

## 希土類金属-フラーレン化合物の精密構造解析 Structure Analysis of Rare Earth Metal-C<sub>60</sub> Fullerides

谷垣勝己<sup>a</sup>、赤田美佐保<sup>a</sup>、熊代良太郎<sup>a</sup>、大橋弘孝<sup>a</sup>、廣芝伸哉<sup>a</sup>、良知 健<sup>a</sup>、藤城太樹<sup>a</sup>、  
渡辺麻子<sup>a</sup>、宮田直樹<sup>a</sup>、大坂恵一<sup>b</sup>、加藤健一<sup>b</sup>、高田昌樹<sup>b</sup>  
Katsumi Tanigaki<sup>a</sup>, Misaho Akada<sup>a</sup>, Ryotaro Kumashiro<sup>a</sup>, Hirotaka Ohashi<sup>a</sup>, Nobuya Hiroshiba<sup>a</sup>,  
Takeshi Rachi<sup>a</sup>, Taijyu Fujiki<sup>a</sup>, Asako Watanabe<sup>a</sup>, Naoki Miyata<sup>a</sup>, Keiichi Osaka<sup>b</sup>, Ken-ichi Kato<sup>b</sup>,  
Masaki Takata<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東北大学、<sup>b</sup>高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Tohoku Univ., <sup>b</sup>JASRI

3 価の La 元素がドーブされたフラーレン C<sub>60</sub> 化合物が示す超伝導を詳細に検討することはナノテクノロジー分野における研究として非常に有意義であり、本研究ではこの La-C<sub>60</sub> 系化合物の精密構造解析を行った。高純度試料を用いて BL02B2 での X 線回折測定の結果から、La と C<sub>60</sub> から合成され、T<sub>c</sub>=12K を示す超伝導相はフラーライド相ではなく、La<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 相に関連した新奇 La カーバイド化合物であることが示された。

Because it is very intriguing and essential in science to understand the details of the compound showing superconductivity when C<sub>60</sub> is doped by the trivalent La, we have decided to revisit on this system. Better quality samples with high-resolution x-ray diffraction studies have led us to the conclusion that the superconductivity with T<sub>c</sub> of 12 K reported in the reactions of C<sub>60</sub> with La was confirmed, but it was found that the true superconducting phase is not ascribed to any C<sub>60</sub> fullerides. Instead, the detailed studies apparently showed that the superconductivity results from the La carbides that are most likely related to the La<sub>2</sub>C<sub>3</sub> phases.

### 背景と研究目的

本研究は、C<sub>60</sub> 物質に希土類金属元素をインターカーレートした場合の超伝導相の構造に関して、総合的な理解を図ることを趣旨とする。特に、C<sub>60</sub> 第 2 伝導バンド関連超伝導体の構造に関する従来の多くの実験的な誤りを、詳細な実験を基にして訂正するとともに、La を用いた新しいカーバイド系超伝導体の可能性を検討した。

C<sub>60</sub> と組み合わせて化合物を合成することのできる希土類元素の中でも、La は唯一の 3 価の希土類元素であり、非常に重要な意味をもっている (図 1 参照)。この物質においては、Kortan らによって超伝導転移温度が 12K の物質が存在するという報告があった<sup>1)</sup>。この物質に対しては、更に我々のグループによって超伝導の発現は確認がされたが<sup>2)</sup>、超伝導体の構造の詳細に関しては不明であった。

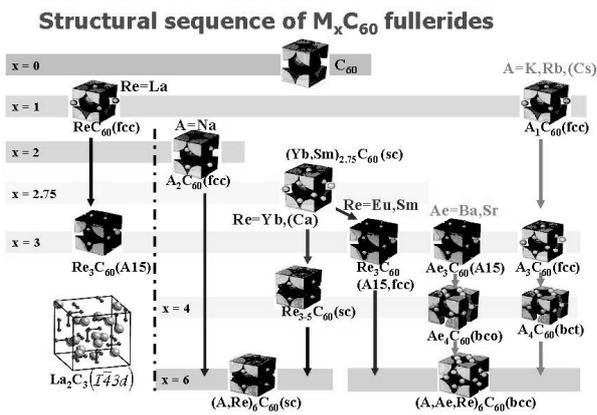


Fig.1 Structural sequence of  $M_xC_{60}$  fullerides.

これらの研究においては、当時  $LaC_{60}$  或いは  $La_3C_{60}$  構造をとるのではないかと想像されていた。本物質は初めて3個の価数の元素と  $C_{60}$  の組み合わせでできる超伝導体であり、 $C_{60}$  超伝導体の中でも歴史的に極めて重要な位置付けにあった。そこで合成方法を工夫することにより超伝導分率が高い高品質の試料を合成し、磁気測定などの詳細な物性研究を繰り返し、 $La-C_{60}$  系物質で発現する  $T_c=12K$  超伝導体は実は新しい種類の  $La$  カーバイドではないかと考えるに至った。 $La$  カーバイドは1960年代に盛んに物性研究がされていたが、結晶構造など未だ不明な点が多い。本研究の意義は、従来行われてきた  $C_{60}$  フラーレン系超伝導体研究において未解明であった化合物を、結晶構造の観点からカーバイド相であると示そうとするものである。また本研究は、従来未確定であった  $La$  カーバイドの研究とも繋がる広がりをもっている。 $La$  と炭素系物質から合成される超伝導体は、臨界温度が非常に高く新しい超伝導探索という観点でも重要であり、本研究がそのような探索的研究に展開していくことが期待される。

以上の点を踏まえ、本申請研究では  $La-C_{60}$  系超伝導体について、結晶構造の詳細を明ら

かにし、超伝導相の結晶構造を決定するとともに、新規な  $La$  カーバイド超伝導体の結晶構造についての検討を行った。また本研究は、ナノスケール物質におけるボトムアップ手法を駆使した物質設計と精密結晶構造解析および物性制御を目指したものであり、ナノテクノロジー分野における研究として大変重要である。

## 実験

実験は BL02B2 に設置された、標準的な多結晶用の装置レイアウトである、 $2\theta$  軸にカメラ半径 278mm の湾曲型カメラを搭載した構成で行った。焼成法により合成した  $La-C_{60}$  系化合物試料は粉砕により試料粒径を調整した後、アルゴン雰囲気下でガラスキャピラリーに封入し、X線回折測定に用いた。実験に用いた X 線の波長は  $0.4\text{\AA}$  である。実験はすべて室温条件で行った。

## 結果、および、考察

磁気測定の結果から、 $La-C_{60}$  化合物ではこれまで報告されている  $T_c=12K$  の超伝導以外に、もう一つの超伝導相 ( $T_c=6K$ ) が存在することがわかっている。図2に  $La-C_{60}$  化合物の粉末 XRD パターンを示す。

放射光に於ける粉末 X 線回折による構造解析の結果から、 $La-C_{60}$  関連化合物は、幾つかの結晶相の混合物として得られる事が分かった。解析の結果その混合物主成分は、 $La_2C_3$  カーバイド相であった。これらの研究結果に基づき、 $T_c=12K$  での超伝導体は  $La_2C_3$  カーバイドであると同定した。確認のために別途  $La_2C_3$  を合成し、帯磁率測定を行ったところ、 $La-C_{60}$  化合物と同じ結果を得る事ができた。

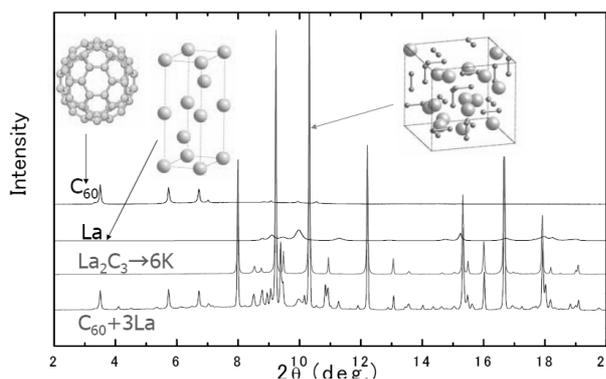


Fig.2 XRD pattern of La-C<sub>60</sub> compound and its related materials.

従って、La-C<sub>60</sub> から発現する T<sub>c</sub>=12K の超伝導相は C<sub>60</sub> 物質ではなく、La<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 由来のカーバイドであることを確認した。

### 今後の課題

本研究により見出された La カーバイド物質の超伝導発現は、新奇超電導物質の創製における物質設計の指針となるものである。近年、MgB<sub>2</sub> などの層状化合物で高い T<sub>c</sub> が発現することが明らかになり、また、従来知られていなかったグラファイトで超伝導発現が確認されるなど、炭素系化合物を含めた新奇超伝導体探索が盛んに行われている。本研究で明らかになったカーバイドインターカーレーション物質の超伝導発現は超伝導発現機構の解明といった基礎物性研究の立場のみならず、ナノクラスター固体における次元性も取り入れた、ナノスケールにおける構造および物性制御の基盤となる研究である。今後の研究展開としては、他の希土類金属-カーバイド系化合物も含めた構造・物性研究を行い、超伝導をはじめとした新奇機能性物質の創製を計画している。

### 参考文献

1) A. R. Kortan et al., Proceedings of ECS

Meeting, Fullerenes, 1996, Vol.3, pp.423-428.

2) Balvinder Gogia, Proc. Applied Diamond Carbon Technology Joint Conference, 2000

### 論文発表状況・特許状況

[1] M. Akada, T. Hirai, J. Takeuchi, N. Hiroshiba, R. Kumashiro, T. Yamamoto and K. Tanigaki, "SUPERCONDUCTING PHASE MADE FROM C<sub>60</sub> DOPED WITH LANTHANUM", Proceedings of The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies

### キーワード

・カーバイド

炭素と陽性元素との化合物の総称。結合の種類、陽性元素の原子半径などによりイオン性、共有結合性、侵入型に分類される。