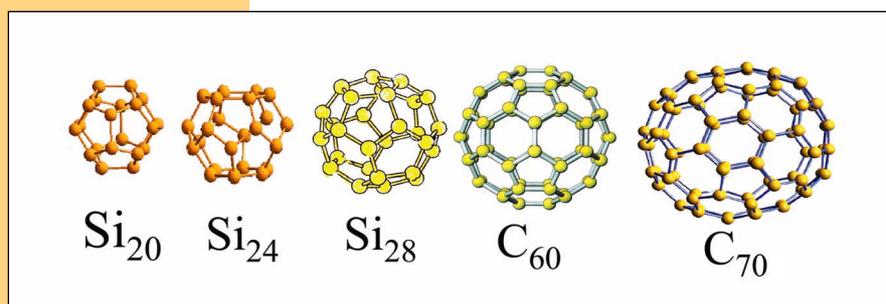


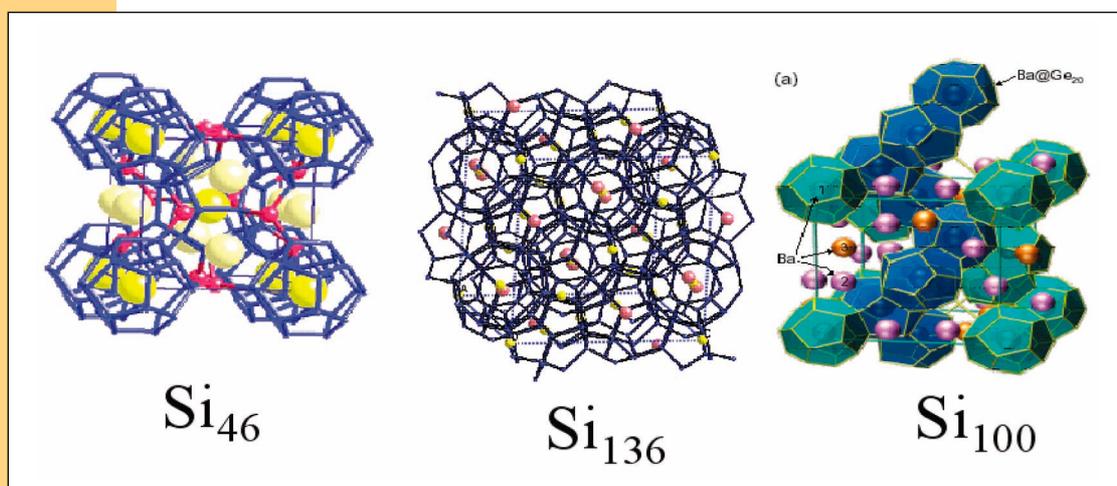
# SPring-8 News

2004.1  
No.12

SPring-8ホームページアドレス ▶ <http://www.spring8.or.jp/>



ナノクラスター $\text{C}_{60}$ とその関連多面体クラスター



クラスターから構築される種々の結晶

研究成果・トピックス	2~4
～ シリコン同位体で色分けされたナノクラスター超伝導体 ～	
行事報告	5
行事一覧／SPring-8見学者	5
SPring-8 Flash	6
今後の行事予定	6

## シリコン同位体で色分けされたナノクラスタ超伝導体

大阪市立大学大学院理学研究科  
物質科学科教授

谷垣 勝己

### クラスタナノ科学とは

クラスタという言葉の語源は房です。すなわち、数個から数十個の原子が集まって、通常の結晶構造とは異なる構造の物質を形成した状態をクラスタ状態、また物質をクラスタ物質と総称します。クラスタに関する研究の歴史は、古くはアルカリ金属\*クラスタに関する研究から始まっています。このような物質はナノ領域のサイズ\*を有する物質で、これらの物質を中心として取り扱う科学をクラスタナノ科学と呼びます。

クラスタナノ科学が注目されている理由は、クラスタが有する自己組織機能 (self-assembling) を固体構造制御に適用して、人工的な微細加工では形成できない高精度な結晶の構造 (ナノ構造) の制御を行える可能性があるためです。物理学者ファインマン\*は、従来の人工的な微細加工をトップダウン手法とよび、それに対して自己組織的な固体構築方法をボトムアップ手法と名称し、近年の物質科学の発展を予測しました。

### ナノクラスタを基本構造とする結晶

クラスタナノ科学は、1990年初期の $C_{60}$ の大量合成を機に大きく進展しました。この $C_{60}$ クラスタからは、ファンデルワールス結晶\*ができます。これは $C_{60}$ では、構造の平面性が大きく $sp^2$ 軌道が $\pi$ 電子としてクラスタ全体に広がって閉殻電子構造をとっているからです。一方、60個の原子の集合体より小さいクラスタでは、表紙図上に示すように炭素ではなくシリコン (ケイ素) の正12面体クラスタが存在します。このようなクラスタは、クラスタ面の曲率が大きく $sp^3$ 軌道が主体で、1個のクラスタとしては開殻構造です。そのた

めに、結晶が形成する際には $sp^3$ 軌道が共有結合を作り、多面体の共有結合結晶ができます。このようなクラスタ結晶の特徴は、(1) バンド幅が狭く、状態密度が高くなる可能性が高い。(2) 電子相関が大きくなる可能性が高い。(3) フォノンにはクラスタ内フォノンとクラスタ間フォノンの2種類があり、周波数の高いクラスタ内フォノンが関係した超伝導体の可能性がある。ということです。

### 2つのナノクラスタ超伝導体と同位体工学

1990年に、2種類のクラスタ超伝導体が発見されました。一つは $C_{60}$ 系超伝導体 (図1左) であり、もう一つは $Si_{46}$ 系超伝導体 (図1右) です。前者の超伝導体は、最高超伝導臨界温度は $RbCs_2C_{60}$ で $T_C=33K$ という超伝導を示します。後者は $Ba_8Si_{46}$ で $T_C=8K$ という純粋なシリコンネットワーク物質では初めての超伝導体です。このような、2種類のクラスタ超伝導物質がどのよ

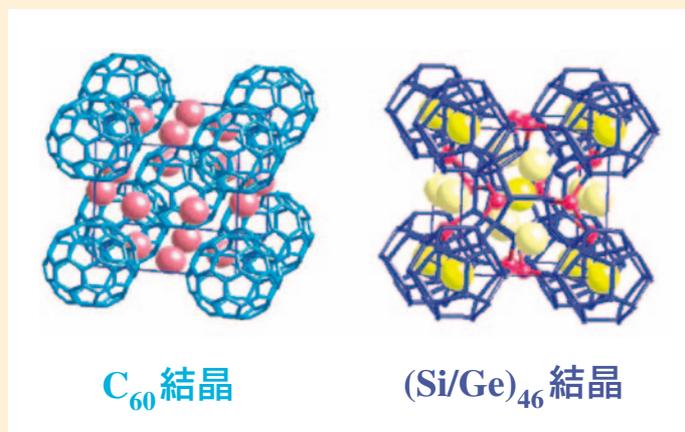


図1. クラスタを基本とする結晶  
(ファンデルワールス結晶と共有結合性結晶)

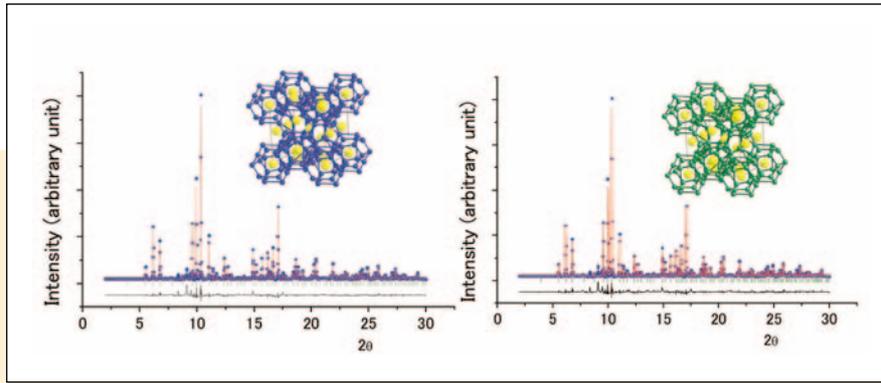


図2.  $\text{Ba}_8^{28}\text{Si}_{46}$ および $\text{Ba}_8^{30}\text{Si}_{46}$ の同位体元素で色分けされた2種類のクラスタ超伝導体とSPRING-8で測定された粉末X線回折像

うな機構に基づいているのかは重要な学術的な問題でした。

超伝導体の発現機構を詳細に理解するためには、超伝導同位体効果は非常に重要な実験です。 $\text{C}_{60}$ 系超伝導体に関して、1992年にわれわれのグループは、炭素の同位体元素 $^{13}\text{C}$ および $^{12}\text{C}$ ならびにRbの同位体元素 $^{85}\text{Rb}$ および $^{87}\text{Rb}$ を用いて超伝導機構を同位体効果に基づいて解明する実験に成功しています。しかし、1990年代の同時期に発見されたシリコン (Si) 多面体超伝導体に関しては、これまで、同位体シリコン原子をシリコン固体の塊から高純度に分離精製することは非常に難しく、今回のような研究は困難と考えられていました。しかし、近年の半導体材料の同位体工学が進展したため同位体の高純度分離生成が可能となり、純粋なSi同位体で色分けされた同一物質の合成が可能となりました。

### ナノクラスタ超伝導体の機構

今回、Siのナノクラスタから構成される $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ 超伝導物質について、構成原子のSi (原子量28) を質量数が異なる同位体 Si (原子量30) に置き換えて、全く同じ原子配列をもつ物質で質量の異なる2種類の物質を合成することに成功しました<sup>1</sup>。これらの物質は、3GPaの圧力下で800°Cで加熱する高圧法で合成しました。ナノクラスタと半導体同位体工学を融合して得られた新しい同位体物質の構造を精密に決定するために、世界最高輝度のX線を発生させることができる大型放射光施設 (SPRING-8) の粉末結晶構造解析ビームライン (BL02B2) で構造解析を行いました。

特に、シリコン同位体 $^{30}\text{Si}$ と $^{28}\text{Si}$ がどのようにナノサイズ領域で結晶に組み込まれているのに関して、X線粉末解析法を適用して詳細に検討しました。図2のリートベルト解析の結果、得られた構造因子はどちらの物質とも、空間群 $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$ で、 $\text{Ba}_8^{28}\text{Si}_{46}$ に対しては $a_0=10.328\text{Å}$ 、 $R_p=4.12\%$ 、 $\text{Ba}_8^{30}\text{Si}_{46}$ に対しては $a_0=10.355\text{Å}$ 、 $R_p=5.89\%$ が得られました。リートベルト解析の結果は、Si同位体元素は、正12面体のシリコンネットワークを形成していて、2つの同位体で色分けされた物質は、結晶学的には、どちらも同じ構造であることが分かりました。

この物質の超伝導機構を知るために、超伝導転移温度がSiの質量を変えることによってどう変化するかを調べる超伝導同位体効果の実験、比熱実験、同位体置換によるフォノンの変化を観測するためのラマン測定の実験を行いました。超伝導同位体効果の実験では、シリコンネットワークの同位体置換を $^{28}\text{Si}$ から $^{30}\text{Si}$ に行うことにより、図3に示すように、臨界温度の低下を明瞭に観測することができました。また、比熱の実験からデバイ温度は370K (約97°C) で、これは本物質系

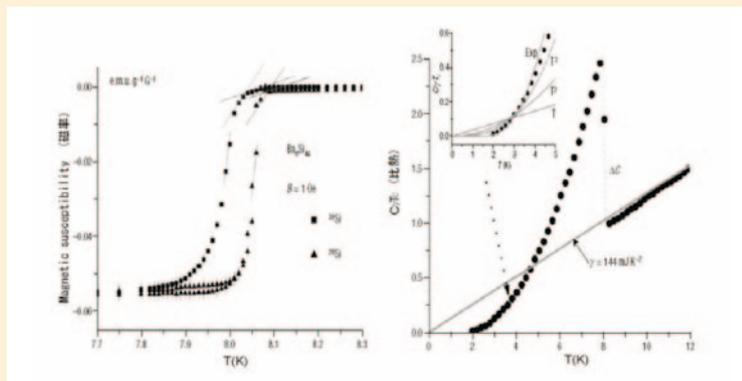


図3.  $\text{Ba}_8^{28}\text{Si}_{46}$ および $\text{Ba}_8^{30}\text{Si}_{46}$ の超伝導反磁性帯磁率変化と比熱

が共有結合結晶である事を反映していました。また同時に行った超伝導転移点における比熱の不連続性は、本物質系がフォノンを介在とするBCS理論\*の範疇で解釈されるべき物質であることを示しました。さらに、超伝導転移後の低温領域の比熱の温度依存性から、s波の超伝導体であることが判明しました。超伝導同位体効果の実験とラマンで観測されたフォノンの周波数領域の情報から、本物質系が超伝導クーパ対を形成するための電子-格子相互作用、状態密度、電子-電子反発項の効果などの物理的パラメータを詳細に検討することができました。これらの情報を総合的に解釈すると、本物質系は物理変数がBCS機構の上限に位置している超伝導体であることが理解できました。

## 新しいBCS超伝導体ファミリー

1990年代に発見された魅惑的なナノクラスタ超伝導体である、炭素 $C_{60}$ 系超伝導体とシリコン $Si_{46}$ 超伝導体はどちらも、BCS機構に基づくことがわかりました。視覚的に表現すると図4のようになります。フェルミ粒子である電子がフォノンと相互作用することで、別空間にある2つの電子の間に斥力ではなく引力が働き、ボゾンである1重項の電子対が形成されます。このクーパ電子対が超伝導電子となり超伝導状態が発現すると理解されます。

本研究の意義は、超伝導同位体効果の実験により、20世紀に発見された2種類のナノクラスタ超伝導体が、BCS超伝導体であることを実験的に明確にした事にあります。今回の成果は、単に、Siクラスタやフラーレン分子を構成単位とする物質の超伝導の機構を明らかにしただけでなく、シリコン半導体デバイス中に、同じ構造であるが、同位体で色分けされ、異なる性質を持つクラスタ物質をナノスケールで配置する可能性を示すもので、将来シリコン量子コンピュータへもつながると言えます。

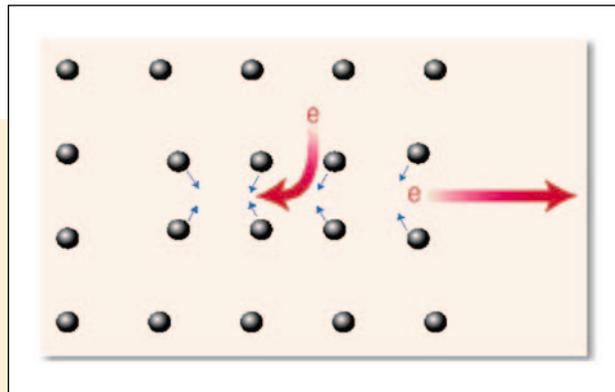


図4. 原子のフォノンを介在する超伝導クーパ電子対の形成機構を表現する模式的な図

本研究は、科学技術振興事業団の戦略的創造研究推進事業の一環として行われました。また、SPRING-8での実験は文部科学省のナノテクノロジー総合支援プロジェクトの支援を受けて粉末結晶構造解析ビームライン (BL02B2) で実施されました。本研究は、慶應大学清水智子氏、伊藤公平先生、大阪市立大学寺岡淳二先生、名古屋大学守友浩先生、広島大学山中昭司先生との共同研究です。また、比熱の解析に助言を頂いた東京工業大学阿竹徹先生に感謝致します。

## 用語解説

### アルカリ金属

周期律第1族元素で、Li, Na, K, Rb, Csなどの元素から構成される金属固体。

### ナノ領域のサイズ

ナノは、 $10^{-9}$ である。nmサイズは、原子 (0.1nm) と光微細加工技術 (1 $\mu$ m) の間のサイズで、ナノ領域と呼ばれる。

### 物理学者ファインマン

“ご冗談でしょうファインマンさん”などの著書で知られる著名な物理学者で1965年に量子電磁力学でノーベル物理学賞を受賞。

### ファンデルワールス結晶

分子間力 (ファンデルワールス力) によってできる結晶で、不活性気体や閉殻構造を有する有機分子の結晶に多く見られる。

### BCS理論

超伝導は、フォノンを介在とした超伝導対電子の形成により生じる理論でBardeen-Cooper-Schriefferにより提唱されたことからBCS理論とよばれる。

## 参考文献

1) Tanigaki, K. et al., Nature Mater. **2**, 653-655 (2003).

# 行事報告

## ● 第7回SPring-8シンポジウムを開催

11月12日より11月14日までの3日間、SPring-8普及棟において第7回SPring-8シンポジウムが開催されました。昨年までSPring-8シンポジウムは、SPring-8の設備や利用制度、及び研究成果の現状や将来の展望についてSPring-8利用者と施設側の意見交換の場として2日間にわたり開催されていましたが、今回は「SPring-8利用技術に関するワークショップ」を包含して3日間の開催となりました。

12日はSPring-8利用者懇談会会長の坂田誠先生（名古屋大学）の挨拶にはじまり、SPring-8の現状報告及びビームラインの中間評価報告に引き続いて、今年度終了した3件の特定利用（長期利用）課題の成果報告が行われました。多くの核種でX線非弾性散乱の測定を効率的に行う多素子アバランシュフォトダイオードの開発や、特許出願を行ったX線散乱測定用の高圧容器の開発、数ミクロンサイズの微小領域での蛍光X線装置の開発とそれを用いた高圧合成ダイヤモンド中の微量不純物の状態分析などの成果が報告され、夜遅くまで質疑、討論が活発に行われました。

13日は、現在SPring-8で行われている「タンパク3000プロジェクト」、「ナノテクノロジー総合支援プロジェクト」、及び産業利用拡大を目指した「トライアル・ユース」の3つのプロジェクトの現状報告と成果例の発表が行われました。タンパク3000プロジェクトで開発された、試料となるタンパク質結晶のX線回折装置への取り付け、交換を自動的に行う装置に関する報告や、X線磁気円偏光二色性の測定で金微粒子が磁化を有することを明らかにした報告、原子炉の燃料被覆管に用いられるジルコニウム合金の腐食と応力の関係に関する検討の報告など、興味深い発表が行われました。



最終日は、“ビームハンドリング”をキーワードとした「SPring-8利用技術に関するワークショップ」において、マイクロビームや時分割測定技術とその応用などの10件の講演が行われました。特に午前中に行われたTop-Up運転に関する講演は、多くの興味をあつめ“新規な利用実験に必要なリングの運転とは”などについて活発な討論が行われました。SPring-8シンポジウムにあわせていくつかのサブグループの会合も開催され、約300人が参加したSPring-8シンポジウムは14日16時に無事終了しました。

(SPring-8シンポジウム実行委員会)

## SPring-8 見学者

(11月～12月の施設見学者数 4,298名)

### ■主な施設見学者

月日	見学者	人数
11月 7日	元UCr(国際結晶学会)会長 Prof. Coppens	1名
14日	科学技術公益法人事務局長連絡協議会	28名
21日	独立行政法人科学技術振興機構 北澤理事	1名
27日	財団法人医用原子力技術研究振興財団 森理事長他	3名
12月17日	韓国漢城科学高等学校2,3年生	152名

## 行事一覧

11月 6日～ 7日	国際フロンティア産業メッセ2003に出展（神戸）
11月10日～14日	トライやるウィーク（中学生の体験活動週間）
11月12日～14日	第7回SPring-8シンポジウム
11月27日	SPring-8ワークショップ「放射光による環境分析技術」（大阪）
12月 5日	SPring-8の産業利用報告会（東京）

### 施設見学 申し込み方法

見学のお申し込みについては、電話で広報部までお問い合わせ下さい。また、下記ホームページからもお申し込みいただけます。

(財)高輝度光科学研究センター 広報部

電話番号：0791-58-2785 ファックス番号：0791-58-2786

URL：http://www.spring8.or.jp/JAPANESE/pr/req-tour.html

## SPring-8 Flash

### ● 新バリオンの発見が仁科記念賞を受賞

大型放射光施設「SPring-8」を使って、クォーク5個から構成される新しい粒子（新バリオン）を発見したことにより、中野貴志大阪大学核物理研究センター教授が2003年度の仁科記念賞を受賞されました。同賞は、原子物理学またはその応用分野についての極めて優れた業績に対して、仁科記念財団より毎年表彰されるものです。今年7月に発表された新バリオンの発見に対する反響は世界的なものとなり、SPring-8の国際的な知名度を大いに高めることとなりました。

受賞した研究については、SPring-8 News No.11（2003年11月発行）の「研究成果・トピックス～クォーク5個から出来ている新しい粒子発見～」にも掲載されています。内容はSPring-8ホームページでご覧いただけます。  
[http://www.spring8.or.jp/j/SP8\\_news\\_fram.html](http://www.spring8.or.jp/j/SP8_news_fram.html)



中野教授近影

### ● ひょうごSPring-8賞の発表

ひょうごSPring-8賞は、SPring-8の特性を生かした業績を上げた研究者を顕彰することにより、SPring-8に関する認識を一般に広めることをねらい、兵庫県が関係機関と連携して創設したものです。表彰式は10月31日（金）に兵庫県公館にて行われ、SPring-8の産業用専用ビームラインを利用してナノ薄膜の積層構造を分子レベルで評価する技術を開発した株式会社富士通研究所 材料環境技術研究所・主席研究員の淡路直樹氏、放射光映像技術・分析技術の科学捜査への有用性と重要性を実証した前兵庫県警察本部科学捜査研究所・所長の二宮利男氏、蛋白質結晶構造解析高度化に貢献しSPring-8の優秀性を示した独立行政法人理化学研究所 播磨研究所X線干渉光学研究室・副主任研究員の山本雅貴氏の3名が井戸兵庫県知事より表彰されました。



写真左より 佐々木泰三氏[JASRI 参与] 熊谷信昭氏[助ひょうご科学技術協会 理事長]、淡路直樹氏[株富士通研究所 主任研究員]、井戸敏三氏[兵庫県知事]、二宮利男氏[前兵庫県警科学捜査研究所 所長]、山本雅貴氏[理化学研究所 副主任研究員]、宮本一氏[株きんでん 会長]、吉良爽氏[JASRI 副理事長]

## 今後の行事予定

- 1月 9日～25日 サイエンスサテライト「SPring-8特別展」出展（大阪）
- 1月14日～15日 第3回JASRI-CCLRCシンポジウム
- 2月 2日～ 4日 SPring-8研修会「高分子X線小角散乱」  
(詳細：[http://support.spring8.or.jp/training/sax\\_040202.html](http://support.spring8.or.jp/training/sax_040202.html))

編集 SPring-8 News 編集委員会

発行  財団法人 高輝度光科学研究センター  
Japan Synchrotron Radiation Research Institute  
〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都1丁目1番1号  
TEL(0791)58-2785 FAX(0791)58-2786  
E-mail: kouhou@spring8.or.jp

広報部

▶▶ ホームページ：<http://www.spring8.or.jp/>