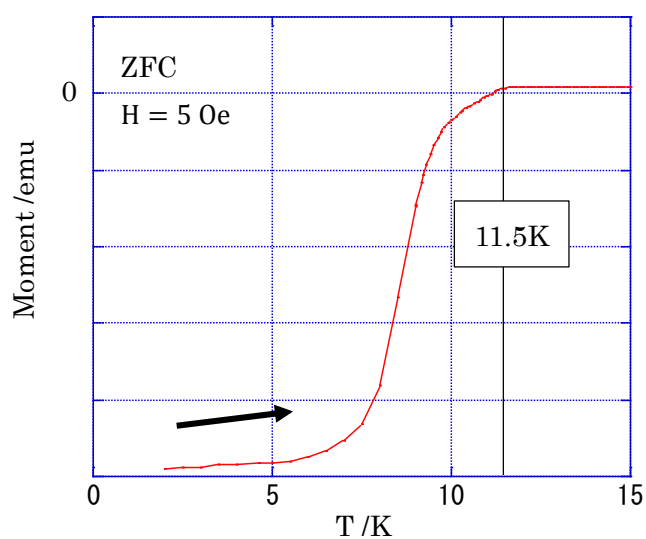


図 6-2. 作製試料の温度-磁化曲線 ($H = 50\text{e}$)

6-3. EPMA

6-3-1. CaC₆とグラファイトのC 2p π スペクトルの比較

図 6-3(a)にグラファイト（出発物質）の C-K α の θ 依存性、(b)に C-K α スペクトル π 成分をそれぞれ示す（ θ の定義と π を抽出する操作については、5-4節を参照）。(c)、(d)には、作製した CaC₆試料について(a)、(b)と同じ測定方法から得たスペクトルを示す。(a)、(c)を見ると、 θ が大きくなるにつれてピークの重心位置が高エネルギー側にシフトしている。ここから、 θ の増加とともに π 成分の寄与が大きくなっていることが分かる。

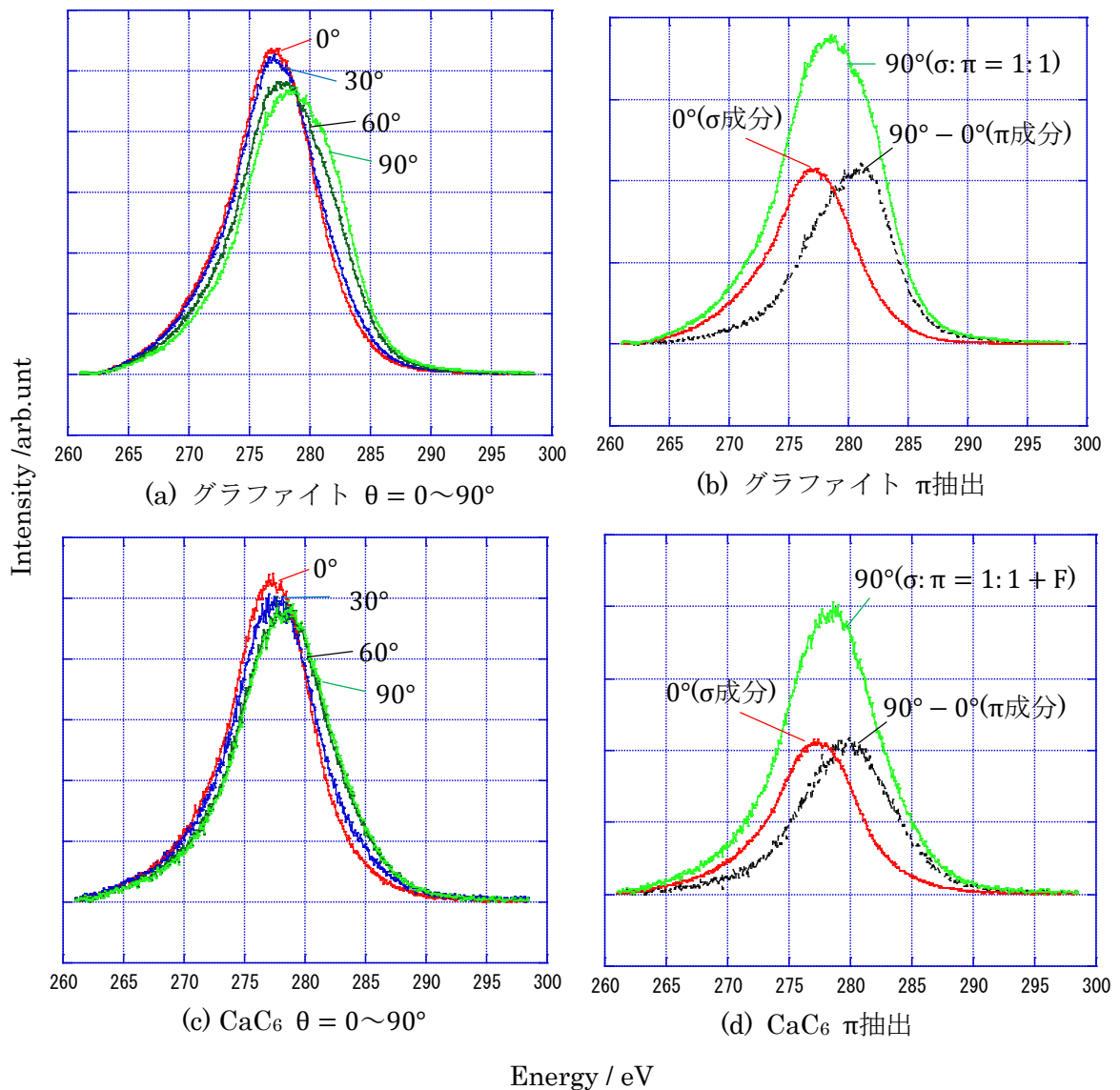


図 6-3. CaC₆と Graphite の C-K α スペクトル

図 6-4 には、グラファイト、CaC₆ について C-K α 特性 X 線スペクトルから π 成分を抽出したスペクトルを示す。ここでは図 6-3(b),(d) と同じ操作を、すべての θ の組み合わせにおいて行った。2 つの試料でスペクトル形状が異なっていることから、CaC₆ では層間の Ca が C の 2p π 軌道への影響を持つ様子が見られる。グラファイト、CaC₆ の差異の詳細を見ていくとその違いは、CaC₆ では重心位置が低エネルギー側にシフトしていること、且つ高エネルギー側に裾野を引いていることである。これは、ここに挙げた 4 つのスペクトルすべてにおいて同様の傾向が見られる（どの組み合わせを用いて π 成分を抜き出した結果も定性的には変わらない）。よって、以降は π 成分が最も大きく得られる、すなわち S/N 比の良い 90° - 0° のスペクトルを用いて議論を進めることにする。

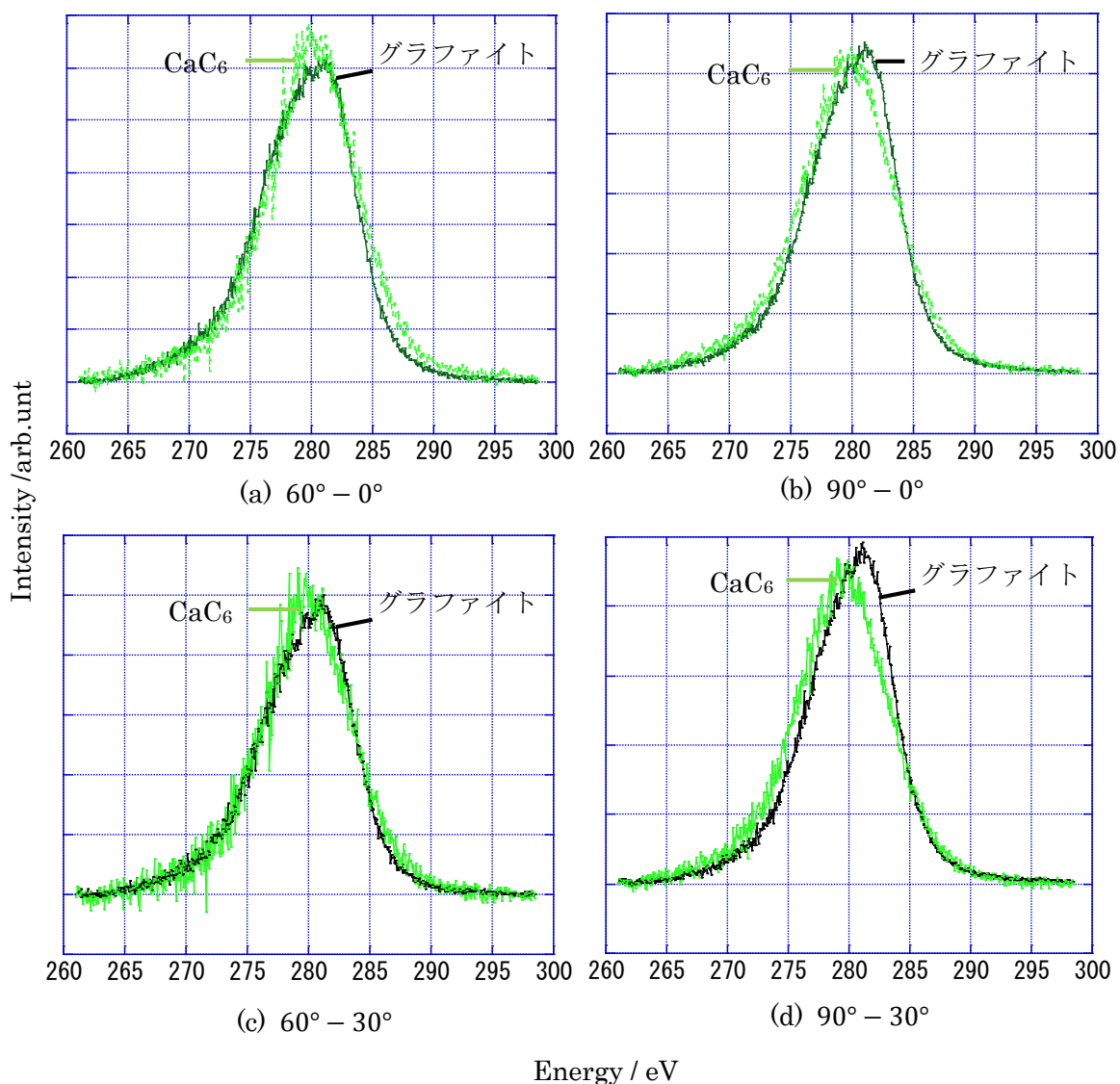


図 6-4. CaC₆ と Graphite の C-2p π スペクトル。

図 6-5 に $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ を用いて抜き出した π 成分を CaC_6 、グラファイトについて示す (図 6-4. (b) と同じ)。 CaC_6 はグラファイトに比べて高エネルギー側に裾野を引いている形状から、

- ① 283~285eV あたりにフェルミ準位 E_F が存在し、
- ② E_F を少し上回るエネルギー位置に π^* が存在し、
- ③ Ca の伝導電子が僅かに C $2p\pi^*$ に流れ込んでいる

という状態になっている可能性が考えられる。 E_F 上での状態密度はインターレイヤーバンドが大きく関わっており、層間金属原子である Ca が、伝導電子をあまり手放していないことが超伝導に有利になるとの理論的研究がある。本測定結果は、その理論的研究における CaC_6 の高い T_C の由来の説明を否定しない。

なお表 5-3、5-4 より、図 6-5 の CaC_6 とグラファイトの π 成分は、それぞれ $\frac{1.053}{2.053} I_\pi$ 、 $\frac{1}{2} I_\pi$ の面積強度を持つ。したがって、ここでは CaC_6 のスペクトルがグラファイトのそれより 3% 程度大きくなっている。

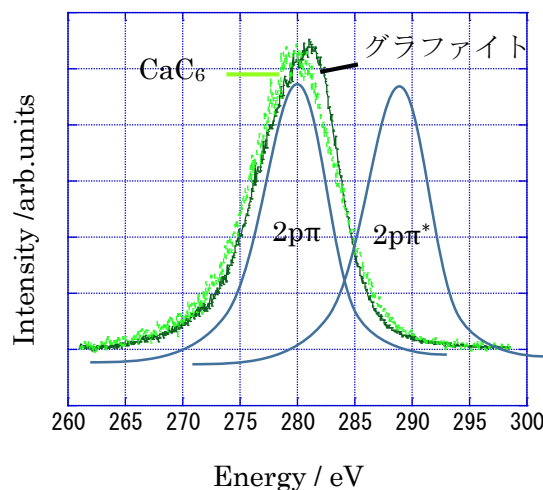


図 6-5. CaC_6 と Graphite の C-2p π スペクトル ($90^\circ - 0^\circ$)

6-3-2. CaC₆とKC₈のC 2pπスペクトルの比較

KC₈のC-Kα特性X線から $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ を用いて抜き出した π 成分を、グラファイト、CaC₆と比較してそれぞれ図6-6、6-7に示す。

グラファイトと比較すると(図6-6)KC₈ではピークの重心位置が低エネルギー側にシフトしている。また高エネルギー側に裾野を引く、CaC₆(図6-5)と同様の傾向が見られる。ただし図6-7からは、CaC₆よりなだらかでなく、KC₈においてはこの傾向が弱いことが見て取れる。このことから、 π^* への電荷移動はあるものの、CaC₆ほどではないという可能性が考えられる。しかしこれは、KC₈のほうがKからCの2p π への電荷移動が少ない、とする前提とは辻褃が合わない(表5-3)。またCaC₆が持つ高い T_C の由来を先述したが、その観点においては、KC₈のほうが T_C が低くなることは定性的に矛盾してしまう。

なお表5-3、5-4より、図6-6、6-7のKC₈の π 成分は、 $\frac{1.075}{2.075}I_\pi$ の面積強度を持つ。それに対してグラファイト、CaC₆はそれぞれ $\frac{1}{2}I_\pi$ 、 $\frac{1.053}{2.053}I_\pi$ である。したがって、ここではKC₈のスペクトルがグラファイト、CaC₆のそれよりそれぞれ4%、1%程度大きくなっている。

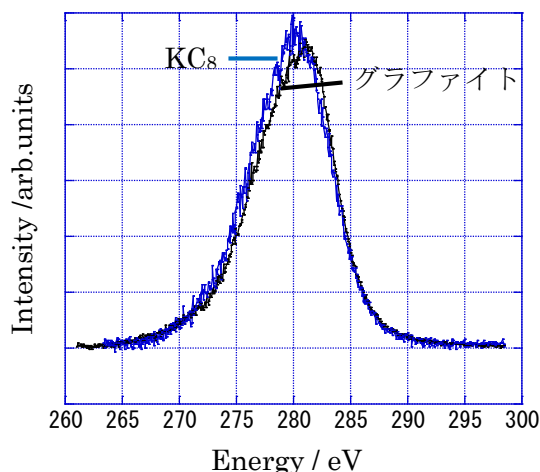


図6-6. KC₈とグラファイトのC-2p π スペクトル ($90^\circ - 0^\circ$)

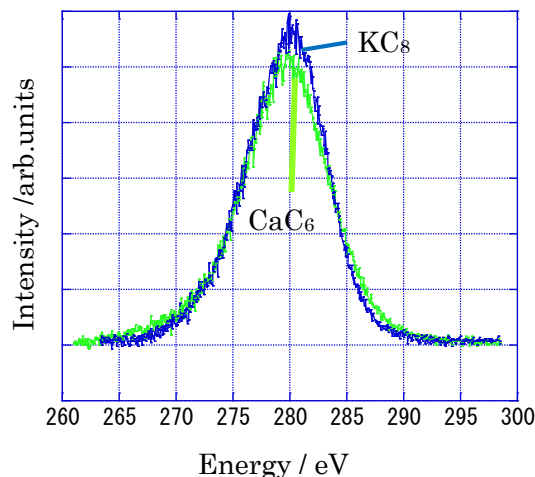


図6-7. KC₈とCaC₆のC-2p π スペクトル ($90^\circ - 0^\circ$)

6-3-3. CaC₆, Ca, CaCO₃ の Ca-L α

図 6-8 に Ca-L α 特性 X 線を示す。作製した CaC₆ 以外には、標準試料として Ca、CaCO₃ を測定に使用した (CaCO₃ や CaC₆ の中に Ca が存在することは、Ca-K α 特性 X 線を測定することで確認した)。

Ca-L α は、最外殻 3d から 2p への遷移によって発生する特性 X 線である。したがって、Ca がイオン状態で存在するような化合物中では、Ca-L α を観測できないはずである。すなわち、CaCO₃ においては L α 線が観測されず、あまりイオン化していない Ca を有する CaC₆ では L α 線が観測されると予想できる。

今回の結果は、CaC₆ のみ L α を観測できず、予想に反するものとなった。これは、CaC₆ 中の Ca には 3d 電子が残っていないことを示唆しており、これまでの報告と一致しなかった。

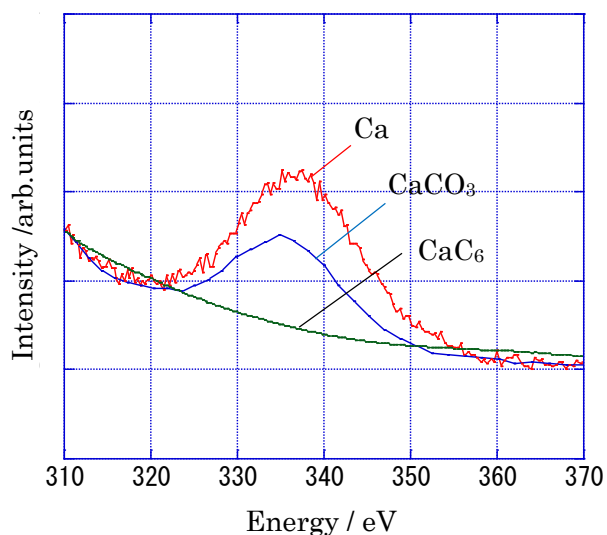


図 6-8. Ca-L α スペクトル。
測定試料は Ca, CaCO₃, CaC₆.

7. まとめ

試料作製については、目的である CaC_6 が得られた。ただし、X 線回折測定では帰属不明のピークも存在しており、より良質な試料の作製を目指す余地はある。同様のことが磁化測定の結果からも言える。本研究で使用した試料の温度-磁化曲線 (図 6-2) を見ると、超伝導転移は緩やかだが、先行研究において転移幅が 1K 以下であるような実験結果もある。

C-K α 特性 X 線を利用したグラファイトの $2p\pi$ 軌道の観測においては、まずピークシフトやピーク形状の角度依存性から、 $2p$ 軌道を σ 成分と π 成分に確実に分離することはできた。ゆえに層間元素である Ca の伝導電子が、C の $2p\pi$ 軌道に及ぼす影響を議論することが可能と言える (本研究においては、C 側へ流れ込む Ca の伝導電子は、C の $2p\pi$ 、 σ のうち、すべて π へ移ると仮定している)。本実験の結果は CaC_6 とグラファイトの C π ピークの形状の違いから、Ca の伝導電子が C の π^* に僅かに流れ込んでいる可能性を示している。

8. 参考文献

- [1] H.Kamerlingh-Onnes, Akad. Van Wetenschappen 14, 113 818 (1911)
- [2] W.Meissner and R.Ochsenfeld, Naturewissen 21, 787 (1933)
- [3] J.Bardeen L.N.Cooper and J.R.Scrieffer, Phys.Rev.108, 1175 (1957)
- [4] N.B.Hannay et al, Phys.Rev.Lett.14, 225 (1965)
- [5] H.Okazaki, R.Yoshida, et al Phys.Rev.B 80, 035420 (2009)
- [6] A.Nakamura et al., DIAM-2013, Italy, P2-128 (2013)
- [7] Emery et al, Phys.RevB95, 087003 (2005)
- [8] Y.Takada. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 22, 89 (2009)
- [9] G.Csanyi, P.B.Littlewood, A.H.Nevidomskyy, C.J.Pickard, and B.D.Simons, Nature Phys. 1, 42 (2005)
- [10] D.G.Hinks, D.Rosenmann, et al Phys Rev.B 75, 014509 (2007)
- [11] K.Sugawara, T.Sato and T.Takahashi. Nature. Phys. 5, 40 (2009)
- [12] T.Ohno, K.Nakao and H.Kamimura, JPSJ 47, 4, 1125 (1979)
- [13] M.Calandra and F.Mauri, Phys.Rev.Lett 100, 237002 (2005)

9. 謝辞

主任指導教員である中村仁准教授には、研究内容における知識や実験方法のアドバイスにとどまらず、研究室生活の意義や考え方など多くのことをご教授していただきました。その中で、学生に解ではなくヒントを与えて、考えさせる姿勢を与えてくださったことに非常に感謝しています。至らないところが多々あった私ですが、3年間、最後まで本当にお世話になりました。

浅井研究室とは、毎週の輪講・研究報告会を一緒に行っていました。その中で、指導教員である浅井吉蔵教授には貴重な意見を頂き、研究の方向性が明るくなったこともたびたびありました。他研究室の学生の研究に対して大変真摯なコメントを頂けた事、非常に感謝しております。

輪講の教材として私たちが用いた固体物理学の教科書の著者で、学習院大学名誉教授でもある溝口正先生、また当研究室の前身の山田研究室のOBであり、東京都立産業技術高等専門学校の柁沢栄基先生両名には、固体物理学の基礎的知識や研究の進め方に関する基本の習得を手助けしていただきました。お忙しい中にも関わらず当研究室を訪れてアドバイスをくださったこと、誠に感謝しております。

同研究室の先輩、森雅樹先輩、大和雅俊先輩、中村敦先輩、佐伯洋祐先輩には、研究内容と研究室での生活の両面において大変お世話になりました。研究を進めるための基礎的な知識、装置の使用法、実験の心得など、全ての基礎を教えていただきました。特に本研究テーマに関して、先輩方の力無くしては、ここまで至る道筋も見えなかったことと思います。

同期の小原健太君、袴田大貴君は、その存在が、私の励みとなりました。中村研究室での3年間の生活を楽しく、また厳しく過ごすことができたのも彼らのおかげだと感じています。それによって、私の考え方にも大きく影響を与えてくれる3年間を過ごすことができました。

後輩の大石亘君、佐藤拓哉君、溝渕恭平君、赤間翠君、青柳善雄君、田辺尚也君、JAIN NITESH KUMAR 君には、先輩として十分にサポートすることができず、良い先輩ではなかったことを申し訳なく思います。逆に、皆自発的な考えを持ち、確実に自身の行うべき実験を進めていた姿を見て、私が感化された部分もありました。

浅井研究室の学生の皆様とは、毎週の報告会と輪講、研究合宿など多くの時間を共にさせていただき、感謝しています。所属研究室とは別の研究室の話聞き、様子を見て、感じることも多くありました。

中村研究室では、大きな3年間を過ごさせていただきました。研究だけにとどまらずいろいろなものを見、聞き、そして影響を受けたことを実感しています。また最後に、ここに書ききれなかった方々にも感謝の意を表します。

