

# フラーレン超伝導体における結晶構造・電子物性の制御

## Crystal Structures and Electronic Properties in Superconducting Fullerenes

大阪公立大学工学研究科 博士後期課程 3年 松井圭佑

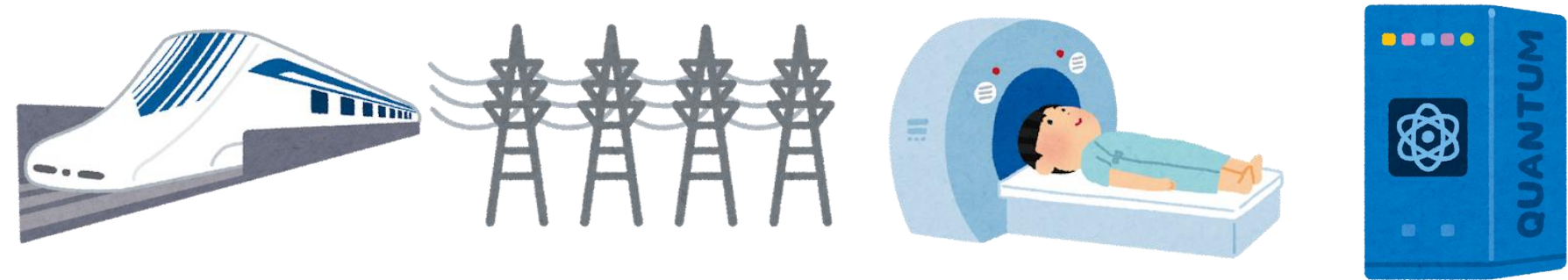
### 1. 超伝導体とは？

低温で以下の物性を示す物質  
・電気抵抗ゼロ  
・完全反磁性 (マイスナー効果)

→ エネルギーロスのない送電、磁気浮上、量子ビット等、多様な活用方法



磁石(下)で"ピン止め"される銅酸化物超伝導体(上)



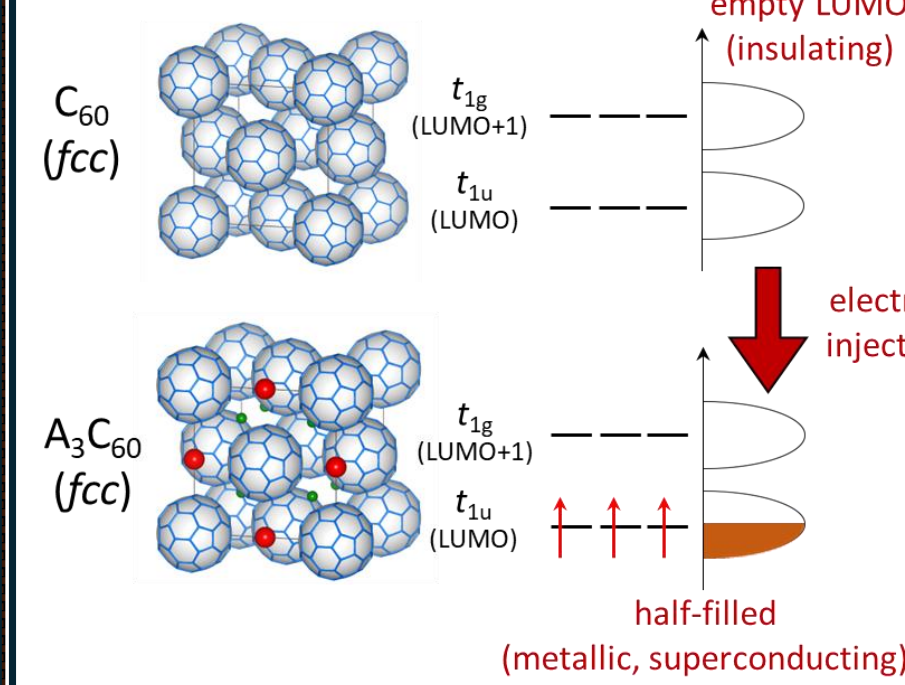
交通・医療・ITなどあらゆる分野で活用

### 3. 何を明らかにしたい？

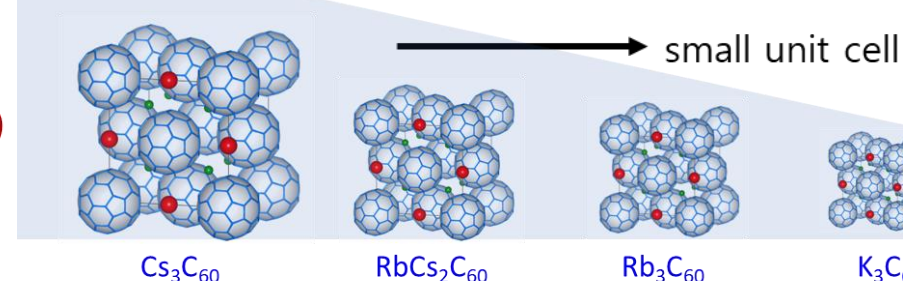
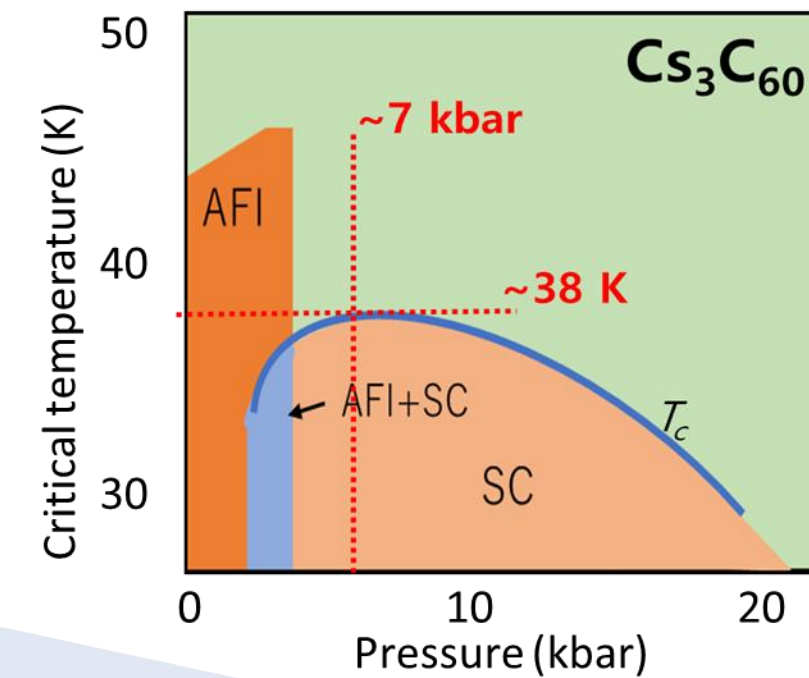
現在利用されている超伝導体は、冷却に貴重なヘリウムが必要

- 比較的高温で超伝導を実現したい
- 超伝導とその転移温度を決める要因を理解する必要がある
- 多様な結晶構造、電子構造をとるフラーレンを基盤とし、代表的な高温超伝導体である「強相関電子系物質」のメカニズムを解明

電荷 (≡ Bandfilling) 制御



体積 (≡ Bandwidth) 制御<sup>[1]</sup>

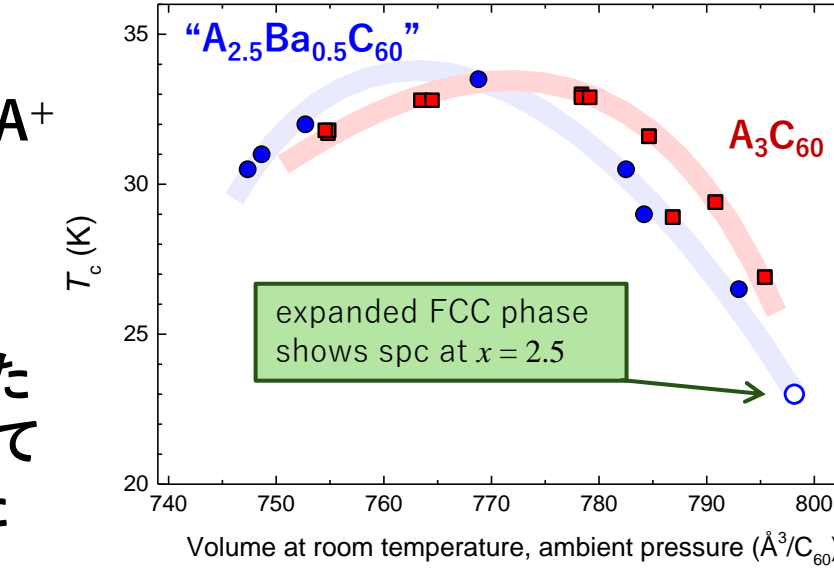


- 方針①: A<sub>3</sub>C<sub>60</sub>を基盤として、少しだけC<sub>60</sub>分子の電荷を変化させる
- 方針②: 希土類の混合原子価を利用し、連続的にC<sub>60</sub>の電荷を変化させる
- 方針③: これまで研究されてこなかった、5価のC<sub>60</sub>においてバンド幅の制御を実現し、電子状態図を描く

### 5. 現時点で分かっていることは？

#### ① 3価近傍での非整数価数の実現<sup>[2]</sup>

- ・超伝導体A<sub>3</sub>C<sub>60</sub>を基盤とし、アルカリ金属A<sup>+</sup>の一部を2価のバリウムBa<sup>2+</sup>で置換し、価数-3.5の実現を試みた。
- ・相分離により、得られた試料の実際の電荷は約-3.2であることが判明した
- ・超伝導が確認され、3価のA<sub>3</sub>C<sub>60</sub>と比較してT<sub>c</sub>の体積依存性のわずかな変化が見られた



#### ② 混合原子価を利用した連続的な電荷移動

- ・希土類化合物M<sub>2.75</sub>C<sub>60</sub>を基盤とし、2種類の

#### ③

### 4. その方法は？

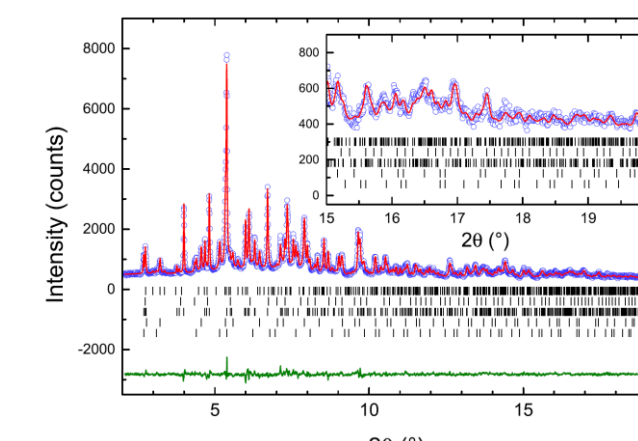
#### 【試料合成】

目標組成になるよう固相・金属蒸気による反応  
→ 粉末試料 (~100 mg)



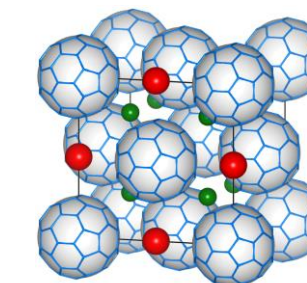
#### 【結晶構造】

放射光X線・中性子線による回折  
→ Rietveld法 (測定した回折プロファイルを再現するような結晶構造モデルの構築)  
→ 単位胞のサイズ、不純物の特定



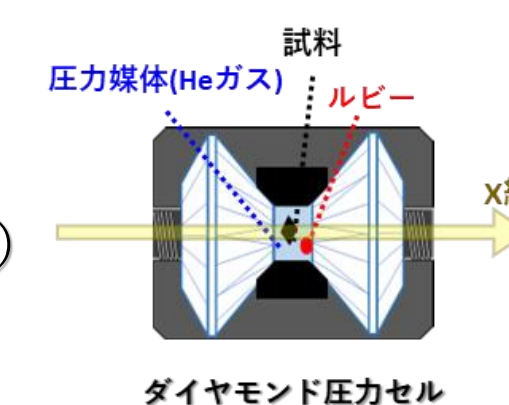
#### 【磁性・超伝導】

→ SQUIDデバイスによる超伝導・磁性の評価



#### 【その他電子物性】

→ X線吸収分光 (希土類元素の価数の評価)  
Raman分光 (C<sub>60</sub>分子が持つ電子数の半経験的評価)  
固体NMR (電子構造・導電性・局所構造の評価)

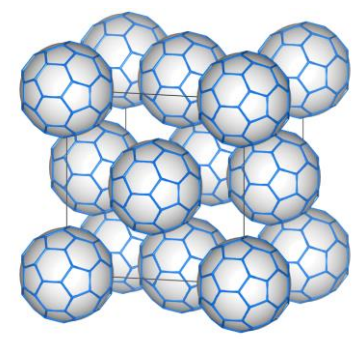


### 2. 研究対象の物質は？

#### 化合物の命名

oxygen 酸素  
⇒ oxyide 酸化物

fullerene フラーレン  
⇒ fullerride フラライド(フラーレン化合物)



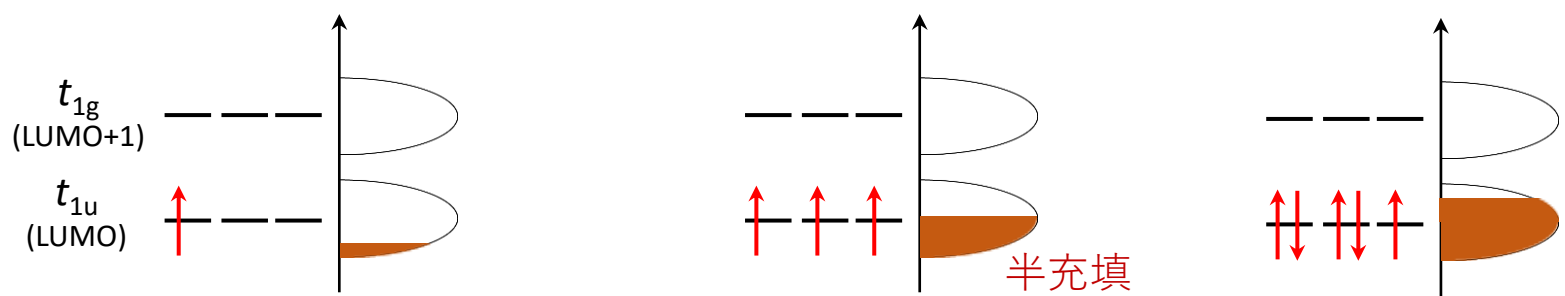
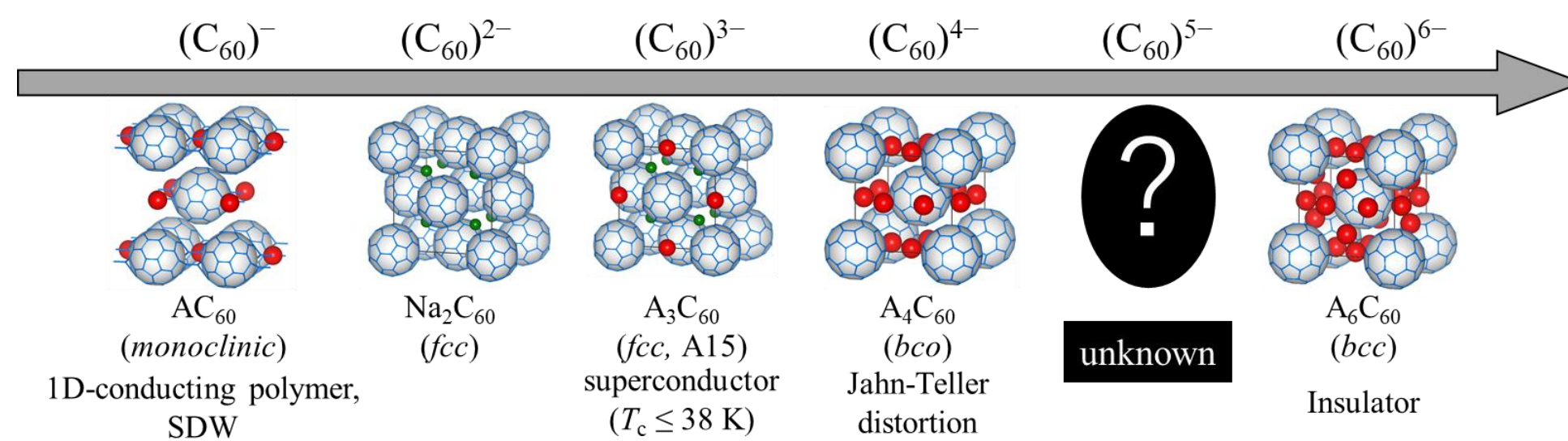
Periodic Table of the Elements

1	2																	10																														
3	4	5	6	7	8	9	10																	18																								
11	12	13	14	15	16	17	18																	36																								
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																	54														
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																	86														
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																	118
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112																	118						
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																	118															
																	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																	118
																	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																	118
																	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																	118

RE(2+δ)+

C<sub>60</sub>結晶間隙にドーパ可能な金属元素

#### ドーパ量に対するアルカリフラライドの結晶構造・電子構造の変化



伝導体・絶縁体・超伝導体など、多様な電子物性を示す

### 6. まとめ

- ・異なる手法を用いて、フラライドにおける結晶構造・電子構造の未探索領域にアプローチした。
- ・新しい電子物性の発現は見られなかったものの、電子構造・結晶構造の多様化および体積制御範囲の拡大に成功した。

#### 引用 References

[1] A. Y. Ganin et al., *Nature Materials*, Volume 7, 357-371 (2008)

[2] K. Matsui et al., *Modern Physics Letters B*, Volume 38, 2342001/1-14 (2023)

#### 謝辞 Acknowledgements