

## 目次

1. 序論.....	1
2. BCS 超伝導.....	2
2-1 電子格子相互作用.....	2
2-2 マイスナー効果.....	3
2-3 第一種超伝導体・第二種超伝導体.....	4
3. グラファイト層間化合物.....	5
3-1 グラファイト.....	5
3-2 グラファイト層間化合物.....	6
3-3 GIC の作製方法.....	7
3-4 GIC の超伝導.....	8
3-5 CaC <sub>6</sub> .....	10
4. 研究目的.....	12
5. 実験方法.....	13
5-1 試料作製方法.....	13
5-2 X 線回折測定.....	14
5-3 光電子分光測定.....	15
5-4 X 線吸収分光測定.....	15
5-5 X 線発光分光測定.....	16
6. CaC <sub>6</sub> の作製と評価.....	17
6-1 試料評価.....	17
6-2 X 線回折測定.....	18
6-3 X 線吸収分光測定.....	19
6-4 X 線発光分光測定.....	22

7. (Mg,Ca)-GIC の作製と評価.....	27
7-1 試料作製.....	27
7-2 試料評価.....	27
7-3 X線回折測定.....	28
7-4 直流磁化測定.....	29
7-5 光電子分光測定.....	30
8. まとめ.....	32
9. 参考文献.....	33
10. 謝辞.....	34

## 1.序論

超伝導現象は、1911年にオランダの K. Onnes によって水銀の電気抵抗が消失することにより初めて発見された<sup>[1]</sup>。超伝導の発見後、1933年に超伝導状態では内部に磁束が存在しないというマイスナー効果<sup>[2]</sup>が発見され、これらの現象は1957年には J. Bardeen、L.N. Cooper、J.R. Schriffer らにより提案された BCS 理論<sup>[3]</sup>により理論的に説明された。さらに1986年には J.G. Bednorz、K.A. Muller により La-Ba-Cu 系の酸化物超伝導体が発見され<sup>[4]</sup>、その関連物質として数多くの液体窒素温度を超える超伝導転移温度  $T_c$  を有する高温超伝導体が発見された。これらの超伝導出現機構は BCS 理論では説明が困難であり、現在も実験・理論の両側面から研究が盛んに行われている。超伝導材料という観点からは転移温度の高い酸化物超伝導体は有望であるが、加工が困難であるというデメリットが残されている。そこで、元々金属で加工のしやすい金属化合物超伝導体の進展が今後の超伝導体の実用化には必要である。

近年、発見された  $MgB_2$  は  $T_c=39K$ <sup>[5]</sup> と今までの金属化合物超伝導体に比べてかなり高い  $T_c$  を示し注目を浴びた。このようなホウ素などの軽元素を元とした化合物超伝導体は BCS 理論からも高い超伝導転移温度を示す可能性が期待されている。軽元素である炭素の同素体のフラーレン、ダイヤモンド、グラファイトを元にした、 $K_3C_{60}$ <sup>[6]</sup> やホウ素ドーパダイヤモンド<sup>[7]</sup>、 $CaC_6$ <sup>[8]</sup> などとも 10K を超える高い超伝導転移温度を示す。

この中でグラファイト層間化合物(GIC)の歴史は古く、層間に挿入する物質や構造を変化させることでいくつかの超伝導 GIC が発見された。しかし、GIC の超伝導メカニズムは理論的にいくつか予想されてきたが、実験的には未だ示されていない部分が多い。GIC の超伝導はフェルミ準位近傍に現れる GIC 特有のインターレイヤーバンドが担っていると考えられ、この電子状態からの超伝導への寄与を調べることは非常に興味深い。

## 2.超伝導

主な超伝導の特徴として以下のような特徴がある。

- (1) 電気抵抗 0
- (2) マイスナー効果(完全反磁性)
- (3) 臨界温度、臨界磁場
- (4) 第一種超伝導体、第二種超伝導体
- (5) 同位体効果

### 2-1 電子格子相互作用

図 2-1 に電子格子相互作用により電子対が安定化する様子を模式的に示す。

まず(1)のように正に帯電した格子間を負の電子が通るとき、(2)のように正に帯電した格子が負の電子に引き寄せられる。これにより、電子は格子にエネルギーを奪われ、その後(3)のように格子が元の位置に戻ると奪ったエネルギーを発散させ抵抗が生じる。

しかし、2つの電子が十分近くにあるとき(4)のようにもう一つの電子が引き寄せられ格子からエネルギーを奪う。このため2つの電子を対として考えるとエネルギーは損失していないと考えられる。これを電子格子相互作用と呼び、この電子の対をクーパーペアと呼ぶ。

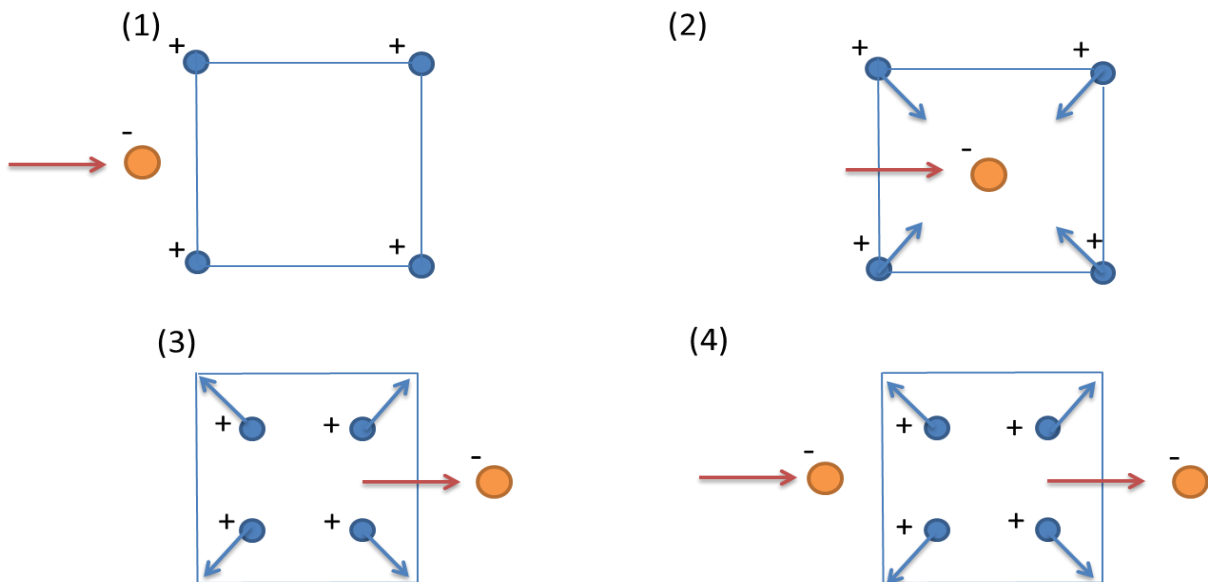


図 2-1 : 電子格子相互作用の様子

## 2-2. マイスナー効果

マイスナー効果とは超電導の持つ特徴的な性質の一つで、超電導体内では磁場中でも磁束密度がゼロになる現象のことである。この現象は 1933 年に W.Meissner と R.Ochsenfeld によって発見されました。超伝導体に外部磁場を印加した時の様子を(図 2-2)に示す。超伝導物質が常伝導の場合( $T_c$  以上の温度)は(a)のように磁束が超伝導物質を貫くが、超伝導状態の場合( $T_c$  以下の温度)は、超伝導体内部に磁束は入り込めない。これは物質の表面に遮蔽電流が流れ外部磁場を打ち消す方向に磁場が発生するため(b)のように物質内の磁束密度がゼロになると考えられる。

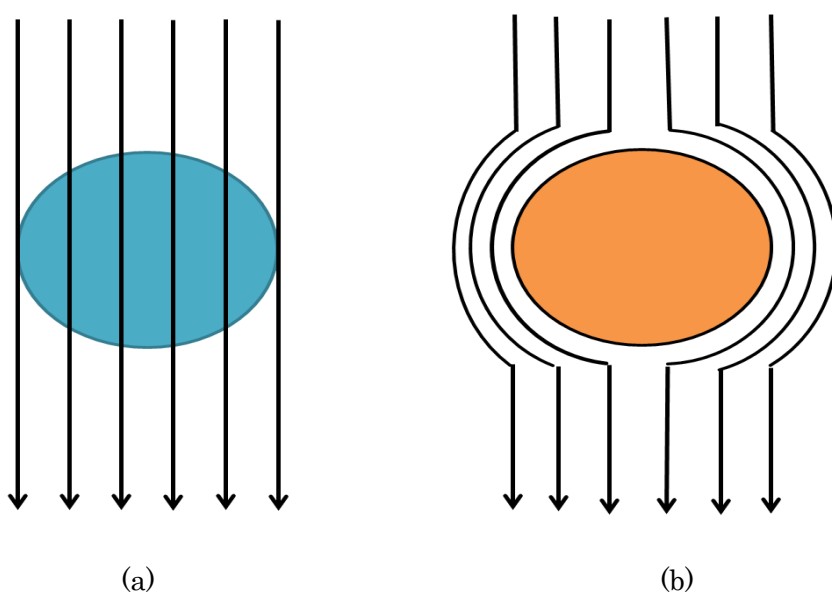


図 2-2：超伝導物質に外部磁場をかけた時の様子(a)常伝導状態 (b)超伝導状態

磁場中の超伝導物質内の磁束密度  $\mathbf{B}$  は、外部磁場を  $\mathbf{B}_a$ 、磁化を  $\mathbf{M}$  で表すと以下の式で表される。

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_a + \mu_0 \mathbf{M} \quad (1)$$

超電導体の内部の磁束密度がゼロになるので式 (2) と表すことができる。

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_a + \mu_0 \mathbf{M} = 0 \quad (2)$$

式 (2) から磁化は式 (3) となる。

$$\mathbf{M} = - (1/\mu_0) \mathbf{B}_a \quad (3)$$

### 2-3. 第一種超伝導体、第二種超伝導体

超伝導体は、第一種超伝導体と第二種超伝導体の二つに分けることができる。図 2-3 には第一種超伝導体と第二種超伝導体の磁化の磁場依存性を示した。

超伝導体は外部磁場による磁束を内部に侵入させない性質（マイスナー効果）を持つが、外部磁場の大きさがある一定値以上に大きくなると内部に磁束が侵入するようになり超伝導状態が壊れる。この時の磁場の値を臨界磁場  $H_c$  と呼ぶ。第一種超伝導体では図 2-3(a) のように  $H_c$  以下では反磁性を示すが、臨界磁場  $H_c$  以上で突然超伝導状態が壊れ常伝導状態となる。第二種超伝導体では図 2-3(b) のように  $H_{c1}$  までは第一種超伝導体と同様に磁化の大きさが比例して増大し完全反磁性を示すが、 $H_{c1}$  より大きな磁場では磁化の大きさは減少し  $H_{c2}$  以上の磁場で常伝導状態になる。 $H_{c1}$  から  $H_{c2}$  の間の状態は、物質の一部に磁束が侵入し超伝導状態と常伝導状態が混合していると考えられる（図 2-4）。 $H_{c1}$  を下部臨界磁場、 $H_{c2}$  を上部臨界磁場と呼ぶ。

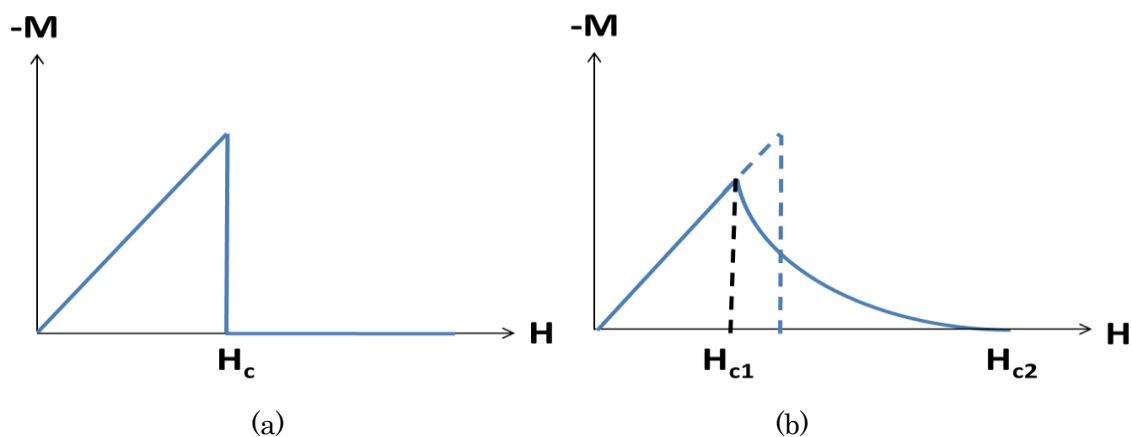


図 2-3 : (a)第一種超伝導体 (b)第二種超伝導体の磁化の磁場依存性

### 3. グラファイト層間化合物

#### 3-1. グラファイト

グラファイトは炭素の同素体の一つで典型的な層状物質である。層内の結合は炭素原子の最外殻の 2s と 2p の  $sp^2$  混成軌道からなる共有結合で、六角形の蜂の巣格子を形成する。層間の結合はファンデルワールス結合で、弱く結合しその結果、層状物質特有の劈開性を持っている。層状物質は蜂の巣格子の層構造が、層に垂直方向にどのように積層するのにより結晶構造が変化し、グラファイト結晶は ABAB…の規則性を持つ六方晶に属する(図 3-1)。この他に積層構造が ABCABC…の規則性を持つ菱面体に属するものもある。

グラファイトは、層状構造がどの程度揃っているのか(モザイクスプレッド値)により結晶性が評価され、市販品では最も配向性のよい高配向熱分解グラファイト(Highly Oriented Pyrolytic Graphite : HOPG) が、グラファイト層間化合物の作製によく使われる

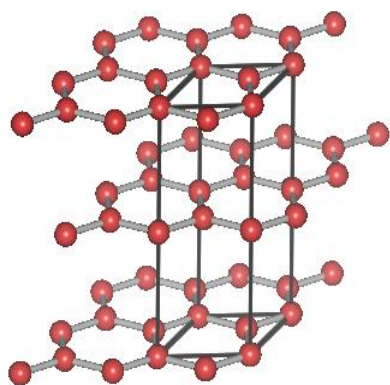


図 3-1: グラファイトの結晶構造

---

<sup>1</sup> (002)面反射に対して $\theta$ スキャンをした際の回折ピークの半値幅。単結晶(人工)グラファイトと呼ばれているものは、モザイクスプレッド値がおおよそ  $0.4^\circ$  以下。

### 3-2. グラファイト層間化合物 (Graphite Intercalation Compound : GIC)

グラファイト層間化合物は英語表記の Graphite Intercalation Compound から一般的に GIC と呼ばれている。GIC には共有結合同型、イオン結合同型などがあり、フッ化グラファイトのような共有結合同型のものは炭素平面の平面性が失われ、原子や分子を層間に挿入したイオン結合同型のものは炭素平面の平面性は保たれる。いずれも層間の結合が強まるために劈開性は失われる場合が多い。イオン結合同型 GIC はグラファイトと挿入元素の積層構造に特有のステージ構造を持つ。このステージ構造は、挿入元素に挟まれるグラファイト層の数 (ステージ数) で指定される。1 層ならステージ 1、2 層ならステージ 2 のように挿入元素に挟まれるグラファイト層が N のものをステージ N の GIC と呼ぶ (図 3-2)。ステージ数が同一であっても挿入元素の層内の原子座標は挿入元素により異なり、従って同じステージ構造であっても化学式は同一にはならない。例えば  $\text{KC}_8$  と  $\text{CaC}_6$  はどちらもステージ 1 の物質である。ここでグラファイト層の上下の挿入元素の原子位置 (面内の座標) は同一である必要はない。つまり、グラファイトと挿入元素の相対的な位置関係より同じステージ構造であっても複数の結晶構造が存在する。例えば  $\text{KC}_8$  では  $\text{A}\alpha\text{A}\beta\text{A}\alpha\cdots$  という構造を取るのに対して  $\text{CaC}_6$  では  $\text{A}\alpha\text{A}\beta\text{A}\gamma\text{A}\alpha\cdots$  の積層構造を取る。  $\text{KC}_8$  ではグラファイト層間の距離の 2 倍が格子定数であるのに対し、  $\text{CaC}_6$  では 3 倍である。一つの挿入元素 (分子が入る場合もある) に対して、複数のステージ構造が存在する場合もあり、合成温度・圧力などの条件に強く依存する。表 3-1 には主な GIC の積層構造を示す。挿入元素とグラファイトの間には電荷移動があるので、電子の移動の方向によりドナー型とアクセプター型に分類される。挿入元素からグラファイトに電子を供給するアルカリ金属などはドナー型で、電子をグラファイトから奪うハロゲン分子などはアクセプター型に属している。GIC は反応性が高い物質で、大気中の湿気により劣化してしまうため、取り扱いには注意が必要である。

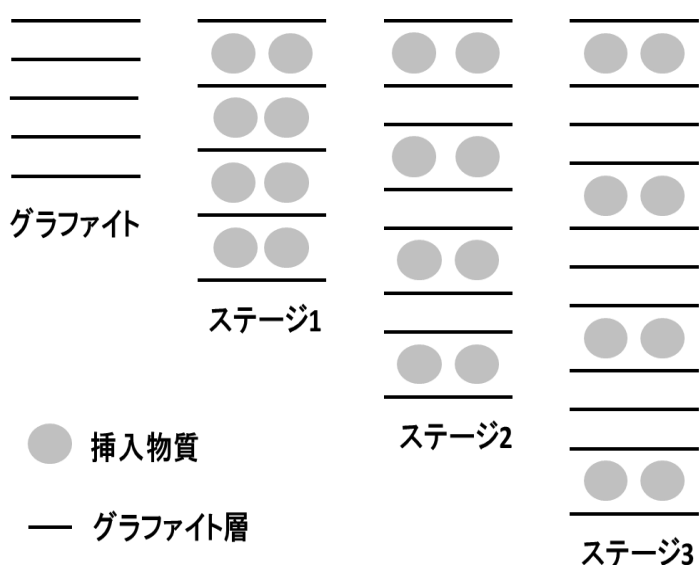


表 3-1 : 主な GIC の積層構造

GIC	積層構造
$\text{KC}_8$	$\text{A}\alpha\text{A}\beta\text{A}\alpha\cdots$
$\text{RbC}_8$	$\text{A}\alpha\text{A}\beta\text{A}\gamma\text{A}\alpha\cdots$
$\text{CsC}_8$	$\text{A}\alpha\text{A}\beta\text{A}\gamma\text{A}\cdots$
$\text{SrC}_6$	$\text{A}\alpha\text{A}\beta\text{A}\alpha\cdots$
$\text{YbC}_6$	$\text{A}\alpha\text{A}\beta\text{A}\alpha\cdots$
$\text{CaC}_6$	$\text{A}\alpha\text{A}\beta\text{A}\gamma\text{A}\alpha\cdots$

図 3-2 : グラファイト層間化合物の積層構造



### 3-3.GIC の作製方法

#### (1)固相気相反応法

固相気相反応法は、グラファイトを挿入元素の蒸気と触れさせることで合成を行う方法で、GIC の作製方法の中で最も一般的な作成方法である。主に蒸気圧が高い物質の合成に使われ、K-GIC、Rb-GIC などの合成に用いられている。

図 3-3 のように石英管にグラファイトと挿入物質を真空封入し、電気炉で加熱し合成を行う。グラファイト位置の温度と挿入元素の位置の温度に積極的に差を設ける場合が多く、その温度パラメータはステージ構造の制御に用いられる。Li など石英と反応する物質を用いる場合は、銅やステンレス管を石英管と試料の間に入れ封入する。後述の固相液相反応法では合成後に金属と試料の分離が困難であるのに対して、固相気相反応法では金属と試料を分離する必要がないため合成を行いやすい。

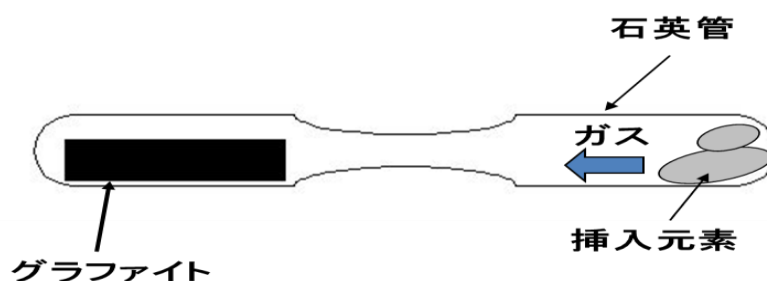


図 3-3 固相気相反応による試料作製法

#### (2)固相液相反応法

固相液相反応法は、グラフォイルを挿入元素の液相に浸けることで合成を行う。この方法は固相気相反応法に比べて合成速度が速く、多量の試料作製が行える。しかし、合成後の試料と原料の分離が困難であることや、GIC が大気中で不安定なため不活性ガス（アルゴン等）雰囲気中もしくは真空中で合成を行う必要がある。

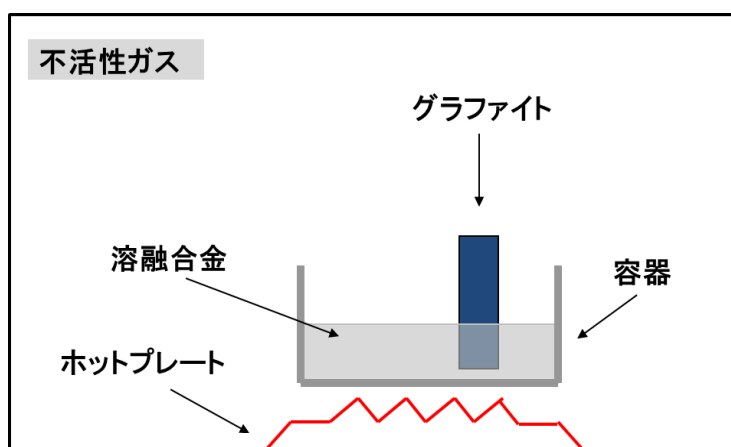


図 3-4：固相液相反応法による試料作製法

### 3-4.GICの超電導

GICの超伝導は1965年にカリウムを挿入した $\text{KC}_8$ の超伝導の発見( $T_c=0.55\text{K}$ )<sup>[9]</sup>以来、様々なアルカリ金属のGICの超伝導が発見されたが、その転移温度はいずれも数Kと非常に低かった。しかし、近年アルカリ土類金属であるCaを挿入した $\text{CaC}_6$ で、従来よりも2桁高い転移温度 $T_c=11.5\text{K}$ <sup>[8]</sup>が発見され注目を浴びた。

GICの超伝導はグラファイト層の層間距離が狭くなるほど転移温度が高くなる傾向がみられる(表3-2、図3-6)。これは層間距離が狭くなることにより挿入元素からグラファイト層への電荷移動量が増加し、高いフェルミ準位近傍の電子状態密度はBCS超伝導の転移温度を上昇させることから、この高い電荷移動量が高い転移温度につながっていると考えられる。挿入物質をアルカリ金属からアルカリ土類金属へ変更すると、層間の元素は2価イオンになりやすいので、高い電荷移動量が期待できる。更にイオン半径の大きさから狭い層間距離も期待できる。これらのことから挿入元素の変更により層間距離を狭くしグラファイトへの電荷移動が今までよりも大きくできれば転移温度の上昇が期待できる。

一方で、GICの超伝導はGIC特有のインターレイヤーバンドが担っているとも考えられている。インターレイヤーバンドが存在しない $\text{LiC}_6$ や $\text{LiC}_3$ は超伝導を示さないが、インターレイヤーバンドが観測された $\text{LiC}_2$ では $T_c=1.9\text{K}$ で超伝導転移が起こる。通常グラファイトの3次元自由電子状態はフェルミ準位より高い位置に存在するが挿入元素のイオンの影響により準位が下がりインターレイヤーバンドになる(図3-5)<sup>[10]</sup>。これらのことからGICの超伝導にはインターレイヤーバンドの重要性や挿入元素がグラファイトに与える影響が重要であることがわかる。

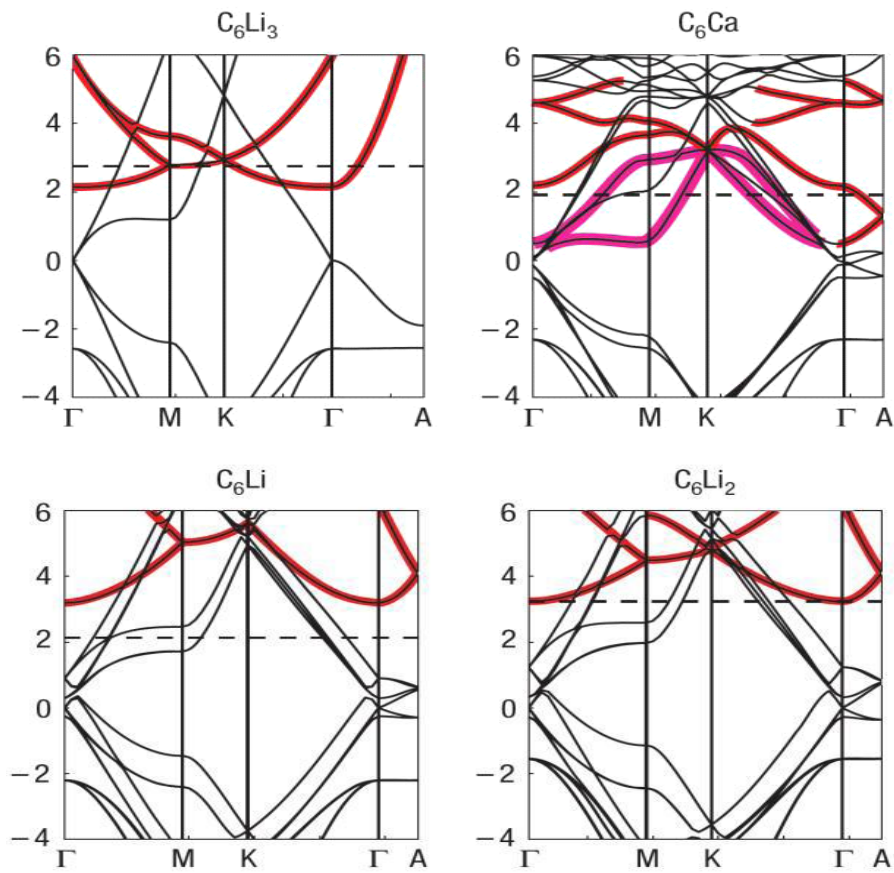


図 3-5 : Li-GIC と  $\text{CaC}_6$  のバンド構造<sup>[10]</sup>

表 3-2 : GIC の層間距離と転移温度

GIC	$T_c$ /K	層間距離 / Å
$\text{RbC}_8$	0.14	5.6
$\text{BaC}_6$	0.23	5.3
$\text{KC}_8$	0.55	5.2
$\text{SrC}_6$	3.0	5.0
$\text{YbC}_6$	6.5	4.6
$\text{CaC}_6$	11.5	4.5

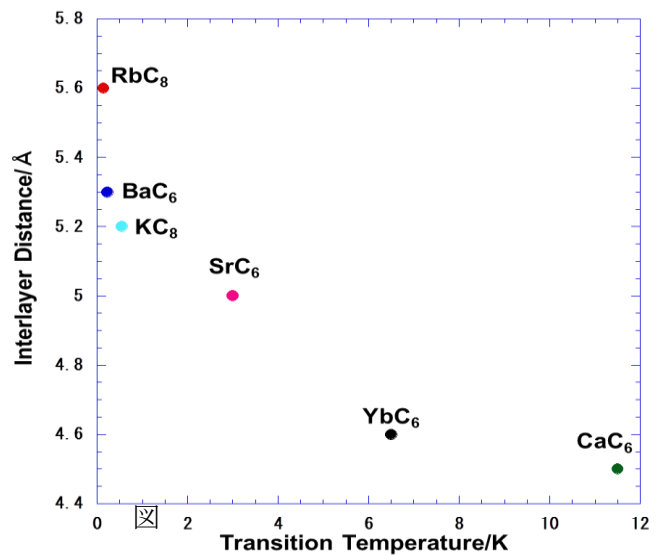


図 3-6 : GIC の層間距離と転移温度

### 3-5. CaC<sub>6</sub>

CaC<sub>6</sub>の一般的な作製方法は固相液相反応法を用い、純粋なアルゴン雰囲気、温度 350°Cで Li-Ca 合金にグラファイトを漬けることである。ここで Li を使用しているのは Ca の融点を下げる働きと、Li が先にグラファイト層に挿入されることにより層間が広がり Ca の挿入を助けるためである。Ca の融点は 842°Cであるが Li と溶融合金を作ることによって融点を下げる。図 3-7 に Li と Ca の相図を示した。合成温度を 450°C以上になると安定な Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>が生成され CaC<sub>6</sub>が作製できない。このため 450° 以下で合成を行う必要がある。

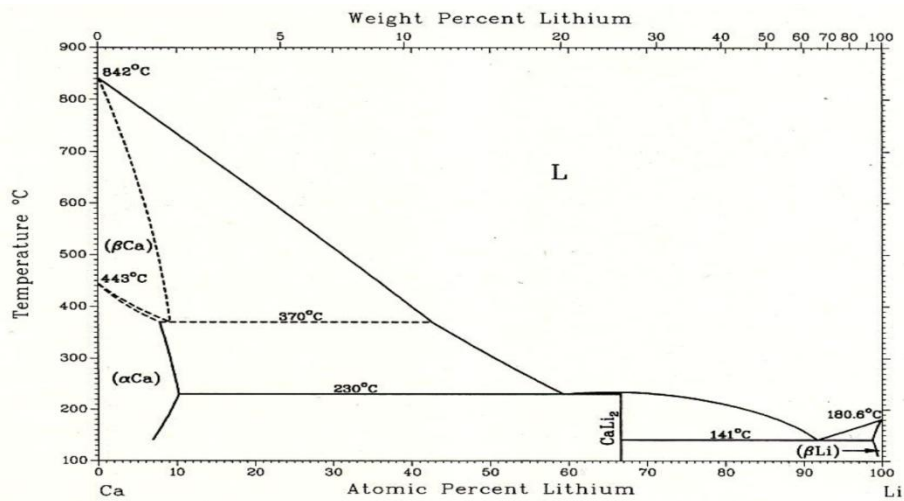


図 3-7 : Ca-Li の相図<sup>[11]</sup>

CaC<sub>6</sub>の結晶構造は、連続するグラファイト層が AAAA...の積み重なりになり、その間に Ca の層 α、β、γ が挟まった AαAβAγ...の 3 倍周期の積層構造をとる(図 3-8)。

空間群は R3m に属する菱面体晶系である。

超伝導転移温度は 11.5K で GIC の中で最も高い超伝導転移温度を示す。

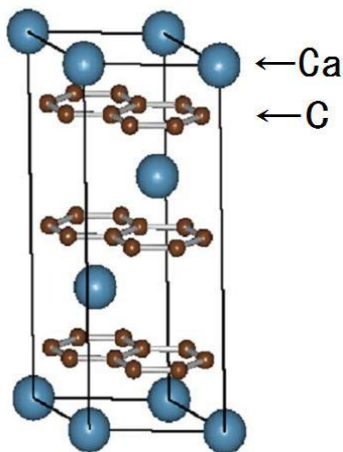


図 3-8 : CaC<sub>6</sub>の結晶構造

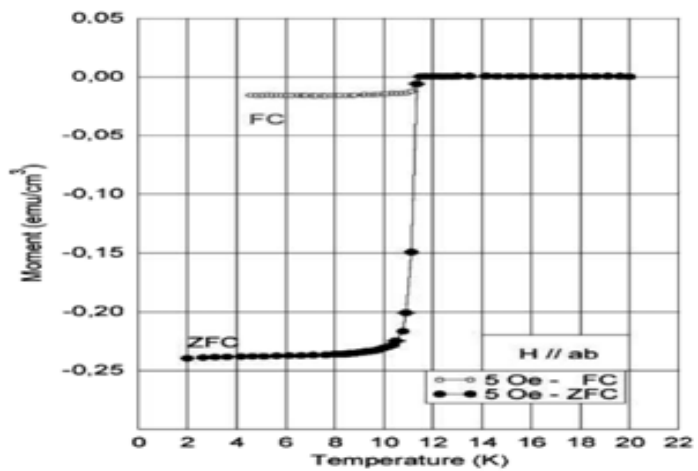


図 3-9 : CaC<sub>6</sub>の磁化の温度依存性<sup>[8]</sup>

CaC<sub>6</sub>のフェルミ準位近傍の電子状態は、Ca-3p,3d,4s および C-2p 由来のバンドからなっている。また同位体置換の実験からは Ca に対して BCS 的な値 (<sup>40</sup>Ca と <sup>44</sup>Ca に enrich した試料で  $\alpha=0.53$ <sup>[13]</sup>) が得られている。光電子分光で観測された Ca 内殻 2p 準位のエネルギーは、Ca が金属的であることを示しており、CaC<sub>6</sub>の超伝導には Ca の寄与が重要であることを示唆している。さらに共鳴光電子分光測定では、励起（入射光）エネルギーが Ca-3d と Ca-2p の差に等しい 348.6eV のときに、フェルミ準位近傍の光電子スペクトル強度が増大することが報告され、Ca-3d 軌道に起因するインターレイヤーバンドが本物質の超伝導に重要な役割を担っていることが示唆されている（図 3-10）。

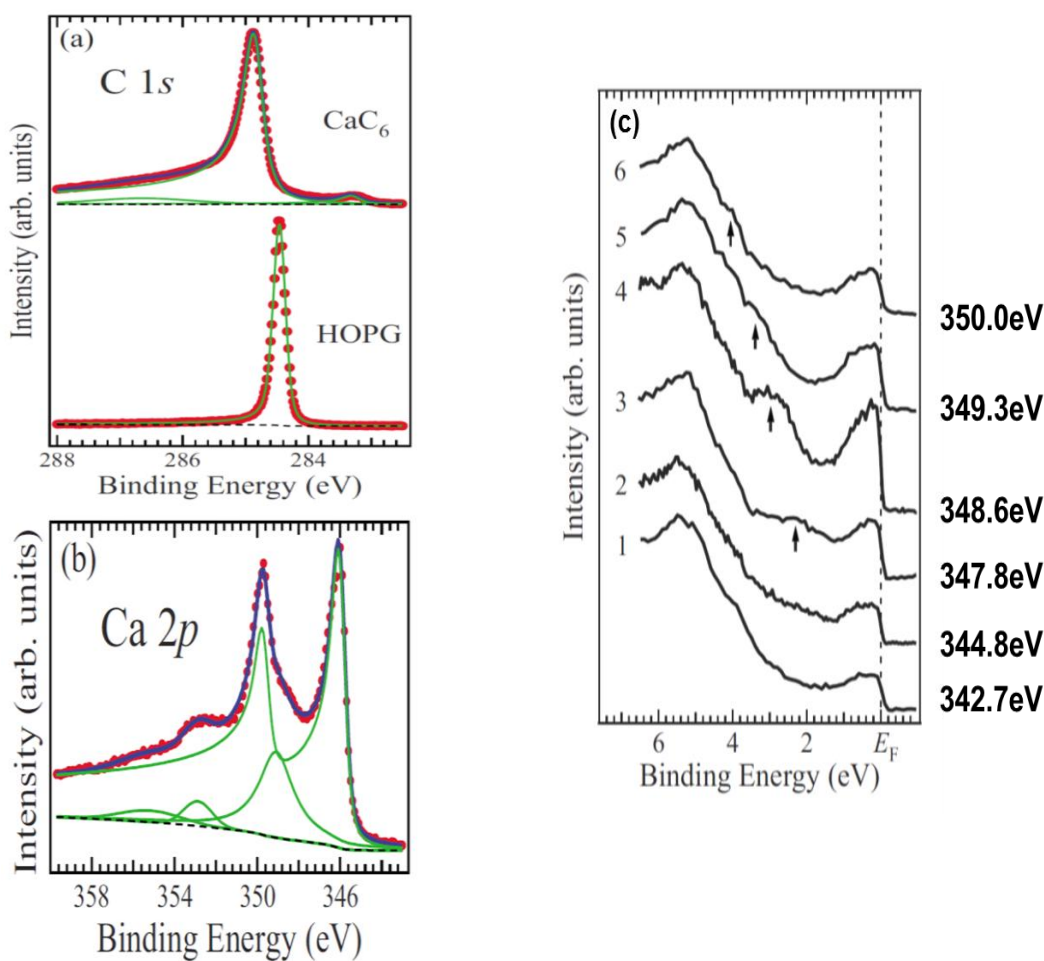


図 3-10 : 共鳴光電子分光による結合エネルギー<sup>[12]</sup>

(a)C-1s 電子 (b)Ca-2p 電子 (c)CaC<sub>6</sub>

#### 4.研究目的

$\text{CaC}_6$  の  $\text{Ca}$  は光電子分光の結果からフェルミ準位近傍の電子状態が金属的であることが報告されている。また共鳴光電子分光の実験からフェルミ準位近傍に  $\text{Ca-3d}$  電子が存在することが報告されており  $\text{CaC}_6$  の超伝導の担い手が  $\text{Ca-3d}$  電子であることを示唆している。一方  $\text{Ca}$  の一部を  $\text{Mg}$  で置換した GIC は高い超伝導転移温度を示すことが理論的に予想されている<sup>[14]</sup>。この物質はまだ実験的報告はないが、 $\text{Mg}$  の  $3s3p$  電子が  $\text{Ca-3d}$  電子の超伝導に対する役割を高める可能性を示したものであり興味深い。現時点では  $\text{Ca-3d}$  電子の電子状態の詳細が不明な段階であり、これを実験的に明らかにすることが必須である。そこで、本研究では  $\text{CaC}_6$  のフェルミ準位近傍の電子状態の直接観測するために、 $\text{Ca-GIC}$  の作製と  $\text{Ca-L}$  吸収端近傍の軟 X 線吸収測定、軟 X 線発光測定を行った。

## 5. 実験方法

### 5-1 試料作製方法

図 5-1 のような実験装置を用い固相液相反応法により  $\text{CaC}_6$  の作製を行った。

図 5-1 のように専用の真空容器内にるつぼを置き、るつぼには穴の空いた蓋をして真空容器内とるつぼの間に金属球を敷き詰めた。これらはるつぼ内の温度を均一にする効果と、るつぼへの熱伝導をよくするために用いた。また真空容器、るつぼなどは  $\text{Li}$  と反応しないステンレスを用いた。約  $10^{-3}\text{Torr}$  の真空排気中で電気炉の温度  $550^\circ\text{C}$  でグラフォイルを  $\text{Li}$  金属と  $\text{Ca}$  金属の溶融合金に漬けることで合成を行った。

グラフォイルは水分などの吸着物を飛ばすため前処理として約  $10^{-6}\text{Torr}$  の真空排気中、 $1000^\circ\text{C}$  で 12 時間熱処理をしたものを使用した。

の

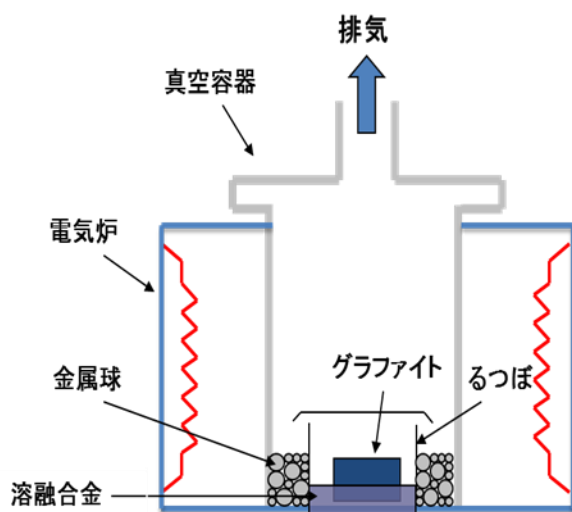


図 5-1 : 実験装置

## 5-2.X線回折測定

X線回折測定法は試料に単色X線を照射し、ブラッグの条件(図5-2)を満たす回折線を観測することで、試料内に含まれる物質の同定や構造の解析を行う方法である。本研究ではマックサイエンス社の回転陰極型X線回折装置(model: XM18XHF22)を用いた。X線源には回転陰極から発せられるCu K $\alpha$ を使用し、回折X線の検出には湾曲グラファイトモノクロメータを用いてCu K $\beta$ 影響を取り除いた。試料はシリコングリスを用いガラスプレートに固定し、通常の $\theta$ - $2\theta$ 法により試料の評価を行った。典型的な測定条件はDS(発散スリット)1.0deg、RS(受光スリット)0.3mm、SS(散乱スリット)1.0deg、加速電圧40kV、照射電流80mA、定範囲は10~100°、スキャン速度2.0deg/min、ステップ幅0.02deg、計測時間は45分である。原料であるグラフォイル、HOPGはc軸に配向しているため(001)のピークのみ観測される(図5-3)。このことから作製したGICもc軸配向していると考えられGICのピークも(001)のピークが強く見られる。図5-4にHOPGを用い作製されたCaC<sub>6</sub>のX線回折パターンを示す。(003),(006),(0012)面が観測されている。

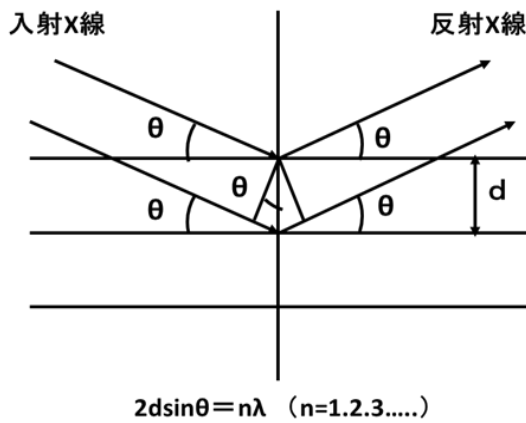


図5-2: ブラッグの条件

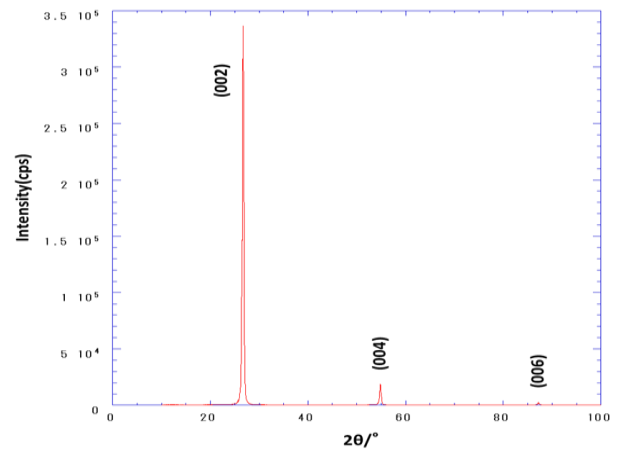


図5-3 グラフォイルのX線回折パターン

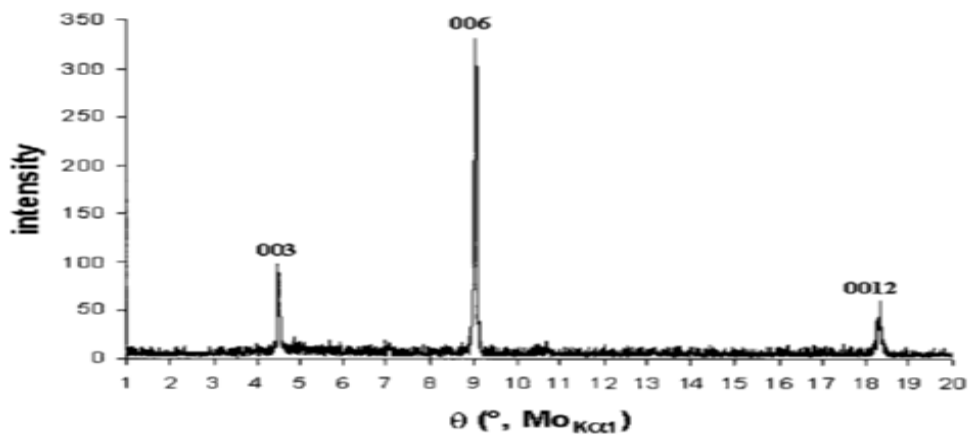


図5-4:CaC<sub>6</sub>のX線回折パターン<sup>[8]</sup>



### 5-3.光電子分光測定

測定には JEOL の光電子分光装置 (model: JPS-9200) を使用した。X 線源として Mg の  $K\alpha$  線 ( $E = 1253.6 \text{ eV}$ ) を用いた。測定時に試料表面に付着している不純物を取り除くため装置内部に付属されている Ar イオン銃によりイオンエッチングを行った。典型的な測定条件では光電子のエネルギー分解能は  $0.9\text{eV}$  程度である。

### 5-4.X 線吸収分光測定

Ca-L 吸収端近傍軟 X 線吸収分光測定は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設(KEK)のフォトンファクトリーBL-19B で行った。吸収端近傍 X 線吸収分光は、物質に特定の元素の吸収端近傍の X 線をエネルギー走査しながら照射することで、その元素の特定の内殻準位の電子が指定された軌道の空状態に励起される際の吸収スペクトルを測定するもので、Ca-L 吸収端近傍の軟 X 線を用いた場合は、Ca-2p 内殻軌道の電子を Ca-3d 非占有軌道に励起する際の吸収スペクトルを得る。Ca-2p は全角運動量を用いて  $p_{1/2}(L_2)$ 、 $p_{3/2}(L_3)$  の状態があるため、それぞれから Ca-3d 空状態への励起が観測される。吸収強度はフォトダイオードによる全蛍光収量法 (Total Photon Yield, TPY) で、試料温度は室温で測定を行った。試料は c 軸配向しているため、入射角  $45^\circ$  で c 軸が散乱ベクトルに平行となるように配置した。

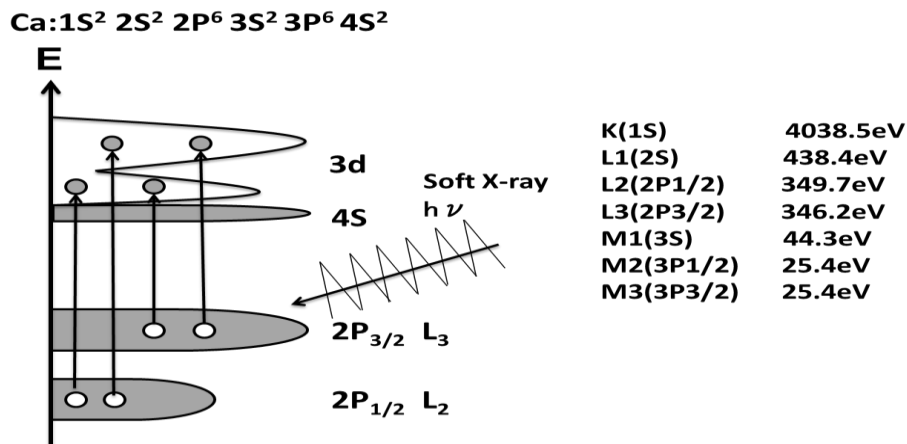


図 5-5 : Ca のエネルギー準位図

## 5-5 X線発光分光測定

X線発光分光測定は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設(KEK)のフォトンファクトリーBL-19Bで行った。

内殻準位と非占有状態のエネルギー差に相当する X 線を物質に照射することで、内殻準位から非占有状態に電子が励起され内殻準位にホール（正孔）ができる。この内殻正孔は不安定であり、エネルギーの高い状態にある電子の遷移により緩和される。この緩和遷移の際のエネルギー散逸はフォノンを介した熱エネルギーの散逸過程に加え、電気双極子遷移が許容であれば、ある割合で電磁放射（放射遷移）による散逸も生じる。内殻正孔を占有状態の電子が放射遷移する場合、放射される電磁波のエネルギーを分光すると占有状態の電子の状態密度に遷移先である内殻正孔の状態密度を畳み込んだ情報を得る。<sup>2</sup>これを蛍光スペクトルと呼ぶ。また、内殻正孔を生成する際にフェルミ準位以上の準安定な空状態に励起された電子は、（準安定状態の）寿命経過後、同じくある割合で内殻正孔に放射緩和する。このとき観測される放射電磁波のエネルギーは内殻正孔を生成したときの励起エネルギーと同じであり、弾性散乱的なスペクトルが得られる。放射緩和の過程で特定のフォノン励起を伴う場合などは、非弾性散乱となりラマンスペクトルとなる。

Ca-L 吸収端近傍 X 線吸収実験では、Ca 2p 内殻軌道と Ca 3d 軌道（の空状態）のエネルギー差近傍のエネルギーを持つ X 線を用いて Ca 化合物中の Ca 2p 軌道に内殻正孔を生成する。この内殻正孔を Ca 3d の占有・非占有状態にある電子が放射緩和することにより発光スペクトルを得る。Ca 2p 内殻軌道はスピン軌道相互作用のために  $2p_{1/2}$  と  $2p_{3/2}$  の 2 つの準位に分裂する。それぞれの軌道から空状態への吸収を  $L_2$  吸収、 $L_3$  吸収と呼ぶ。従って、吸収の後に観測される発光の遷移先が 2 つあるので、発光（蛍光）スペクトルは Ca 3d 占有状態の状態密度に 2 つの Ca 2p の状態密度を畳み込んだものになる。

---

<sup>2</sup> 厳密には遷移確率のエネルギー依存性を考慮する必要がある。

## 6. CaC<sub>6</sub> 作製と評価

### 6-1 試料評価

表 6-1 に作製した試料の実験条件を示した。

作製した **Sample-G** の評価には X 線回折測定、X 線吸収・発光分光測定を行った。

GIC は大気中で非常に不安定な物質で各測定により試料の劣化が考えられる。このため X 線回折は同時に作製した別の試料で行った。試料の評価では同時に作製した試料のためほぼ同じ物として考えた。

表 6-1 : 作製した CaC<sub>6</sub> の実験条件

Sample Name	Graphite	原料比 Li:Ca(mol 比)	合成時間	合成温度
Sample-G	Grafoil	3:1	72h	550°C

## 6-2 X線回折測定

### Sample-G の X線回折測定結果

図 6-1 に Sample-G の X線回折パターンを示す。以前の報告同様、 $20^\circ$  と  $40^\circ$  に回折ピークが観測され、 $\text{CaC}_6$  の (003)、(006) と帰属した。原料のグラフォイルは約  $26^\circ$  と  $55^\circ$  にそれぞれ (002)、(004) の回折線が現れるはずで、Sample-G にはグラフォイルが残っていないことがわかった。 $\text{CaC}_6$  を作製する過程でできる  $\text{LiC}_6$  などの Li-GIC のピークや面間隔が整数比倍になるようなピークは観測されておらず、 $\text{CaC}_6$  以外の層状構造の物質は生成されていないと考えられる。また、Ca 金属や  $\text{CaCO}_3$  のピークは見られなかったが、帰属不明のピークがいくつか見られた。

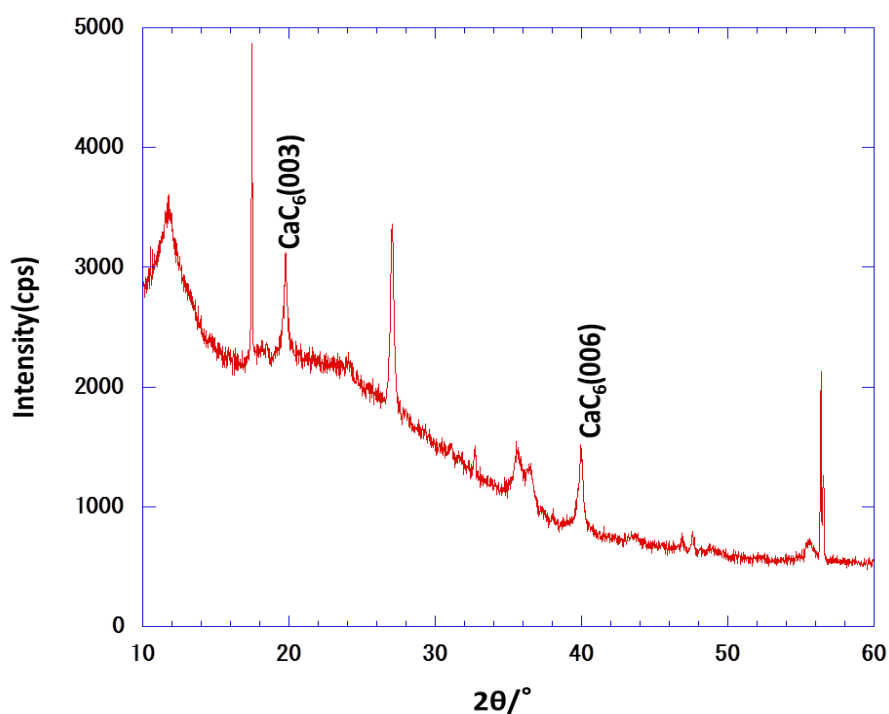


図 6-1 : Sample-G の X線回折測定結果

### 6-3 X線吸収分光測定

#### (A) Ca-metal

図 6-2 には標準試料として測定した Ca-metal の Ca-L 吸収端近傍の X 線吸収分光測定を示した。赤線は入射光スペクトルで青線は X 線吸収スペクトルを示す。

測定結果から Ca-metal では  $a_2=353.7\text{eV}$ 、 $b_2=356.9\text{eV}$  の位置に L3、L2 に相当するメインピークが見られた。また L3、L2 のメインピークの他にサテライトピークが観測され、これらのピークを  $a_1$ 、 $b_1$  とした。この  $a_1$ 、 $b_1$  のピークは  $a_2$ 、 $b_2$  のピークより  $1.1\sim 1.2\text{eV}$  低エネルギー側に見られ 3d 軌道の結晶場分裂のエネルギー差が  $1.1\sim 1.2\text{eV}$  であることがわかる。

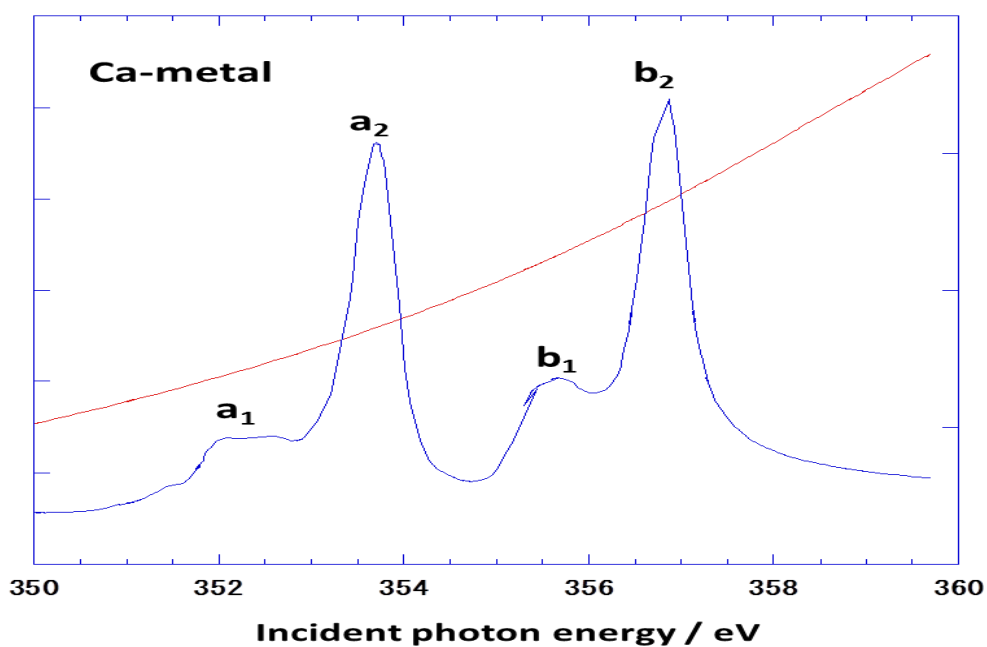


図 6-2 : Ca-metal の X 線吸収スペクトル(BL-19B)

表 6-2 : Ca-metal の X 線吸収スペクトル(BL-19B)のピーク位置

ピーク位置	Energy[eV]
a1	352.6
a2	353.7
b1	355.7
b2	356.9

## (B) CaCO<sub>3</sub>

図 6-3 には標準試料として測定した CaCO<sub>3</sub> の Ca-L 吸収端近傍の X 線吸収分光測定を示した。赤線は入射光スペクトルで青線は X 線吸収スペクトルを示す。

測定結果より Ca 金属と同様に L3、L2 のピーク (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>) と Ca-3d 軌道の結晶場分裂によるサテライトピーク(a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>)のピークが観測された。a<sub>1</sub> と a<sub>2</sub>、b<sub>1</sub> と b<sub>2</sub> のエネルギー差は 1.1~1.2eV で結晶場分裂のエネルギー差が 1.1~1.2eV であることが分かった。

Ca-metal と CaCO<sub>3</sub> の測定結果を比較するとピークの位置がほぼ一致した。

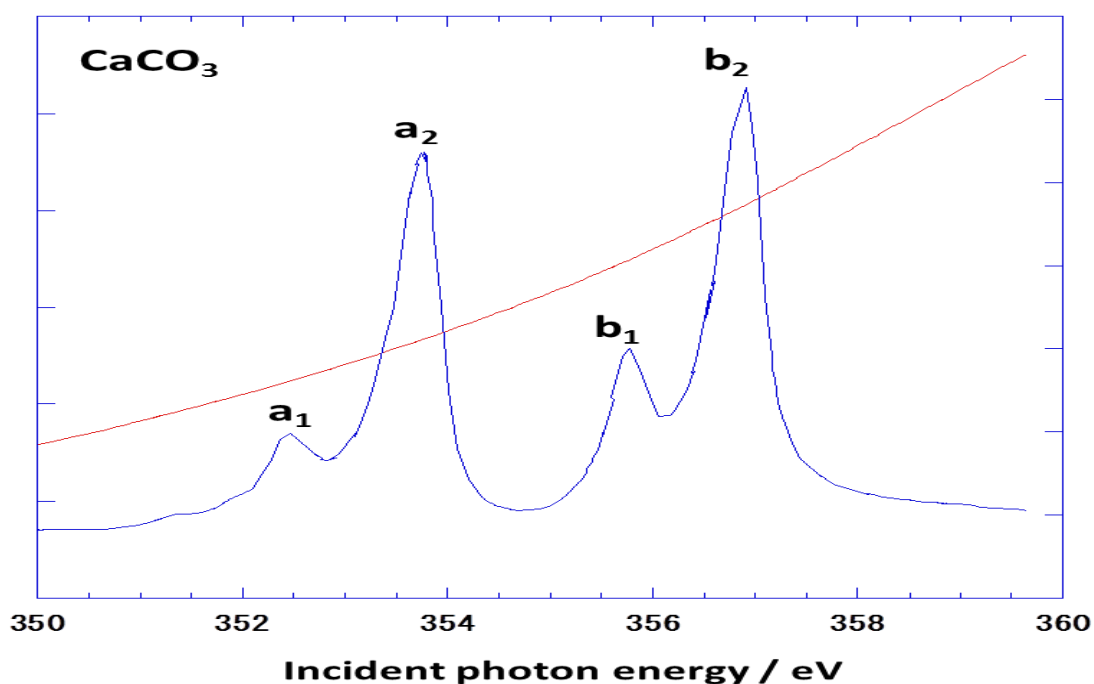


図 6-3 : CaCO<sub>3</sub> の X 線吸収スペクトル(BL-19B)

表 6-3 : CaCO<sub>3</sub> の X 線吸収スペクトル(BL-19B)のピーク位置

ピーク位置	Energy[eV]
a <sub>1</sub>	352.5
a <sub>2</sub>	353.7
b <sub>1</sub>	355.8
b <sub>2</sub>	356.9

(C)Sample-G

図 6-4 には Sample-G の Ca-L 吸収端近傍の X 線吸収分光測定を示した。

赤線は入射光スペクトルで青線は X 線吸収スペクトルを示す。

測定結果より Ca-metal、CaCO<sub>3</sub>と同様に L3、L2 のピーク (a<sub>2</sub>,b<sub>2</sub>) と Ca-3d 軌道の結晶場分裂によるサテライトピーク(a<sub>1</sub>,b<sub>1</sub>)のピークが観測された。a<sub>1</sub> と a<sub>2</sub>、b<sub>1</sub> と b<sub>2</sub> のエネルギー差は 1.4~1.5eV で結晶場分裂のエネルギー差が 1.4~1.5eV であることが分かった。

Ca-metal、CaCO<sub>3</sub>と比較してみるとピーク位置が低エネルギー側にシフトしていることがわかる。ピーク位置がずれていることから 3d 軌道に電子が十分に入っていることや内殻の準位がシフトしている可能性などが考えられる。

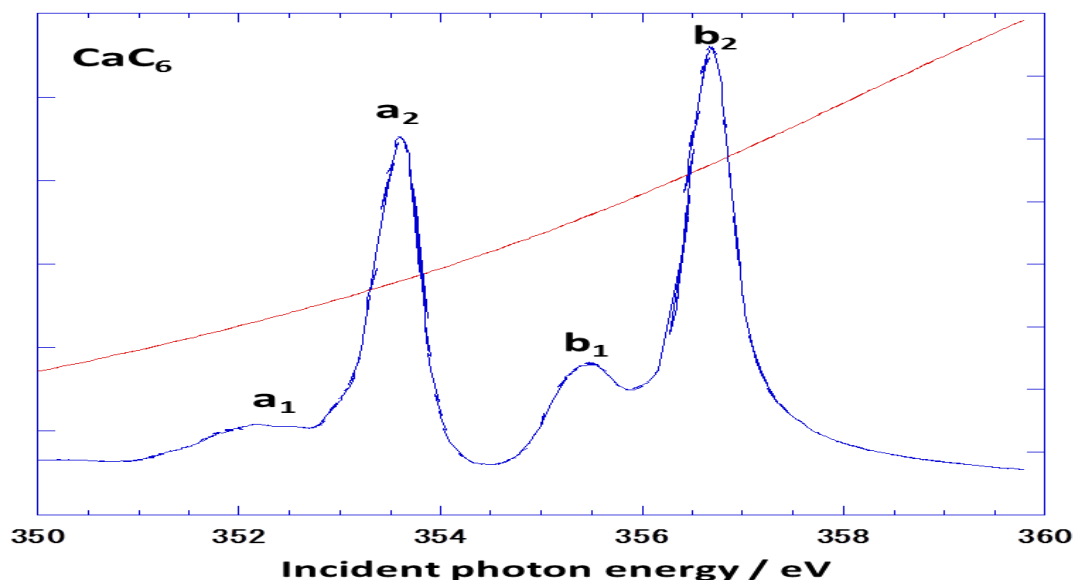


図 6-4 : CaC<sub>6</sub> の X 線吸収スペクトル(BL-19B)

表 6-4 : CaC<sub>6</sub> の X 線吸収スペクトル(BL-19B)のピーク位置

ピーク位置	Energy[eV]
a <sub>1</sub>	352.2
a <sub>2</sub>	353.6
b <sub>1</sub>	355.5
b <sub>2</sub>	357.0

#### 6-4 X線発光分光測定

##### (A) Ca-metal

図 6-5、6-6 には標準試料として測定した Ca-metal の X 線発光分光測定を示した。

図 6-5、6-6 はそれぞれ図 6-2 の a2、b2(L3、L2)に相当する励起エネルギー  $E_{ex}=353.7\text{eV}$ 、 $356.8\text{eV}$  で測定を行った。図 6-5 では励起エネルギーに相当する  $353.3\text{eV}$  にピークが見られた。図 6-6 では励起エネルギーに相当する  $356.6\text{eV}$  のピークの他に約  $346.2\text{eV}$  付近の位置にピークが見られた。

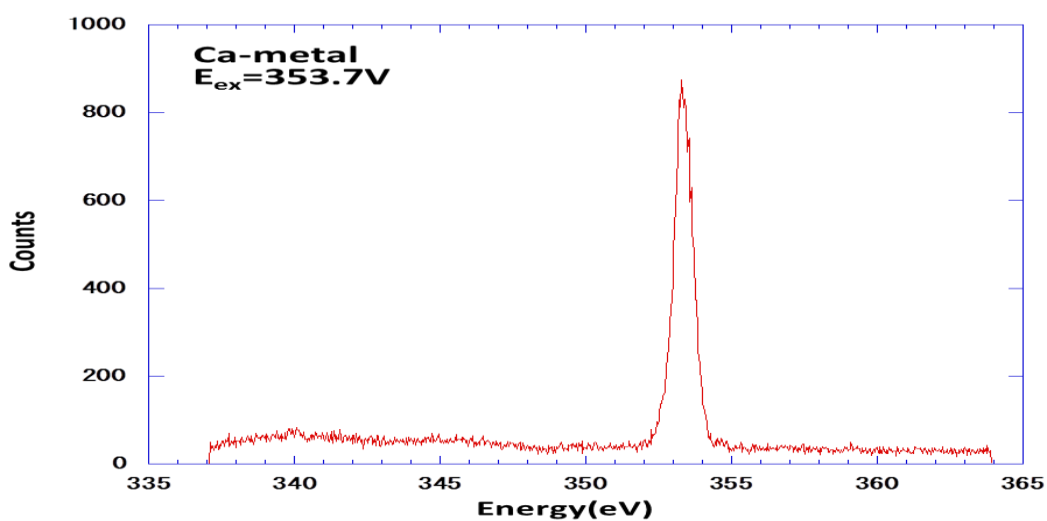


図 6-5:Ca-metal( $E_{ex}=353.7\text{eV}$ )の発光スペクトル

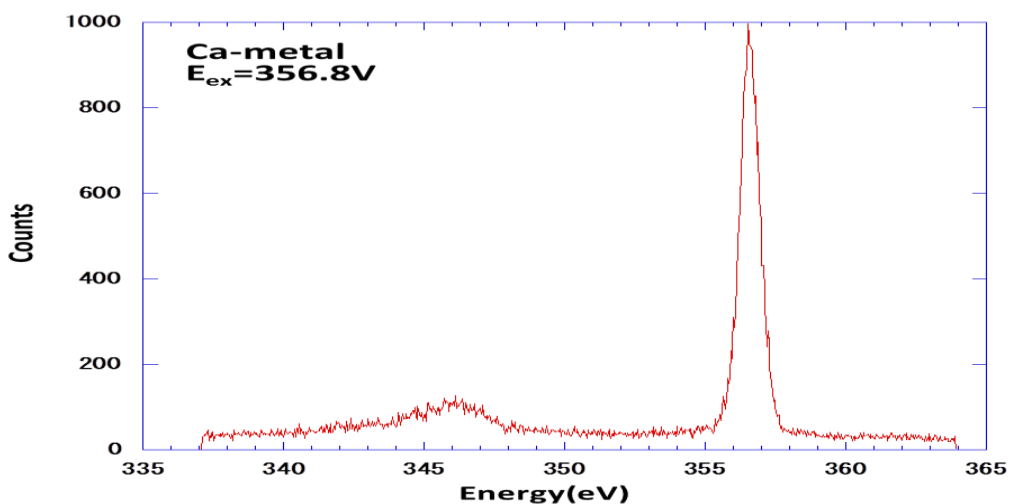


図 6-6:Ca-metal( $E_{ex}=356.8\text{eV}$ )の発光スペクトル



(B)  $\text{CaCO}_3$

図 6-7、6-8 には標準試料として測定した Ca-metal の X 線発光分光測定を示した。

図 6-7、6-8 はそれぞれ図 6-3 の a2、b2(L3、L2)に相当する励起エネルギー  $E_{\text{ex}}=353.7\text{eV}$ 、 $356.8\text{eV}$  で測定を行った。図 6-7 では励起エネルギーに相当する  $353.6\text{eV}$  にピークが見られた。図 6-8 では励起エネルギーに相当する  $356.8\text{eV}$  のピークの他に約  $345.6\text{eV}$  付近にピークが見られた。Ca-metal の結果と比較してみると図 6-5 と 6-7、図 6-6 と 6-8 の両方も似たスペクトルを持つことがわかった。

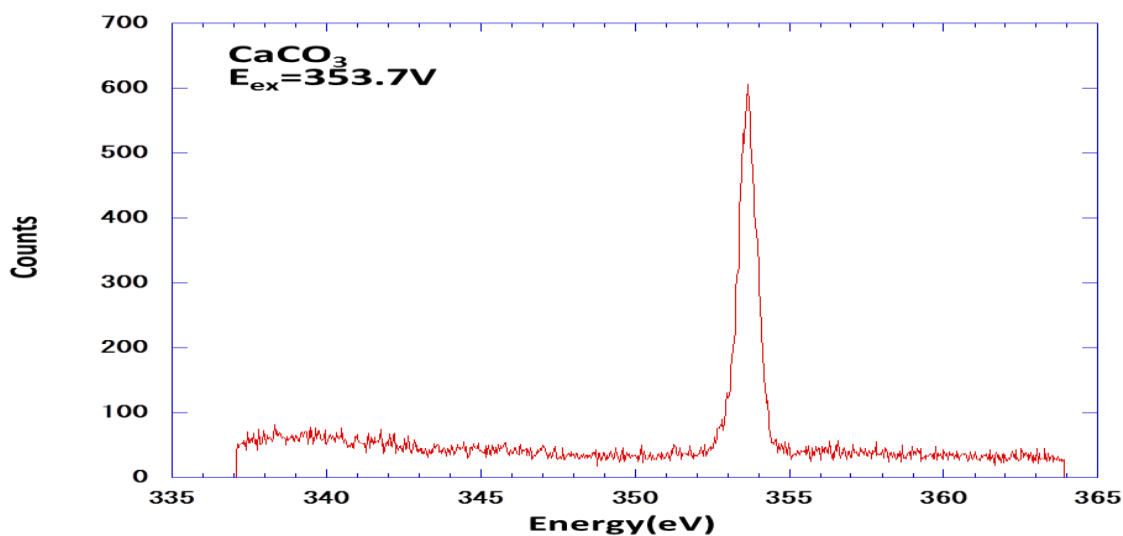


図 6-7:  $\text{CaCO}_3$  ( $E_{\text{ex}}=353.7\text{eV}$ )の発光スペクトル

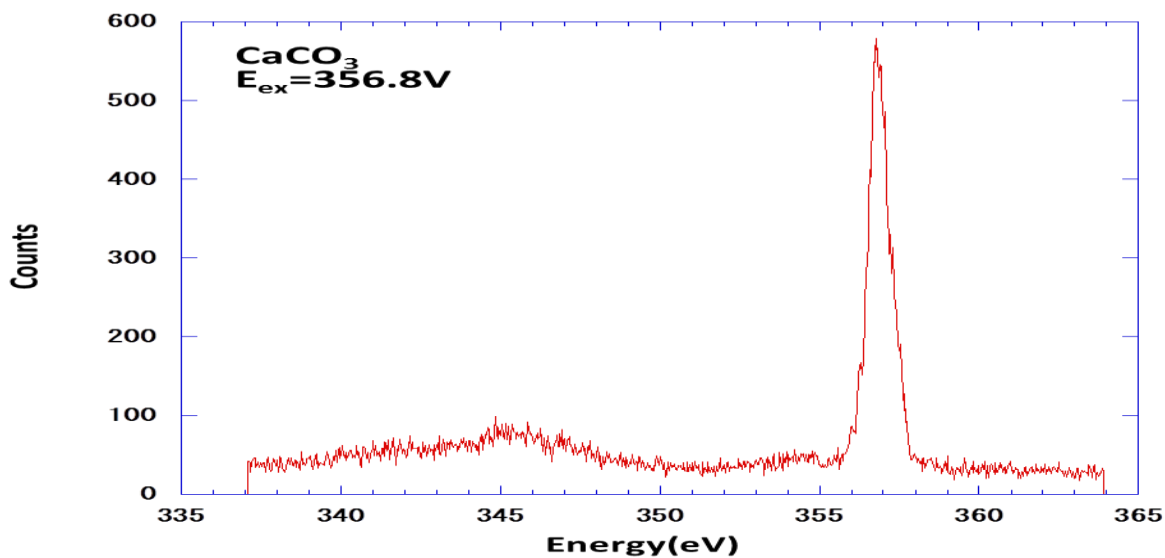


図 6-8:  $\text{CaCO}_3$  ( $E_{\text{ex}}=356.8\text{eV}$ )の発光スペクトル

(C)Sample-G

図 6-9、6-10、6-11、6-12 には測定した Sample-G の X 線発光分光測定を示した。

図 6-9、6-10 はそれぞれ図 6-4 の a2、b2(L3、L2)に相当する励起エネルギー  $E_{ex}=353.5\text{eV}$ 、 $356.8\text{eV}$  で測定を行った。図 6-9 では励起エネルギーに相当する  $353.4\text{eV}$  のピークの他に約  $340.2\text{eV}$ 、 $345.5\text{eV}$ 、 $350.3\text{eV}$  付近の位置にピークが見られた。図 6-9 と Ca-metal(図 6-5)、 $\text{CaCO}_3$ (図 6-7)を比較してみると異なる 3 つのピークが観測された。図 6-10 では励起エネルギーに相当する  $356.8\text{eV}$  のピークの他に約  $346.1\text{eV}$ 、 $350.2\text{eV}$ 、 $354.2\text{eV}$  付近の位置にピークが見られた。図 6-10 で見られた  $354.2\text{eV}$  のピークは図 6-9 では  $354.4\text{eV}$  のピークに埋もれている可能性がある。図 6-10 と Ca-metal(図 6-6)、 $\text{CaCO}_3$ (図 6-8)を比較してみると約  $346\text{eV}$  付近のピークは似ているが、その他に 2 つのピークが観測された。

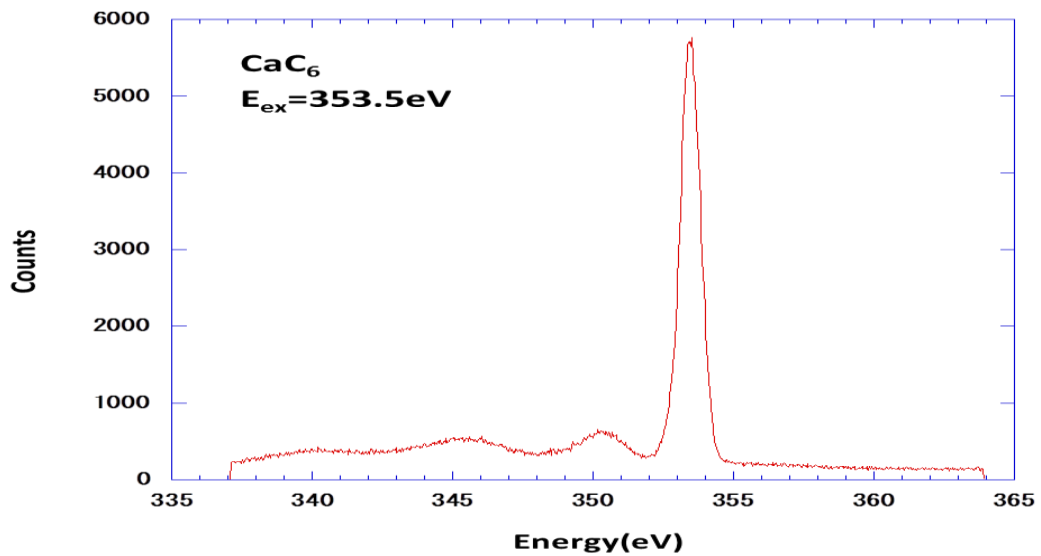


図 6-9:Sample-G2( $E_{ex}=353.5\text{eV}$ )の発光スペクトル

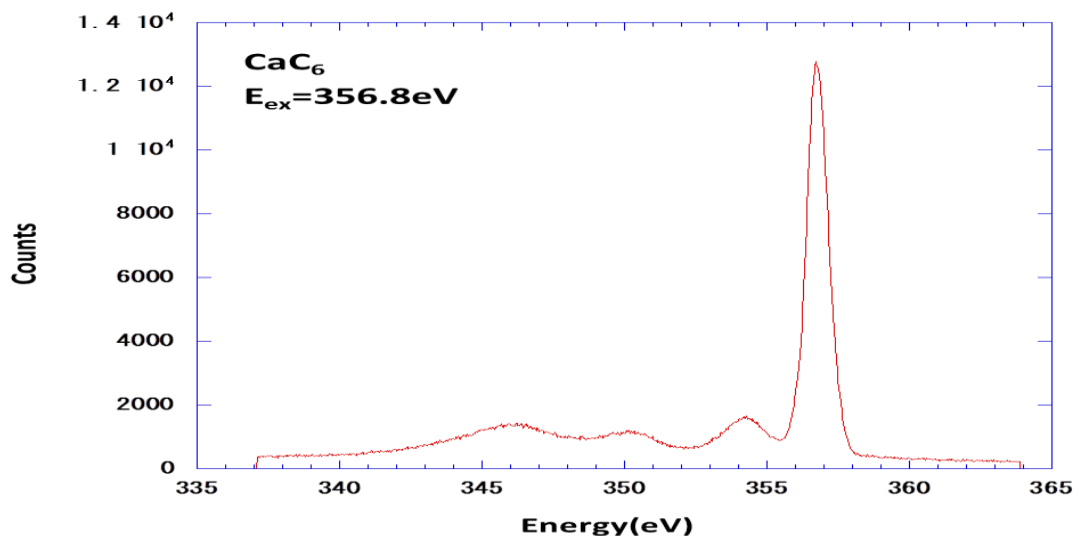


図 6-10:Sample-G2( $E_{ex}=356.8\text{eV}$ )の発光スペクトル

図 6-11、6-12 はそれぞれ図 6-4 の a1、b1 に相当する励起エネルギー  $E_{ex}=351.9\text{eV}$ 、 $355.3\text{eV}$  で測定を行った。図 6-11 では励起エネルギーに相当する  $351.6\text{eV}$  のピークの他に約  $342.6\text{eV}$  付近の位置にピークが見られた。また  $351.7\text{eV}$  のピークに埋もれて約  $350.2\text{eV}$  付近にピークがあるように見える。図 6-12 では励起エネルギーに相当する  $355.2\text{eV}$  のピークの他に約  $346.0\text{eV}$ 、 $350.4\text{eV}$  付近の位置にピークが見られた。また  $355.0\text{eV}$  のピークに埋もれて約  $354.5\text{eV}$  付近にピークがあるように見える。

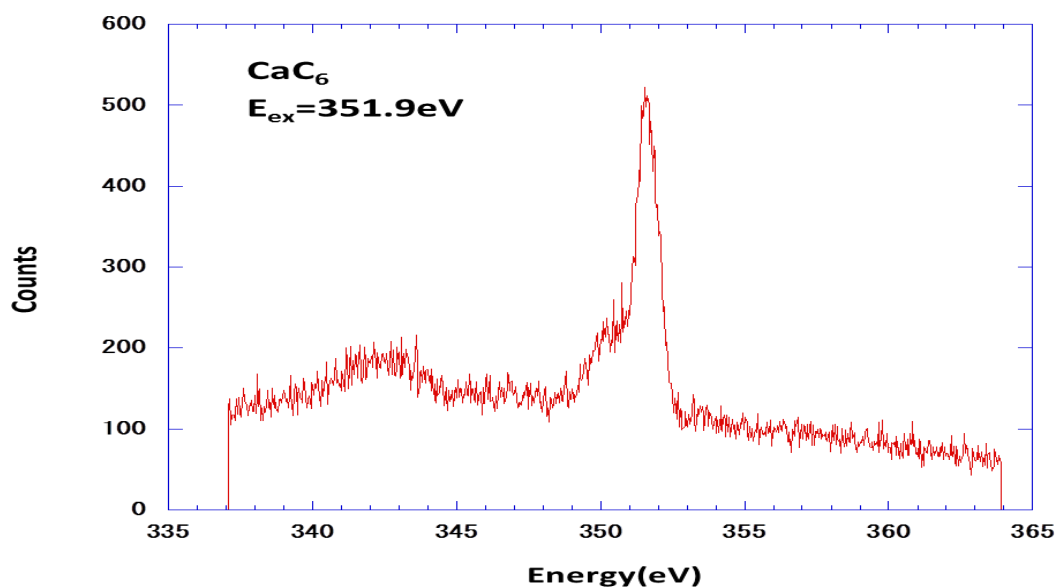


図 6-11: Sample-G( $E_{ex}=351.9\text{eV}$ )の発光スペクトル

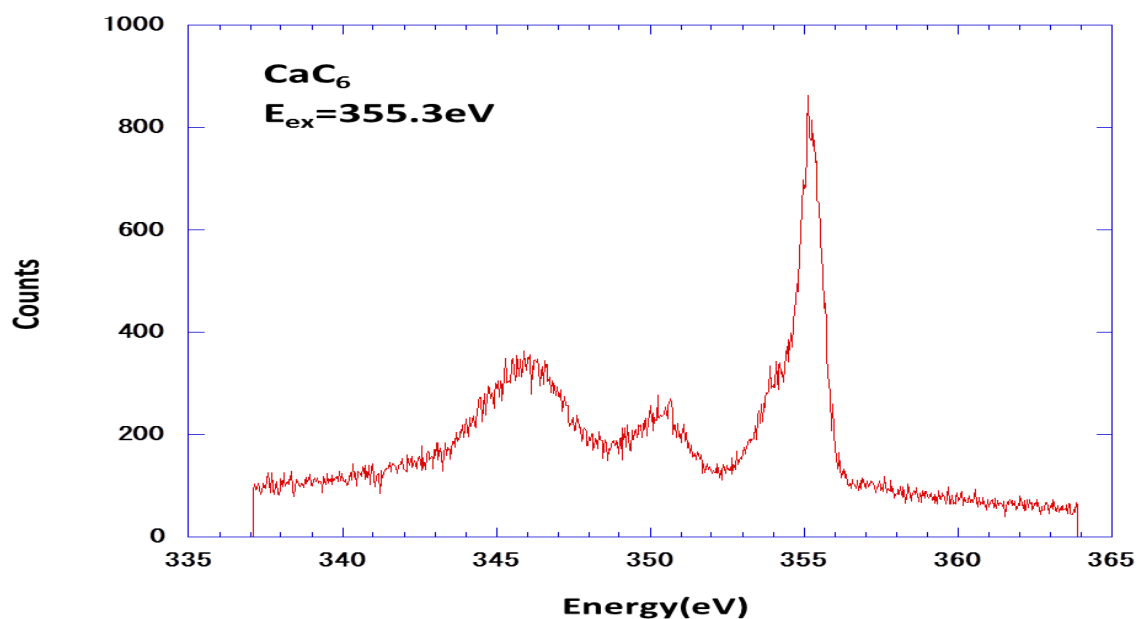


図 6-12: Sample-G( $E_{ex}=355.3\text{eV}$ )の発光スペクトル

これらの測定結果から  $\text{CaC}_6$  の発光スペクトルは  $\text{Ca-metal}$ 、 $\text{CaCO}_3$  の発光スペクトルと異なる構造が見られた。今回観測された  $\text{CaC}_6$  のスペクトルは入射光のエネルギーを変えてもピークのシフトは見られない、このことから蛍光スペクトルを見ていると考えられるので  $\text{Ca-3d}$  の占有状態の電子状態を反映していると考えられる。図 6-13 より  $\text{Ca-3d}$  はフェルミ準位以下のところに山が二つの状態が存在するので今回の測定結果はこれに対応していると考えられる。 $\text{CaC}_6$  のフェルミ状態に占有状態と非占有状態にまたがって  $\text{Ca-3d}$  が存在していることが確認できた。

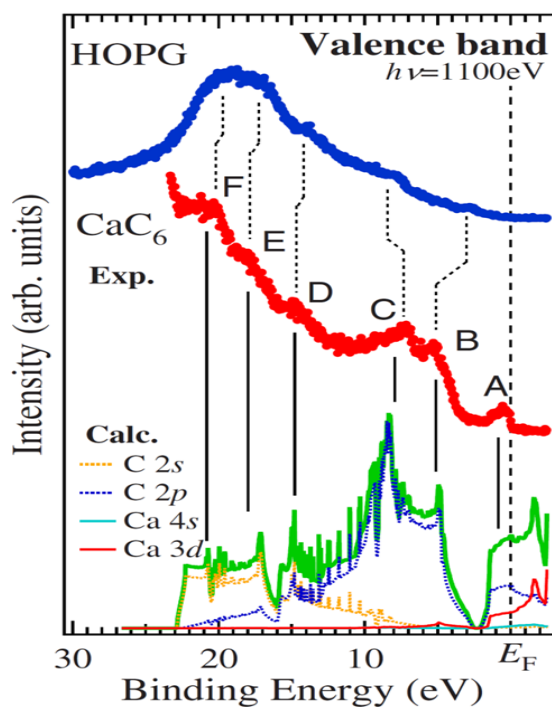


図 6-13:  $\text{CaC}_6$  の Valence band<sup>[12]</sup>

## 7.(Mg,Ca)-GIC の作製と評価

### 7-1 試料作製方法

CaC<sub>6</sub> の作製と同様に固相液相反応法を用いて試料作製を試みた。

約 10<sup>-3</sup>Torr の真空中で電気炉の温度 550℃でグラフォイルを Li 金属、Ca 金属、Mg 金属の溶融合金に漬けることで合成を行った。グラフォイルは水分などの吸着物を飛ばすため前処理として約 10<sup>-6</sup>Torr の真空排気中、1000℃で 12 時間熱処理をしたものを使用した。出発物質としてグラフォイルを使用しているのは HOPG に比べて ab 軸が揃っていないため隙間があり、その隙間から原料が侵入しやすいと考えたためである。

### 7-2 試料評価

表 7-1 に作製した試料の実験条件を示した。

図 7-1 は合成後の試料の様子を示した。合成後の試料表面にはゴールドの金属光沢が見られた。作製した試料の評価では X 線回折測定、直流磁化測定、光電子分光測定を行った。

表 7-1 : 作製した(Mg,Ca)-GIC の作製条件

Sample Name	グラファイト	原料比 Li:Ca:Mg(mol 比)	合成時間	合成温度
Sample1	Grafoil	10:2.7:1	168h	550℃



図 7-1 : 合成後の Sample1 の様子

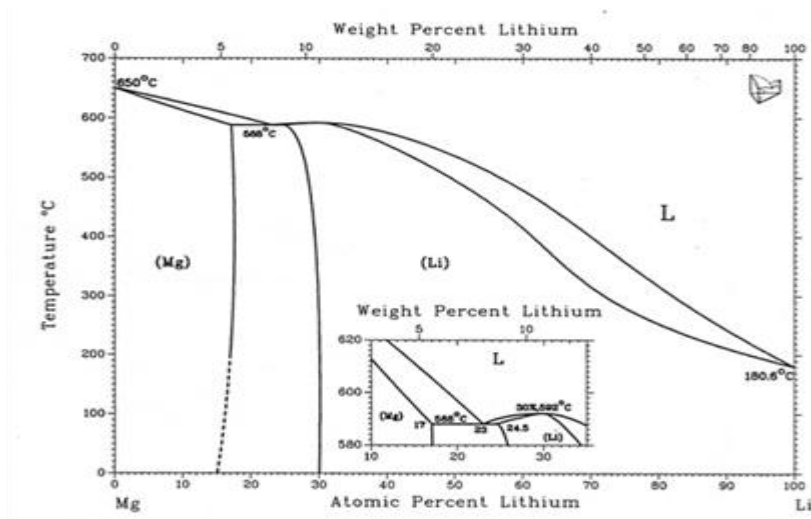


図 7-2 : Li-Mg の相図<sup>[15]</sup>

### 7-3 X線回折測定

測定結果から出発物質であるグラフォイルのピークは見られず Sample1 全体が反応していると考えられる。CaC<sub>6</sub>、LiC<sub>6</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>のピークが見られ、その他に帰属不明のピークがいくつか見られた。帰属不明のピークを面間隔に直して見ると図の●のピークは 5.04Åと 2.54Å■のピークは 3.29Åと 1.65Åで整数比倍になる。これらのことから Sample1 内には複数の GIC が存在する可能性が考えられる。

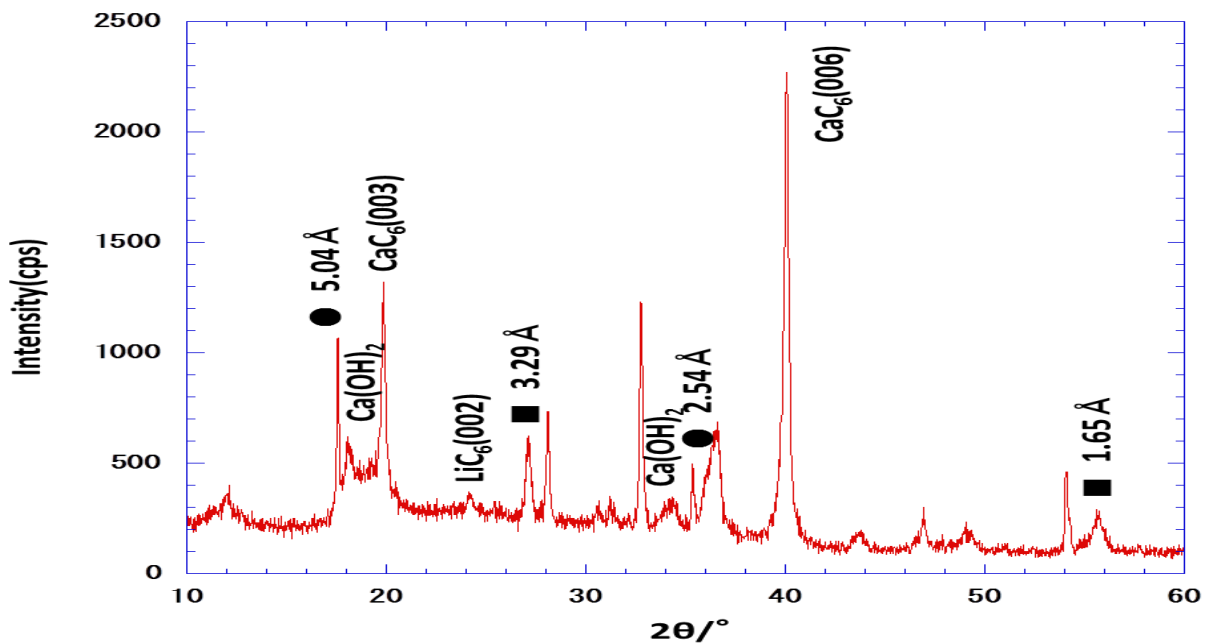


図 7-3 : Sample1 の X線回折測定結果

#### 7-4 直流磁化測定

図 7-4 の青線が FC 測定、赤線が ZFC 測定を示している。

測定結果から ZFC 測定、FC 測定ともに約 11.5K 以下でマイスナー効果が観測され、超伝導転移していることがわかる。CaC<sub>6</sub>の転移温度は 11.5K なので X 線回折測定 CaC<sub>6</sub>の超伝導転移が観測されたと考えられる。11.5K 以外での超伝導転移が見られなかったことから CaC<sub>6</sub>以外の超伝導物質が含まれていないと考えられる。

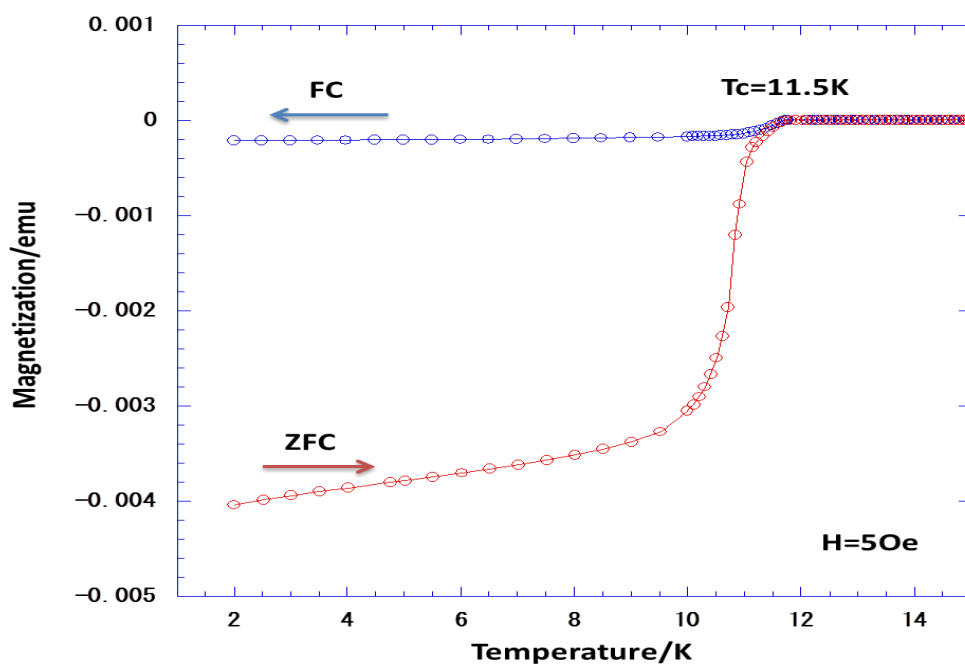


図 7-4 : Sample1 の温度の磁化依存性

## 7-5 光電子分光測定

広範囲測定と Sample1 内の C-1s、Ca-2p、Li-1s について測定を行った。

図 7-6 には Sample1 の広範囲測定結果を示した。結果から Ca、C、O の元素が含まれていることがわかる。図 7-7 は(a)C-1s 電子(b)Ca-2p 電子(c)Li-1s 電子についての測定結果で、図内の棒線は各物質の文献値を示した。C-1s 電子は図 7-8 の(a)から約 285eV に見られるピークがグラファイトの結合エネルギーとほぼ同じ位置にあることからグラファイト的な結合エネルギーに近い成分であることが分かった。約 291eV に見られるピークは CaCO<sub>3</sub> で見られる C-1s 電子の結合エネルギーに近い位置に見られた。Ca-2p 電子は図 7-7 の(b)から CaCO<sub>3</sub> に似た結合エネルギーを持ち、イオニックな結合を持つことがわかる。Li-1s 電子は図 7-6 の(c)から LiO と似た結合エネルギーを持ち、イオニックな結合エネルギーを持つ。このピークは LiC<sub>6</sub> 内の Li-1s 電子の結合エネルギーと一致したことから、X 線回折測定で観測された LiC<sub>6</sub> の Li-1s であると考えられる。また、50° 付近に見られる Mg 金属のピークは見られなかった。しかし、GIC 内の Li がイオン化によりピークがシフトしていることを考えると、Mg もイオン化によりピークがシフトしている可能性が考えられ、Li のピークに埋もれている可能性も考えられる。

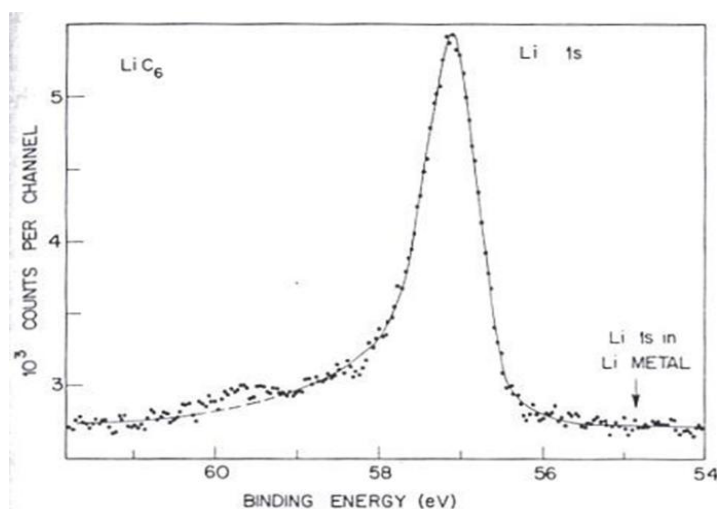


図 7-5 : LiC<sub>6</sub> 内の Li-1s の結合エネルギー<sup>[16]</sup>



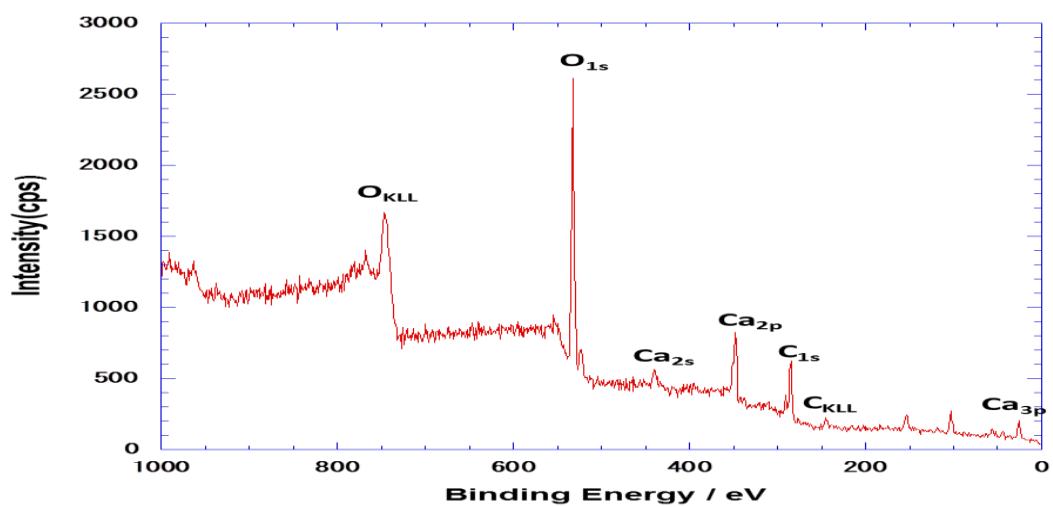
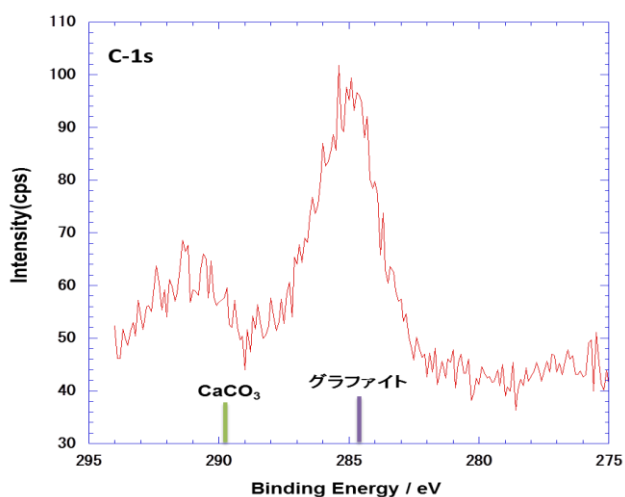
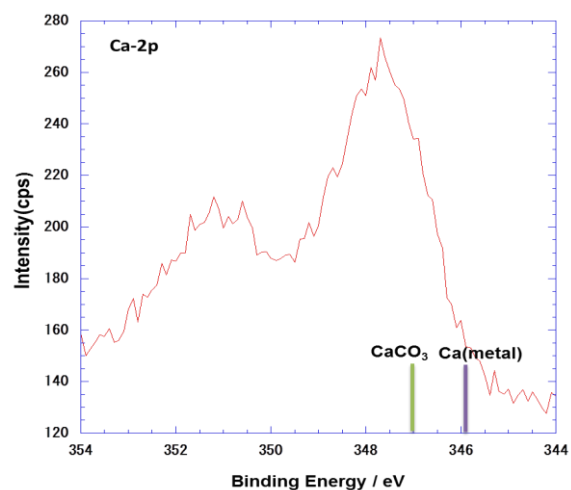


図 7-6 : Sample1 光電子分光測定 of 広範囲測定

(a)



(b)



(c)

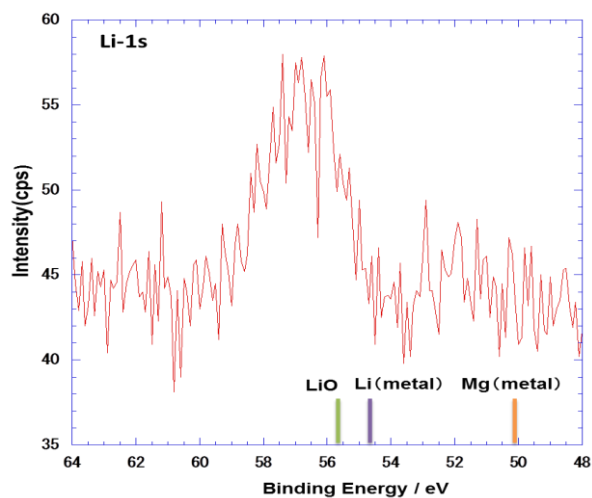


図 7-7 : Sample1 の光電子分光測定(a)C-1s 電子(b)Ca-2p 電子(c)Li-1s 電子

## 8.まとめ

### (1) CaC<sub>6</sub>の作製と評価

試料は専用の実験装置を用いて固相液相反応法により作製した。

X線回折結果より CaC<sub>6</sub>が生成されていることを確認したが、帰属不明のピークもいくつか観測された。X線吸収分光測定では CaC<sub>6</sub>の Ca-L 吸収端近傍の測定を行い Ca-3d の非占有状態の観測を行った。吸収スペクトルは 353.6eV、347.0eV 付近に L3、L2 の 2 つのピークに加えサテライトピークが観測された。Ca-metal、CaCO<sub>3</sub> と比較すると、CaC<sub>6</sub> のピーク位置が低エネルギー側にシフトしていることがわかる。このシフトから、Ca は金属的であり 3d 軌道に電子が 4s 軌道と混成して占有状態に存在することが考えられる。この占有状態の Ca 3d 電子状態を観測するために X 線発光分光測定を行った。CaC<sub>6</sub>の発光スペクトルは Ca-metal、CaCO<sub>3</sub> の発光スペクトルと異なる構造が観測された。具体的には、L2 吸収によるピーク位置に励起した場合、弾性散乱的な発光に加え、特徴的な 3 つのブロードなピークが観測された。この構造は励起光エネルギーによるラマンシフトを示さず、蛍光と考えられる。以前のバンド計算によると、フェルミ準位以下の Ca 3d の部分電子状態密度はフェルミ準位直下に金属的な状態があり、さらに小さなギャップを挟んで状態があることが予想されている。今回観測された 3 つのブロードなピークは、これらの 2 つの Ca 3d の状態が L2、L3 の内殻正孔に遷移する際の発光と矛盾しない。

今回の測定結果は、CaC<sub>6</sub>の Ca-3d 電子が、占有状態と非占有状態にまたがって存在していることが確認したものであり、CaC<sub>6</sub>の Ca-3d が超伝導を担っているという主張<sup>[12]</sup>を支持する結果が得られた。

### (2)(Mg,Ca)-GIC の作製と評価

CaC<sub>6</sub>同様に専用の実験装置を用いて固相液相反応法により作製した。

Sample1 では X 線回折測定より CaC<sub>6</sub>、LiC<sub>6</sub>のピークが観測され、その他に面間隔が整数比倍になるピークが観測されたことから、試料内に複数のピークが存在する可能性が考えられる。磁化測定では 11.5K 以下でマイスナー効果が観測されたが、これ以外の超伝導転移は見られなかった。光電子分光測定では試料内部の Ca がイオンの結合をしており、CaC<sub>6</sub>の光電子分光の報告と異なる。また、Mg 金属のピークは見られなかった。しかし、GIC 内の Li がイオン化によりピークがシフトしていることを考えると、Mg もイオン化によりピークがシフトしている可能性が考えられ、Li のピークに埋もれている可能性も考えられる。これらのことから試料内に Mg が含まれているか正確な確認はできなかったが、超伝導を示さない CaC<sub>6</sub>とは異なる Ca 由来の GIC ができている可能性が考えられる。

## 9.参考文献

- [1] H.Kamerlingh-Onnes,Akad.Van Wetenschappen 14,113(1911)
- [2] W.Meissner and R.Ochsenfeld,Naturewissen 21,787(1933)
- [3] J.Bardeen,L.N.Cooper and J.R.Scrieffer, Phys.Rev.108,1175(1957)
- [4] J.G.Bednorz and K.A.Muller,Z.Phys.B 64,189(1986)
- [5] J.Nagamatu et al.,Phys.Rev.B50,4260(1994)
- [6] A.F.Hebard et al.,Nature 350,600(1991)
- [7] E.A. Ekimov et al., Nature 428, 542 (2004)
- [8] Emery et al.,Phys.Rev.B95,087003(2005)
- [9] N.B.Hannay et al.,Phys.Rev.Lett.14,225(1965)
- [10] G.Csanyi et al.,Nat.Phys.1,42(2005)
- [11] Thaddemus B.Massalski ed.:Binary Alloy Phase Diagrams,American Society for Metal 1986
- [12] H.Okazaki et al.,Sol.Sta.Commun.33,1127(1980)
- [13] D.G.Hinks et al.,Phys.Rev.Lett.47,593(1981)
- [14] M. Calandra et al, Phys. Rev. B 74, 094507 (2006)
- [15] T.B. Massalski et al, American Society for Metals, Binary Alloy Phase Diagrams
- [16] G.K.Wertheim et al.,Sol.Sta.Commun.33,1127(1980)

## 10.謝辞

本研究を行うに当たり、先進理工学専攻 中村仁准教授には研究についての御指導だけでなく学生生活の様々な点で大変お世話になり深く感謝いたします。**Meeting** や輪講で多くのアドバイスを頂いた先進理工学専攻 浅井吉蔵教授、東京都立産業技術高等専門学校 椛沢栄基先生に感謝いたします。研究室の先輩である岡村憩さん、福島千豊さん、大和雅俊さん、森雅樹さんには測定装置の使い方やデータの取り方など研究に不可欠な多くのことを丁寧に教えていただきました。研究室同期の佐伯洋祐君、斉藤郁彦君には共に生活する中、多方面で助けていただきました。研究室の後輩である山崎健君、小原健太君、袴田大貴君、大石亘君、佐藤拓哉君、溝渕恭平君には先輩として至らない点が多々ありましたが研究の手助けをしていただきました。岡村憩さん、大和雅俊さん、山崎健君、小原健太君、大石亘君、溝渕恭平君は同じ GIC の研究を行う中で数多くのご迷惑をおかけしました。**Meeting** やゼミ合宿を共に行った浅井研究室の方々には多くのことを学ばせて頂きました。当研究室、浅井研究室の皆様に感謝いたします。最後に大学生活を支えてくれた家族に心から感謝いたします。