

希土類金属 (Sm,Yb) フラーライドの精密構造解析 Structure Analysis of Rare Earth Metal (Sm, Yb) Fullerides

谷垣勝己^a、赤田美佐保^a、熊代良太郎^a、廣芝伸哉^a、良知 健^a、成田清嗣^a、西野琢也^a、
大坂恵一^b、加藤健一^b、高田昌樹^b

Katsumi Tanigaki^a, Misaho Akada^a, Ryotaro Kumashiro^a, Nobuya Hiroshiba^a, Takeshi Rachi^a,
Kiyotsugu Narita^a, Takuya Nishino^a, Keiichi Osaka^b, Ken-ichi Kato^b, Masaki Takata^b

^a 東北大学、^b 高輝度光科学研究センター

^aTohoku Univ., ^bJASRI

希土類元素 (Sm, Yb) がドーピングされたフラーレン C₆₀ 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 (Sm, Yb)-C₆₀ 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、超伝導相は Yb_{2.75}C₆₀ ではなく、Yb_(3+ δ)C₆₀ 相であることが示唆された。

Because it is very intriguing and essential in science to understand the details of the compound showing superconductivity when C₆₀ is doped by the rare earth elements (Sm, Yb), 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 reported in the reactions of C₆₀ with Yb was confirmed, but it was found that the true superconducting phase is not ascribed to Yb_{2.75}C₆₀. Instead, the detailed studies apparently showed that the superconductivity results from the Yb_(3+ δ)C₆₀ phases.

背景と研究目的

本研究は、C₆₀ 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、C₆₀ 第2伝導バンド関連超伝導体の構造に関して未解明であった部分について、Sm および Yb フラーライドを詳細に検討することで明らかにしていこうとするものである。

1991 年、物性物理分野に大きなインパクトを与えた Hebard らによる K₃C₆₀(Tc=18K) の超伝導が発見されてから 10 数年が過ぎた現在、C₆₀ 系超伝導体の Tc は大きく向上した。そし

て C₆₀ 系超伝導体の機構についてもおよその理解が得られており、超伝導転移温度と C₆₀ の価数の関係について C₆₀ 系超伝導体を整理すると t_{1u} バンド超伝導体及び t_{1g} バンド超伝導体に分類することが出来る。しかし希土類元素ドーピング C₆₀ 超伝導の報告は、これまでの知見からは予想しにくい特異的なものであった。このような背景の下、我々は Sm および Yb フラーライドについて磁気測定および結晶構造解析を行ってきた。その結果、t_{1u} バンド関連の超伝導であると報告された Re(Re=Sm and Yb)_{2.75}C₆₀ は実際は非超伝導相で

あり、真の Yb_xC_{60} 系超伝導体は t_{1g} バンド超伝導体である事が明らかになった。また、Sm および Yb フラーライドについて希土類金属の組成を変化させた実験を行い、Fig 1 に示すように両者で結晶構造の変化の仕方が異なっていることを示し、この構造シーケンスの違いが超伝導の発現機構に影響を与えていることを提案した。このように Sm および Yb フラーライドについて結晶構造的見地から研究を行ってきたが、いまだその構造が完全に決定されたわけではなく、物性と関連して未解明の部分が多く残されているのが現状である。これに関連して、最近我々は 3 価の希土類金属である La に着目した実験を行い、La- C_{60} 系物質で発現する $T_c=12\text{K}$ 超伝導が La カーバイド由来のものであることを確認したり。このように既に知られていた超伝導物質であっても新たな超伝導相が見出されることを考慮すれば、Sm および Yb フラーライドにおいて詳細な結晶構造の検討を行なう事は重要であると考えられる。以上の点を踏まえ、本研究では Sm および Yb フラーライドの構造を精密に決定し、組成と物性との相関を明らかにすることで、両物質の構造と物性との関係について検討を行った。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

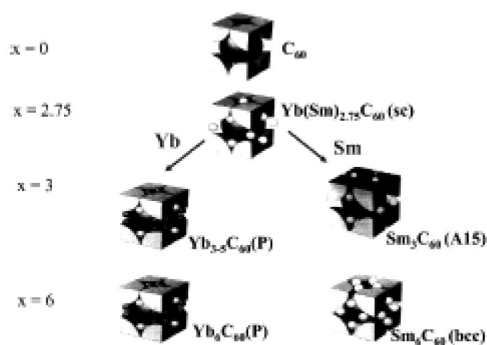


Fig. 1 Structure Sequence of Yb_xC_{60} and Sm_xC_{60} ($x: 1-6$)

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、 2θ 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 Sm および Yb フラーライド系化合物試料は粉碎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。実験は室温ならびに液体窒素吹き付けによる低温条件で行った。

結果、および、考察

図 2 に Yb_xC_{60} ($x: 1 \sim 6$) の粉末 XRD パターンを示す。

Yb を 1 に対して C_{60} を 1 から 6 まで化学量論比を変化させた試料についてのパターンを解析し、詳細に比較した結果、Yb の含有量が 2.75 未満の場合、不安定な結晶相を見つける事が出来ず、その代わり、純粋な C_{60} と $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ の相分離が観測された。Yb の含有量

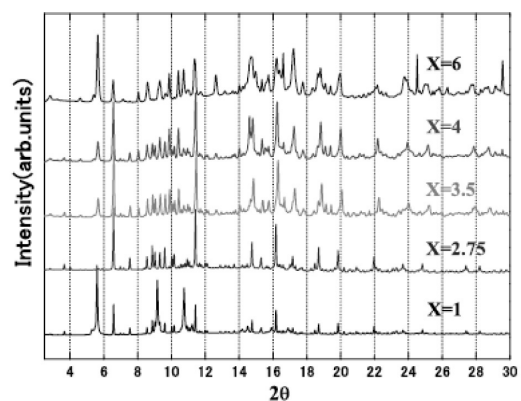


Fig. 2 XRD Pattern for Yb_xC_{60} ($x: 1 \sim 6$)

が3以上の場合、わずかではあるが、他の相が得られ、 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ のピーク強度は減少した。磁気測定の結果から、純粋な $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 結晶相に於ける超伝導分率は、1% 未満であった。従って観測された超伝導は、 $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ 相ではなく、もう一つの共存しているマイナーな結晶相であると考えられる。

今後の課題

本研究により見出された希土類元素フラーライドにおける新しい超伝導発現相の可能性は、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。また、以前の研究で明らかになっているカーバイドインターカーレーション物質の超伝導発現も視野に入れ、ナノクラスタ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、希土類金属-カーバイド系化合物全体において構造・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) Misaho Akada, Toshinari Hirai, Junji Takeuchi, Nobuya Hiroshiba, Ryotaro Kumashiro, Takao Yamamoto and Katsumi Tanigaki:
"Superconducting phase made from C60 doped with La", Phys. Rev. B, **72**, 132505 (2005).

論文発表状況・特許状況

- [1] 「 C_{60} 超伝導体における電子状態とフォノン」 赤田美佐保, 成田清嗣, 熊代良太郎, 村田靖次郎, 小松紘一, 垣内徹, 澤博, 谷垣勝己、第31回フラーレン・ナノチューブ

総合シンポジウム、2-11 (2006).

キーワード

・フラーライド

フラーレン固体結晶の格子間に他の原子（アルカリ金属元素、希土類元素など）および分子（ヨウ素など）などのドーパントがインターカーレートされてできる化合物の総称。