



PRESS RELEASE

大学記者クラブ加盟各社 御中

平成21年7月14日
岡山大学

新しい超電導体 CaC_6 の超電導起源を解明

概要：本学大学院自然科学研究科 岡崎宏之非常勤研究員（博士後期課程2年生）、横谷尚睦教授らの研究グループは、黒鉛をもとにした新しい超電導¹⁾体 CaC_6 の、超電導転移温度(T_c)の起源を実験的に解明することに世界で初めて成功しました。 CaC_6 は、同種の超電導体よりも一桁も高い T_c を示すのですが、その理由はわかっていませんでした。今回、電気伝導を担う電子の電子軌道²⁾を調べることのできる特殊な実験手法により、Ca 3d 電子軌道に由来する電子(3d 電子)が高い超電導の起源であることを示しました。今回の結果は、より高い T_c を有する極めて軽量の超電導材料開発に指針を与えると期待されます。

業績：岡山大学大学院自然科学研究科の岡崎宏之非常勤研究員（博士後期課程2年生）、横谷尚睦教授らは、高輝度光科学研究センターの室隆桂之、中村哲也各研究員、大分大学工学部の豊田昌宏教授、物質・材料研究機構の高野義彦グループリーダー、広島大学の小口多美夫教授らと共同で、黒鉛層間化合物(Graphite intercalation compound (GIC))³⁾で最高の T_c を持つ CaC_6 の、高い T_c の起源を解明することに世界で初めて成功しました。

背景：黒鉛は炭素シートからなる層状物質です（図1）。黒鉛自体は半金属ですが、炭素シート間に原子やイオンが挿入された GIC では特性が大きく変化し、その中には超電導を示すものもあります。しかしながら、その T_c は 1K 以下のものが大部分を占めていました。 CaC_6 は 2005 年に発見された新しい GIC 超電導体であり、通常の GIC 超電導体と比べて一桁高い T_c (=11.5K) を持ちます。しかし、その高い T_c の起源についてはよくわかっていませんでした。今回の実験では、大型放射光施設(SPring-8)の軟 x 線ビームライン BL25SU において共鳴光電子分光⁴⁾という特殊な実験手法で CaC_6 結晶を測定し、Ca 元素の 3d 電子が超電導性を担うことを直接的に示すことに成功しました（図2）。

意義・波及効果：これまで 3d 電子が超電導性を担う GIC 超電導体は発見されていないため、今回の研究結果は CaC_6 が極めてユニークな GIC 超電導体であることを示します（図3）。このことは、 CaC_6 が新しいタイプの GIC 超電導体であることとともに、3d 電子が高い T_c を担うことを示します。3d 電子を持つ遷移金属元素を炭素シート間に挿入することにより、より高い T_c を有する極めて軽量の超電導材料開発につながると期待されます。

この研究は科学研究補助金および戦略的創造研究推進事業の支援を受けて実施されました。

この成果は米国物理雑誌 Physical Review B の 7 月 15 日号に掲載される予定です。（論文題目 “Spectroscopic evidence of the existence of substantial Ca 3d derived state at E_F in Ca-intercalated graphite superconductor CaC_6 ” 「Ca インターカレーション黒鉛超電導体 CaC_6 におけるフェルミ準位上の Ca 3d 状態に対する分光学的証拠」）。

PRESS RELEASE

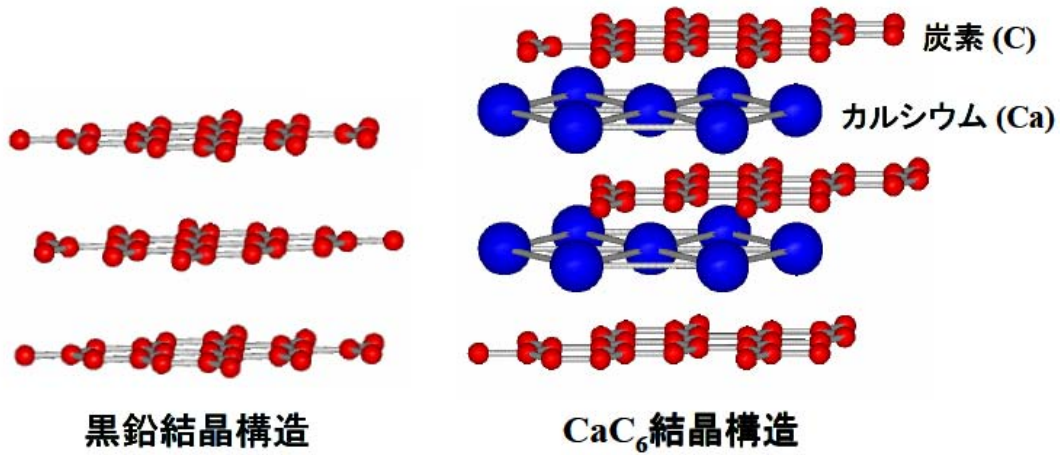


図1 黒鉛（左）と CaC₆（右）の結晶構造

黒鉛では炭素原子の蜂の巣ネットワークである炭素シート（グラフェン）が重なり合った構造をしています。一方、CaC₆は炭素シート間にカルシウム原子が挿入された構造を持ちます。

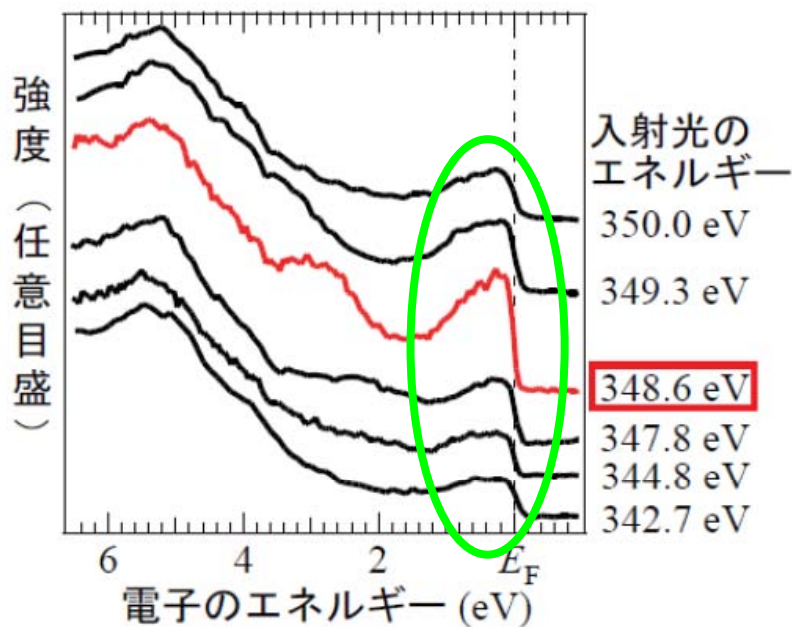


図2 CaC₆の共鳴光電子分光実験の結果

測定した共鳴光電子分光データ。用いた入射光エネルギーを右側に示しています。フェルミ準位(E_F)⁵⁾近傍の電子バンド⁶⁾（緑色楕円部分）の強度が Ca 2p 電子軌道と Ca 3d 電子バンドのエネルギー差に丁度等しくなる光エネルギー（348.6 eV）で増大していることがわかります。このことは、超電導性を担う E_F 近傍の電子が Ca 3d 電子軌道に由来するこ

PRESS RELEASE

とを直接的に示しています。

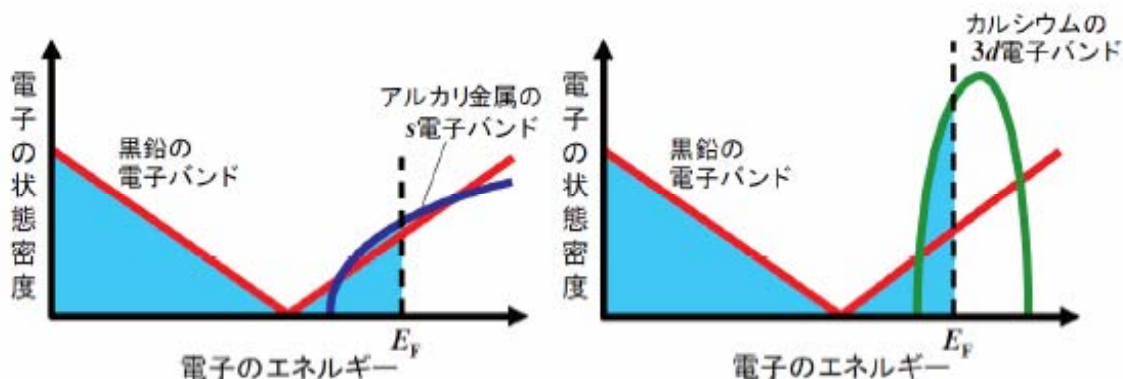


図3 従来のGIC超電導体（左）と CaC_6 （右）の電子エネルギー分布図

これまで発見されたアルカリ金属を挿入したGIC超電導体では、黒鉛の電子バンドの他にアルカリ金属のs電子軌道からなる電子バンドに電子が詰まっています（図の水色部分）。 CaC_6 では、本来エネルギー的に高い位置にあるCa 3d電子バンドが、黒鉛の電子バンドとの相互作用を通してエネルギー的に低い位置に移動するために、Caの3d電子バンドに電子が詰まることができるようになったと考えられます。今回の結果は、 CaC_6 が挿入されたCa原子の3d電子バンドが電子によって占有された非常に珍しいケースであることを示すものです。3d電子は単位エネルギーあたりの電子数（状態密度）が他の電子軌道より多いことが知られています。 T_c は E_F 上の状態密度の高さと関係しているため、状態密度の高い3d電子は高い T_c を生み出すことができます。

用語解説

1) 超電導

ある種の金属の抵抗が、その物質に固有な温度以下でゼロになる現象。超電導に転移する温度を超電導転移温度(T_c)といい、通常の超電導体では T_c は絶対零度(0K=-273.15°C)に近い温度でおこります。超電導は電気抵抗ゼロで電流を運べるため、エネルギーロスのない送電線などで利用されています。また、大きな磁場を発生させることができるのでリニアモーターカーにも利用できます。 T_c を向上させることにより、より安価に超電導の優れた特性を利用することができます。



PRESS RELEASE

2) 電子軌道

原子においては、電子の取り得るエネルギーは離散的であることが知られています。エネルギー的に低い準位からそれぞれ $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d$..電子軌道と呼ばれています。

3) 黒鉛層間化合物(Graphite intercalation compound (GIC))

層状構造をなす黒鉛の層間に、原子やイオンなどが挿入（インターカレーション）された層状化合物。

4) 共鳴光電子分光

物質に高いエネルギーの光を照射し、光電効果により放出される光電子の運動エネルギーを測定することにより、物質内部の電子エネルギーを測定することができます。物質を構成する元素に固有の内殻準位⁶⁾と観測したい電子バンド間⁶⁾のエネルギー差に対応した光エネルギーを照射し、放出される光電子の運動エネルギーを測定する実験手法を共鳴光電子分光といいます。これにより特定の電子軌道を強調して観測できます。

5) フェルミ準位(E_F)

物質中の電子が持つ最高エネルギー。 E_F 近傍の電子が物質の電氣的性質を担います。

6) 電子バンド

結晶においては、エネルギーの低い準位は離散的な状態を保ちますが（内殻準位）、エネルギーの高い準位は相互作用によりエネルギー的に幅を持つようになります。これを電子バンドと呼びます。電子は低いエネルギー準位から順番に詰まろうとします。

<お問い合わせ>

岡山大学（所属）自然科学研究科

・（氏名）横谷尚睦

（電話番号）086-251-7897

（FAX番号）086-251-7903