

グラファイト-K層間化合物の超伝導

京大理 小林本忠 上川郁二

1. 目的

本研究の目的は、 α /ステージグラファイト-K層間化合物について種々のグラファイト素材を用い、またK濃度を变化させて炭化率にあうわゆる超伝導特性のこれらに対する依存性を明確とし、超伝導機構を探ることにある。かような目的とともつて至つた動機としては、(1) 此ら層間化合物のいろいろな物性は著しく母体とするグラファイトの種類に依存していること、(2) α /ステージといえは C_8K 、 β ステージといえは $C_{24}K$ と化学量論的組成のものも多く、論文でみなされておられ、勿論是のよる組成となる合成条件のもとに合成されていられ、組成の確定がなされてないことなどを省みることにある。

2. 実験方法

母体となるグラファイトとして、(1)粉末状熱分解グラファイト^{上.5}、(2)グラファイト、(3)高配向性熱分解グラファイト H.O.P.G. (Union Carbide社, grade ZYH; C面の配向性が $\pm 5^\circ$ 以内にそろっているもの)、(4) H.O.P.G. (" " " ZYA; C面の配向性が 1° 以内、そろっているもの)の4種類を用いるが、主に用いるのは(3)のグラファイトであり、その他以下は、図1(b)の封管を用いて、 T_K と T_G の間に温度差を付け5日間反応させたものである。

組成式 C_xK とあらわすと、 $x = 8.0, 8.1, 8.7, 9.0$ の試料は図1(a)の封管を用いて、グラファイトの温度 T_G 、カリウムの温度 T_K を $320^\circ C$ としてえたものである。 $x = 8.0, 8.1$ の試料は文献にある C_8K の合成条件として5日間反応させたものであり、 $x = 8.7, 9.0$ の試料は5日間にちぢめて反応させたものである。 $x = 9.4, 14.7, 16.7, 21.6$ の試料は T_K と T_G の間に温度差を付け5日間反応させたものである。こゝろ試料合成条件は文献にある C_8K と $C_{24}K$ の合成条件の中間にあるものとみなしうる。 x の値は分析というにはおこがましいことであるがグラファイトを反応させた後の重量増加より求めた。天秤誤差は ± 0.05 、組成誤差は $x \leq 9.4$ の試料に対しては $C_{x \pm 0.05}K$ 、 $x \geq 14.7$ の試料に対しては $C_{x \pm 0.2}K$ である。

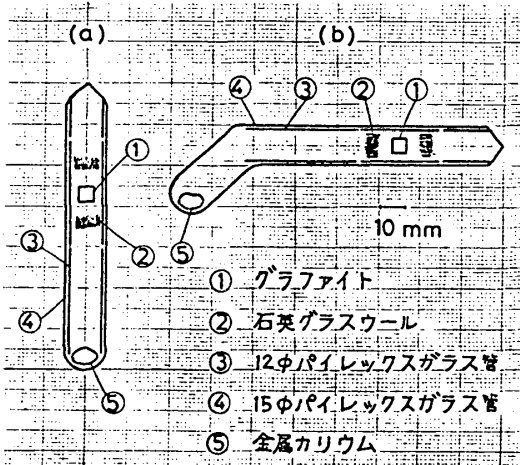


図1 試料合成用封管

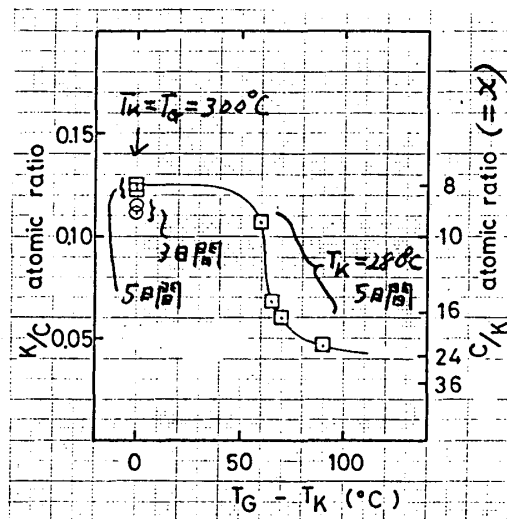


図2 合成条件

これらの試料は同時に購入した $12 \times 12 \times 2 \text{ mm}$ の HOPG のブロック 2 コをそれぞれ $6 \times 6 \times 0.5 \text{ mm}$ の大きさのもの 4 コに分割し、一方の 4 コから $x = 8.0 \sim 9.0$ 、他方の 4 コから $x = 9.4 \sim 21.6$ の試料を合成したものである。外観は $x = 8.0 \sim 9.0$ の 4 コの試料については金色で色調の相違は認められず、 $x = 9.4 \sim 21.6$ の 4 コについては銅色と赤い青色であるが、 $x = 9.4$ のものが最も銅色で、 $x = 21.6$ のものが最も青色である。これに対応して、X線回折では前 4 層はオノステージだけからなり、後 4 層はオノステージとオニステージないしさらに高ステージの混在したものであることが確認されている。

磁化率の測定は断熱消磁法によって 60 mK までの温度範囲で Harthorn ブリッジ法によって行つた。

3 実験結果

磁化率の温度変化の測定例として、 $C_{8.1}K$ について磁場が層に垂直の場合の実験の磁化率 χ_L のものを用いた図に示す。図中の H_m は測定磁場の振幅とあらわす。低温側の一定となつてゐる χ' が完全反磁性のものとみなされる。これとして χ' が完全反磁性の χ の値の $1/2$ の値をとる温度をとる。そして H_m をゼロ磁場に外推して、 $C_{8.1}K$ の場合 $T_c(0)$ として 152 mK とえた。 $T_c(0)$ の K 濃度依存性を図 4 に示す。 $T_c(0)$ は $x = 8.0 \sim 9.4$ の範囲内で 152 mK と一定であり、 $x = 14.7$ では 147 mK とやや下り、 $x = 16.7$ 以上では 60 mK 以下になつてゐる。

$C_{8.4}K$ の場合の $\chi_{g\perp}'$ と $\chi_{g\perp}''$ の外場依存性を図 5 に示す。微分誘導磁化効果 DPE と過冷却現象が認められ、 H_c^1 は熱力学的臨界磁場、 H_c^2 は過冷却臨界磁場を示す。 $C_{8.0}K$ と $C_{8.1}K$ の $\chi_{g\perp}'$ の場合も同様で DPE が認められる。 $C_{8.0}K$ の外場が層に平行の場合の $\chi_{g\parallel}'$ と $\chi_{g\parallel}''$ の外場依存性を図 6 に示す。 DPE は認められず、 H_c^2 は第 2 臨界磁場を示す。 $C_{8.1}K$ の $\chi_{g\parallel}'$ もほぼ同様であるが、 $C_{8.4}K$ の $\chi_{g\parallel}'$ においては DPE が観測される。 $C_{8.4}K$ の場合外場が層に垂直でも平行でもともに DPE が存在するが、われわれの知る限りでは層状超伝導体で初めてのケースである。

$C_{8.0}K$, $C_{8.1}K$, $C_{8.4}K$ に対する H_c^1 と H_c^2 の温度依存性をそれぞれ図 7, 8, 9 に示す。こゝでも $\perp$ と $\parallel$ は外場が層にそれぞれ垂直と平行とあらわす。 H_{3c} は H_{c3} とみなされ、 $H_{c3} = 1.695 H_{c2}$ と関係づけられる。 DPE を示す $\chi_{g\perp}'$ 対 H 曲線から、 H_c^1 は直接読み取り、 H_c^2 は

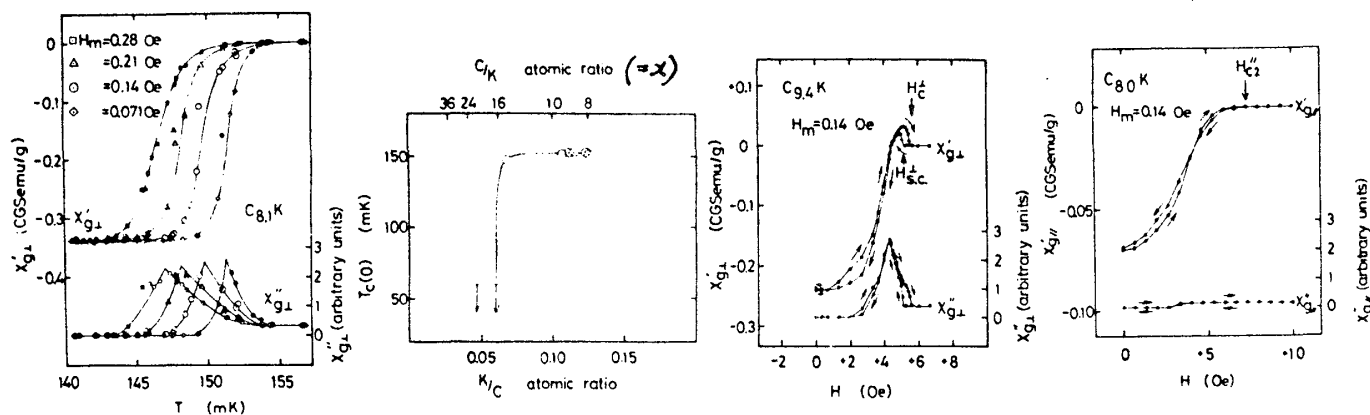


図 3 $C_{8.1}K$ の χ_L の T 依存性 図 4 T_c の K 濃度依存性 図 5 $C_{8.4}K$ の $\chi_{g\perp}'$ の H 依存性 図 6 $C_{8.0}K$ の $\chi_{g\parallel}'$ の H 依存性

H_{sc} から計算されたものである。 H_{c2}'' 対 $T/T_c(0)$ 曲線は $C_{8,0}K$, $C_{8,1}K$ に対しては正の曲率, $C_{9,4}K$ に対してはほぼ線型である。 H_{c1}^+ , H_{c2}^+ 対 $T/T_c(0)$ 曲線は $C_{8,0}K$ に対しては正の曲率, $C_{8,1}K$ に対してはほぼ線型で, $C_{9,4}K$ に対しては負の曲率をもつに至る。

4 議論

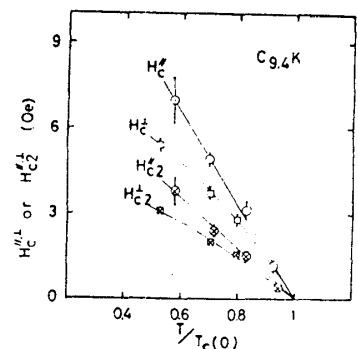
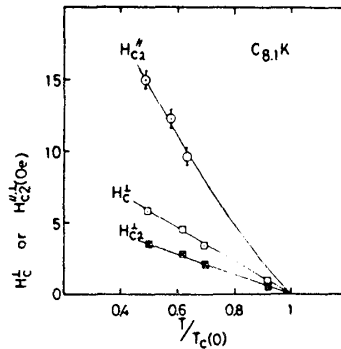
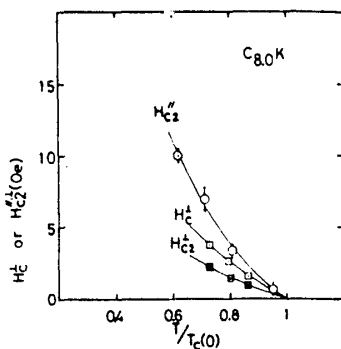
以上にのべたように、 T_c は $x=0.0 \sim 1.0$ の K 濃度範囲内で K 濃度にはほとんど依存しない。この実験事実からみると、 K -like band は x によって著しく変化する筈で超伝導の担い手は K -like bandと 考えにくい。一方, graphite (G)-like band は x によってさう変化する筈であり、そこで K 層から G 層への電子移動総量が何らかの機構によって変らない、すなわち G -like bandでの $N(E_F)$ が一定とすると上記の実験事実は理解できようである。すなわち超伝導の担い手は G -like band とする方がかなり考えやすい。なお T_c はグラフアイトの種類に依存し、 $PGr(1)$ から合成した $C_{8,1}K$ では 80 mK , グラフオイル(2)から合成した $C_{8,6}K$, $C_{8,8}K$, $C_{9,4}K$ ではほぼ一定で約 125 mK , また $HOPGr(4)$ から合成した $C_{8,1}K$ では 162 mK である。したがって、 T_c グラフアイトの結晶性がよくなるほど上昇しており、上記の考え方を支持しているであろう。このことについて後にさらにふれることにする。

要方的 GL 理論とかような層状超伝導体にも適用できるとすると、 H_{c2}'' と H_{c2}^+ の比より凝縮材のそれぞれ層に平行と垂直方向の運動に対する有効質量 $m_{||}$ と $m_{\perp}$ の比が求まる。 $m_{\perp}/m_{||}$ の値として、 $C_{8,1}K$ に対して 9.3 , $C_{9,4}K$ に対して 1.1 がえられた。これより K 濃度がへるとより3D的になるといえる。なお小池代らの C_8K に対する $m_{\perp}/m_{||}$ の値は $1/3$ であった。

第2種超伝導体について、外場が層に平行の場合には、 H_{c2}'' 対 T 曲線の曲率と次元性の関係も検討した $KB L$ 理論²⁾があり、また外場が層に垂直の場合には、 H_{c2}^+ 対 T 曲線の曲率も検討したYoungnerらの理論がある。第1種超伝導体についてかような理論的検討はなされていないけれども、その場合にも以上の理論を適用してみると、3節にのべた H_{c2}'' 対 T 曲線の曲率の K 濃度依存性から、 K 濃度の大きい試料ではより2D的であり、 K 濃度の小さい試料ではより3D的であるといえることができる。

酸化率の T_c 直上の超伝導ゆらぎに関しては、磁場が層に垂直の場合に層状超伝導体に対するAslamazovらの理論³⁾がある。 $\chi_{\perp}$ の超伝導ゆらぎと $\Delta\chi_{\perp}$ とし、 $T = (T - T_c)/T_c$ とすると、 $\ln(-\Delta\chi_{\perp})$ 対 $\ln T$ 曲線の勾配が $-1/2$ は3D性をあらわし、 -1 は2D性をあらわす。 $\chi_{\perp}$ の

温度依存性の実験結果から $C_{8,0}K$, $C_{9,4}K$, $C_{14,7}K$ に対する上記曲線を、グラフオイルから合成した $C_{8,6}K$ のものとともに、 $x=1.0$ 図に示す。



ここで、 $\Delta\chi_{\perp}$ は、 $x=0$ 図 C_8K の H_{c2}'' , H_{c2}^+ の T 依存性、 $x=0.8$ 図 $C_{8,1}K$ の H_{c2}'' , H_{c2}^+ の T 依存性、 $x=0.94$ 図 $C_{9,4}K$ の H_{c2}'' と H_{c2}^+ の T 依存性

$\Delta X_1' = X_{g1}' - X_{gn}'$ とみなしう。 X_{gn}' は常伝導状態における X_g' である。この図からわかるように、勾配が -1 よりゆるやかなすなわち多かれ少かれ D 的である温度領域は、 $C_{47}K$ の方が $C_{20}K$ の方より広くなっており、またグラフオイルから合成した試料でもない。このことから、 K 濃度がへると D 性がふえること、またグラフオイルを用いた方が $HOPG$ を用いた場合より D 性が大きいことがわかる。

以上のように凝縮材の有効質量、 Hc_2 に対する曲線の曲率、超伝導ゆらぎ、いづれの検けかとも K 濃度がへるとともに D 性がふえることと結合できる。

さて従来超伝導の担い手は K -like band と解釈されてきた様子である。その根拠としては常伝導状態での $\sigma/\sigma_0 = 100 \sim 1000$, Hc_2 の角度依存性などから実験的に異方的 D と考えやすいこと、また $C_{24}K$ や C_6Li にて超伝導が見出されないことと、一方理論的には K -like band は D 的であり、 $C_{24}K$ や C_6Li にては D 的バンドがなくなること、またファノンモード、電子-フォノン相互作用などの検討結果があげられる。われわれの結果はこれと相反するものであって、もう少し検討を進めてみた。その結果を図 11 に示す。 f は K のイオン化率で従来種々の実験が $f = 8$ の場合、 $f: f_1 = 0.3 \sim 0.6$, $x = 24$ の場合 $f = 1.0$ と判断されてきた。

$g \equiv$ 電子数/ $8c = 8f/x$, また $m \equiv$ 電子数/ $K/c = (1-f)/x$ とする。 $1a, 1b, 1c, 1d$ はそれぞれ $f_1 = 0.5, 0.4, 1/3, 0.2$, また f はすべて x に linear に変化した $x = 24$ で $f = 1.0$ と仮定した場合である。 $2a, 2b$ は G 層が超伝導を担うと考え、その層での総電子量が x に依存し、すなわち 8 と一定ととり、それぞれ $f_1 = 0.5, 1/3$ とした場合である。 3 は K 層が超伝導を担うと考え、 K -like band が x に依存しないとし、さらにその層での総電子量が x に依存しないとし、すなわち m と一定ととり、その上 $f_1 = 0.5$ とした場合である。図中の $\langle \frac{E}{P} \rangle$ はわれわれの実験で g が一定と考えられる範囲である。図から超伝導の担い手は G 層と判断してよいであろう。

おわりに種々教示頂いた村尾剛氏に感謝する。

- 1) 小林, 止川: J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 3245
- 2) 小池, 丹波, 松極, 樋口, 田沼: Physica 99B (1980) 503
- 3) R.A. Klemm, A. Luther & M.R. Beasley: Phys. Rev. B12 (1975) 877
- 4) D.W. Yoniguer & R.A. Klemm: Phys. Rev. B31 (1980) 3890
- 5) L.G. Aslamazov & A.I. Larkin: Sov. Phys. JETP 40 (1975) 321
- 6) 小池, 田沼, 丹波, 松極, 樋口: J. Phys. Chem. Solids 41 (1980) 1111
- 7) 井下, 中尾, 上村: J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 1237
- 8) 高田: J. Phys. Soc. Jpn.: 51 (1982) 63

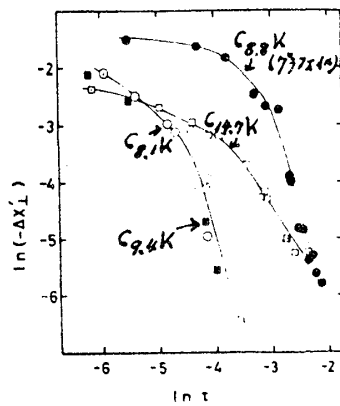


図 10 温度に率 σ の T 依存性

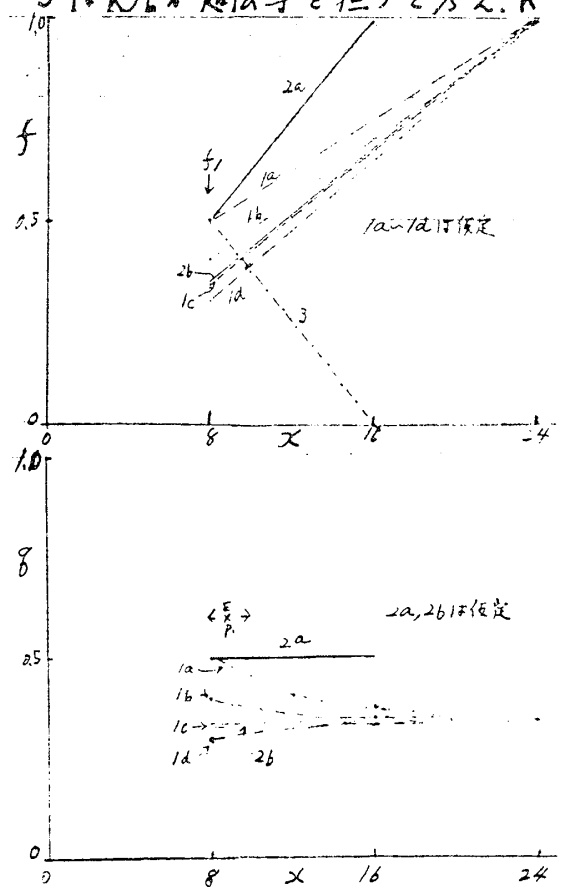


図 11 f と g の x 依存性