

新奇炭素系ネットワーク物質の高圧合成による高温超伝導探索

Search for high-temperature superconductivity by high-pressure synthesis of novel carbon-based network materials

(日本物理学会推薦)

代表研究者 茨城大学 中野 岳仁 Ibaraki University Takehito NAKANO

協同研究者 茨城大学 伊賀 文俊 Ibaraki University Fumitoshi IGA

ヨージェフ・シュテファン研究所 デニス アルチョン Jozef Stefan Institute Denis ARCON

Superconductivity above 100 K has been theoretically predicted in network materials of carbon. The purpose of this study is to explore such materials by high-pressure synthesis. We applied 15 GPa on solid fullerene C₆₀ and elevated temperature up to 550°C by using Kawai-type multi-anvil apparatus. The obtained materials exhibit an fcc structure with a significantly smaller lattice constant than that of the original C₆₀ and have no molecular vibrations of isolated C₆₀. These results indicate that the three-dimensionally polymerized C₆₀ has been successfully synthesized. ESR and magnetic susceptibility measurements show a temperature-independent positive component that is due to Pauli paramagnetism in a metallic state. Superconductivity did not appear down to 2 K. To control the carrier concentration, we used alkali-metal-doped C₆₀ as starting materials after establishing a new method of high-temperature and high-pressure treatment on extremely air-sensitive materials. We performed *in-situ* x-ray diffraction measurements for K₃C₆₀ under high pressures and high temperatures using a synchrotron radiation light source. We found diffraction peaks from a new crystalline phase at 600-700°C under 15 GPa. The material was successfully synthesized also in the laboratory under the same conditions. The sample was metallic but did not show superconductivity. This study established a high-pressure synthesis method for extremely air-sensitive samples. High-pressure and high-temperature treatment of alkali-metal-doped fullerenes has revealed the existence of a new crystalline phase. High-temperature superconductivity has not yet been found.

研究目的

物理学において、超伝導は量子力学的効果が巨視的スケールで現れる夢のような現象である。また、電気抵抗が消失するという特性から、実用上も夢の現象である。近年、いくつかの水素化物において高温超伝導が発見され、その転移温度はほぼ室温に達し注目を集めている[1]。並行して、Migdal-Eliashberg理論などの定量予測に長けた超伝導理論の発展も著しく、計算予測による物質探索も盛んに行われるなど、この研究分野は現在大きな盛り上がりを見せている[2]。しかしこれらの物質の構造と超伝導状態は100万気圧を超える超高压下でのみ安定で、世界で

も限られたグループでしか実現できない上、実験できる項目が限られているので超伝導特性や発現機構の詳細を調べるのも難しい。当然、材料としての応用への道も遠い。これらの物質では水素原子がカゴ状ネットワーク構造を形成しているという特徴があるが、最新の理論計算により、水素原子を炭素原子で置き換えた物質は常圧付近でも安定であり、転移温度が100 Kを超える超伝導が期待されることが示された[3]。また、古くには、炭素原子がサッカーボール状に配置したフラーレン C₆₀ 分子の結晶を重合化した3次元ネットワーク構造が安定であることが理論的に予測され、フェルミレベルでの状態密度が

高い金属状態にあることから、新しい超伝導体の候補物質として期待されていた[4]。その後実際に、フラーレン分子 C_{60} を高圧下で重合し、常圧でも安定な3次元ネットワーク構造を形成した研究例があるが[5]、追試はほとんどなされておらず、その物性評価も十分には行われていない。また、超伝導を発現させるためには、電子ドープなどを行ってキャリア数を制御することが効果的であるが、僅かな試みしかなく、成功例はない。そこで本研究では、高圧合成法を用いて新しい炭素系ネットワーク物質を合成し、効果的なキャリア数制御法も開発して、常圧下でも存在可能な 100 K 級の超伝導体を開発することを目的とする。

研究経過

(1) C_{60} を出発物質とした高圧合成と物性評価

まず、過去に研究報告例があるが[5]、追試がほとんどなされていない3次元重合フラーレン (C_{60}) の合成を行った。出発物質の固体 C_{60} は市販の昇華精製された純度 99.95%の微結晶粉末を用いた。微結晶粉末をそのまま用いる、プレス機で押し固めてペレット状にして用いる、温度勾配を付けた電気炉で昇華法によって単結晶を育成しそれを用いる等、様々な方法を試した。BN 製試料容器、 $LaCrO_3$ 製ヒーター、 MgO 製圧力媒体等からなる標準的なセットアップを部品の切削作成から実施して準備し、茨城大学理学部の研究室に設置の Max Voggenreiter 社製の2段式 (6-8 式) マルチアンビル型高圧発生装置 MaVo-Press を用いていくつかの条件で高圧高温処理を行った。

15 GPa, 550°C で処理した試料では、X 線粉末回折測定から面心立方構造の結晶であることが分かり、その格子定数は 12.537 Å と見積もられた。もとの固体 C_{60} も面心立方構造であるがその格子定数は 14.208 Å であり、高圧高温処理を行った試料の格子定数は著しく短い。なお、格子定数は出発物質の形態によって僅かにばらつきが見られた。また、X 線回折パターンにはもとの固体 C_{60} の回折線は全く観測されなかった。これらの試料に対して、SPRING-8, BL43IR 赤外顕微分光ステーションにおいて赤外顕微反射分光を行った。 C_{60} 分子には中赤外域に 4 本の赤外活性な分子振動モードが存在することが知られている。今回測定した波数範囲では、1183 cm^{-1} と 1428 cm^{-1} の 2 本の分子振動モードが観測できる。実

際に我々が合成した C_{60} 単結晶 (高温高圧処理前) においてもこれら 2 本の分子振動モードを観測した。一方、高温高圧処理後の試料ではこれらの分子振動モードは消失していることが分かった。孤立した C_{60} 分子は残留していないと言える。X 線粉末回折と赤外顕微反射分光の結果から、高圧高温処理により C_{60} 分子が互いに重合した3次元ネットワーク物質が合成されていると考えられる。これは既報研究[4]の一部分を再現する結果であり、赤外活性な分子振動モードの消失に関しては本研究で新たに得られた知見である。

次に試料の磁氣的性質を調べた。電子スピン共鳴測定を Bruker 社製の EMX を用いて行った。マイクロ波は X-band の周波数帯 (約 9 GHz) を用いた。Oxford Instruments 社製の液体 He フロー型のクライオスタット ESR-900 を用い、試料温度を室温から 2 K まで変化させながら測定した。ところで、固体 C_{60} はファンデアワールス結晶の絶縁体であり、非磁性体である。このため電子スピン共鳴の信号は生じない。本研究でも実際にこれを確かめた。一方、高圧高温処理後の試料では明確に信号が観測された。これは、試料中に何らかの形で不対電子が存在していることを意味する。g 値は 2.0026~2.0030 程度で、自由電子の値 2.0023 に近く、あまり温度変化しない。スペクトルの半値全幅は 1.6 Oe 程度とかなり狭く、こちらあまり温度変化しない。1つのケースとして、不対電子が互いに十分離れて孤立状態にある場合は、双極子磁場分布による線幅は狭くなる。逆のケースとしては、不対電子間に交換相互作用が働いている場合や、電子が遍歴している場合はスペクトルの尖鋭化が起こる。この点については磁化率測定の結果と合わせて後述する。試料の磁化率の測定を超伝導量子干渉 (SQUID) 磁束計 (MPMS, Quantum Design 社製) を用いて行った。10~100 Oe の弱磁場において磁化の温度変化を測定したが、2 K 以上では超伝導によるマイスナー効果は観測されなかった。加えて、次に述べる理由から外部磁場を電子スピン共鳴磁場の 3500 Oe に合わせて、2 K から 300 K の範囲で磁化率の温度依存性を測定した。電子スピン共鳴スペクトルの積分強度 I_{ESR} はスピン磁化率 χ_{spin} に比例するが、その絶対値は一般に不明である (標準物質を試料に混ぜ込んで測定する方法はある)。一方、SQUID 磁束計で測定した磁化率 χ_{SQUID} は絶対値が分かっているが、試料や試料容器の石英ガラス管

が持つ反磁性磁化率 χ_{dia} の寄与を正確に評価するのが難しい。そこで、 $I_{\text{ESR}} = 4\chi_{\text{spin}}$ と、 $\chi_{\text{SQUID}} = \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{dia}}$ の関係を利用して両方の実験データを合致させることにより、 χ_{spin} の温度依存性を正確に求めた。 χ_{spin} はCurie-Weiss則に従う成分と、温度に依存しない正の成分の和で再現することが出来た。Curie-Weiss則のCurie定数は $1.88(1) \times 10^{-3} \text{ K emu/mol}$ と非常に小さい。これは炭素原子およそ200個あたりに不対電子のスピンの1個存在する状況に相当する。一方、温度に依存しない正の成分は $3.9 \times 10^{-6} \text{ emu/mol}$ であった。この起源としては伝導電子によるPauli常磁性の可能性が高い。自由電子模型に基づいて計算すると、炭素原子1つ当たりの伝導電子の数が0.37個と見積もられ、試料が金属的な伝導性を保つことが強く示唆される。電子スピン共鳴スペクトルの線幅の狭さも、電子の遍歴性によると考えられる。

(2) アルカリ金属ドーパ C₆₀ を出発物質とした高圧合成と物性評価

固体 C₆₀ を高温高圧処理することにより得られる3次元ネットワーク物質にキャリアドーピングを行うことは超伝導発現に有効と考えられる。しかし、3次元重合した結晶にアルカリ金属をドーピングすることは困難であるとの報告がある[6]。そこで本研究では、あらかじめアルカリ金属をドーピングした C₆₀ を出発物質として高圧高温処理を行うことを試みた。過去の研究として、Ba をドーピングした Ba₃C₆₀ を高圧高温処理した例があるが、フラーレン分子の構造が破壊されてアモルファス化してしまうなど、成功していない[7]。また、Rb や Cs を飽和までドーピングした Rb₆C₆₀ や Cs₆C₆₀ に高圧を掛けた例(ただし常温下)があるが、約40 GPa という非常に高い圧力まで構造変化をしないか、構造変化が可逆的で常圧では元の結晶構造に戻ってしまうという結果が報告されている[8]。この原因について1つの仮説を立てた。ドーピングしたアルカリ金属やアルカリ土類金属はドナーとなり、価電子(s電子)は C₆₀ 分子の3重に軌道縮退したLUMO(最低非占有分子軌道)に入ることが知られているが、上述の例の Ba₃C₆₀、Rb₆C₆₀、Cs₆C₆₀ ではいずれの場合も、LUMO が完全に満たされた閉殻構造となってしまう。これが重合が実現しない理由ではないかと予想した。そこで本研究では出発物質としてアルカリ金属を中程度あるいは少量ドーピングした K₃C₆₀ と RbC₆₀ を用いた。

市販の高純度の C₆₀ 微結晶粉末と蒸留した K 金属

を高純度 He ガスグローブボックス中で化学量論比で混ぜてパイレックスガラス管に封入し、電気炉で400°Cで1ヶ月間攪拌しながら加熱することで K₃C₆₀ を得た。K₃C₆₀ は転移温度が18 Kの超伝導体であることが知られている。SQUID 磁束計を用いて我々の試料の磁化率を測定したところ、18 K以下でマイスナー効果が観測され、超伝導体積分率も100%を超える値が得られた。また、X線粉末回折を測定し、既報の K₃C₆₀ のデータと一致すること、他の相が混入していないことを確認した。高品質な K₃C₆₀ 試料が合成できたと言える。RbC₆₀ も類似の方法で合成した。RbC₆₀ 試料の電子スピン共鳴スペクトルを室温から液体 He 温度まで測定した。50 K以下でスペクトル幅が急に広がるとともに積分強度が急に減少した。これは系の1次元性に由来するスピンパイエルズ転移であり、既報の結果をよく再現している。X線粉末回折も既報のデータと一致すること、他の相が混入していないことを確認した。RbC₆₀ についても高品質な試料が合成できたと言える。

K₃C₆₀ や RbC₆₀ は酸素や水分との反応性が高く、試料を大気に曝すことができない。このような非常に嫌気性の物質に対して高温高圧処理を施す方法を開拓した。具体的には加圧時の試料容器となるBNの部品の形状に工夫を凝らすことと、ガスを発生しない真空用の接着剤で容器を封止することにより、実現した。グローブボックス中で顕微鏡下の細かい作業となり、熟練は要する。

K₃C₆₀ と RbC₆₀ が高圧高温下で新しい結晶相に転移するかは未知であり、その圧力・温度条件は分からない。研究室の高圧装置を用いた合成では、温度・圧力の組み合わせの1条件ごとに高圧装置から試料を取り出した上で各測定を行う必要があり、広い条件範囲を探索するには長い期間を要する。そこで、SPring-8、BL04B1に実験課題申請を行ってビームタイムを獲得し、高温高圧下でのX線粉末回折の「その場観察」実験を実施した。BL04B1ではビームラインに2段式(6-8式)マルチアンビル型高圧発生装置を備えており、放射光の白色X線を加圧中および加熱中の試料に照射して回折光を分光することによりエネルギー分散型のX線回折パターンを測定することができる。K₃C₆₀ と RbC₆₀ に対して、0~16.5 GPa、室温~800°Cの範囲で測定を行い、新結晶相の探索を行った。K₃C₆₀ を室温で加圧していったところ、16.5 GPaまで面心立方構造を保ったまま格子定数が

減少し、単位格子の体積は 67%まで圧縮されることが分かった。そして、15 GPa を保持した状態で加熱したところ、600~700°C において元の回折線と入れ替わるように新たな回折線が成長した。K₃C₆₀はこの圧力・温度領域で新たな結晶相に転移すると考えられる。これは新たな発見である。さらに加熱したところ、800°C において回折線は消失し、試料がアモルファス化した。一方の RbC₆₀においても、室温での加圧では 16.5 GPa まで元の結晶構造（直方晶）を保ったまま格子定数が減少し、単位格子の体積は 73%まで圧縮されることが分かった。15 GPa において加熱したところ、元の回折線がそのまま観測され続けた後、700°C において回折線がブロードになり 800°C で消失した。RbC₆₀では新たな結晶相は生じずに 700°C 以上でアモルファス化することが分かった。

次に K₃C₆₀ の新結晶相の物性を調べるために、研究室の高圧装置を用いて 15 GPa, 650°C で処理を行った。処理後の試料も嫌気性の可能性があるため、容器からの試料の取り出しもグローブボックス内で行った。SQUID 磁束計を用いて磁化率を測定したところ、もとの K₃C₆₀に由来する 18 K 以下での超伝導はほとんど消失（1 万分の 1 程度は存在）していることが分かったが、新たな超伝導は観測されなかった。また、前述と同様の方法でスピン磁化率の絶対値を求めた。温度依存性は Curie-Weiss 則に従う成分と、温度に依存しない正の成分の和で再現することができ、後者は 6.6×10^{-4} emu/mol であった。これも伝導電子に由来する Pauli 常磁性磁化率であると考えられる。出発物質の K₃C₆₀の Pauli 常磁性の値である 1.0×10^{-3} emu/mol [9] と比較するとおよそ 2/3 倍である。高温高圧処理の前後でキャリア密度が変化しないと仮定すると、Pauli 常磁性磁化率の低下は伝導帯のバンド幅が広がっている可能性がある。この新しい相の結晶構造はまだ解けていない。

考察

固体 C₆₀ を出発物質とした高圧合成は何度も再現性良く実施することが可能となった。X 線回折と赤外反射から C₆₀ 分子が重合して 3 次元ネットワーク構造を形成しているのはほぼ確実であるが、原子座標を含めた結晶構造はまだ解けていない。結晶性がさほど高くなく高角側の回折線が十分に観測出来ないことが原因である。今後、透過型電子顕微鏡

によって試料の微小部分の結晶格子の観測を行うことが必要と考えられる。それに加えて、ラマン散乱分光を行い、格子振動の情報を得る必要もあると考えられる。また、Pauli 常磁性磁化率の存在が明らかとなったため、試料は金属的であると考えられる。この系の電子状態をより詳細に調べるには、光電子分光によって価電子帯の状態密度の結合エネルギー依存性を観測することが非常に有効と考えられ、これを計画している。

本研究において、極めて嫌気性の出発物質に対して高圧高温処理を施す方法が実現された。これは本研究の対象物質に限らず活用できる技術である。今後、別の物質系にも適用してゆく計画である。放射光を用いた高圧高温下での X 線回折の「その場観察」実験により、K₃C₆₀ を出発物質とした新たな結晶相の存在を明らかにした。しかし、磁化率測定の結果、この相は超伝導体ではなかった。もとの K₃C₆₀ と比較して、Pauli 常磁性磁化率の低下が見られた。C₆₀ 分子の 3 次元重合化はフォノン周波数の向上という点からは超伝導に有利と予想されるが、バンド幅の低下、すなわち Fermi レベルの状態密度の低下は超伝導には不利に働く。この知見を出発物質の選定に生かす必要がある。

本研究の最大の目標であった新たな高温超伝導体はまだ発見できていない。探索の手法は確立できたので、出発物質の組成を様々に換えて研究を続けてゆく必要がある。

参考文献

- [1] A. P. Drozdov *et al.*, Nature **569**, 528 (2019), M. Somayazulu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **122**, 027001 (2019).
- [2] J. A. Flores-Livas *et al.*, Physics Reports **856**, 1 (2020).
- [3] S. Lu *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 104509 (2016).
- [4] S. Okada *et al.*, Phys. Rev. Lett. **83**, 1986 (1999).
- [5] S. Yamanaka *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 076602 (2006).
- [6] S. Yamanaka, private communication.
- [7] M. Tanaka *et al.*, Carbon **73**, 125 (2014).
- [8] R. Poloni *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 035429 (2008); *ibid.* **77**, 125413 (2008); *ibid.* **77**, 205433 (2008).
- [9] A. P. Ramirez *et al.*, Phys. Rev. Lett. **69**, 1687 (1992).