

グラファイト層間化合物の超伝導

物性研

家 泰弘 田沼 静一

グラファイト層間化合物 (GIC) の超伝導は次の2つの点で興味深い。1つは、新しい超伝導物質の合成という物質科学的観点からである。例えば C_6K は、非超伝導元素であるグラファイトとカリウムとから合成される synthetic superconductor であるという意味で $(SN)_x$ や $(TMTSF)_2ClO_4$ と比肩する。一方、超伝導の問題という観点からは、GIC が well-defined なステーシ構造を持つということに関連して、次元性の問題が興味深い。即ち、ある種のインターカラントについて一連のステーシ化合物がいずれも超伝導性を示すならば、それらの比較によつて、ステーシ数の変化に伴う3次元から2次元性の推移と超伝導との関係を実験的に調べる事ができる。

GIC の超伝導は 1965 年に Bell Labs の Hammar et al.¹⁾ によつて、 C_6K , C_6Rb , C_6Cs について報告された。特に C_6K の超伝導については、小池ら²⁾ が詳しく研究し、C 軸に対する磁場の方向によつて超伝導性がオI種あるいはオII種になるというユニークな特徴を明らかにした。本研究では、オIおよびオIIステーシのアルカリ・アマルガム GIC (C_6KHg , C_6RbHg , C_6KHg , C_6RbHg) の超伝導を特にその異方性に着目して調べた。また比較のため、アルカリ・アマルガムそのもの (KHg , $RbHg$) についてもその超伝導性を調べた。

アルカリ・アマルガム GIC のインターカラント層は、Fig. 1 に示した様に、アルカリ—水銀—アルカリの3重層からなる。その厚さは、 KHg の場合 $10.15 \text{ \AA}$, $RbHg$ では $10.76 \text{ \AA}$ である。

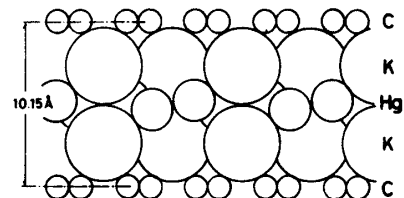


Fig. 1 KHg -GIC のインターカラント層構造

実験結果

超伝導転移の検出は交流帯磁率の測定によつて、Fig. 2

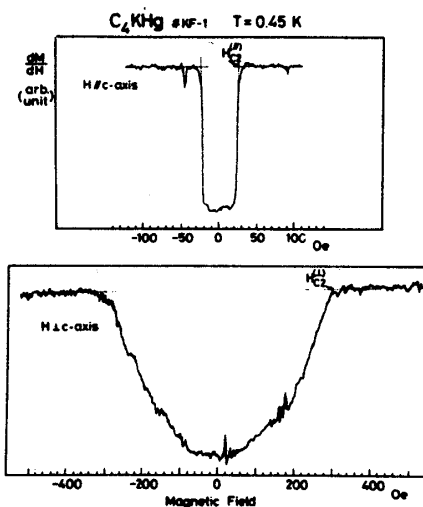


Fig. 2 交流帯磁率で観測した超伝導/常伝導転移

はニグナルの一例である。アルカリ・アマルガム GIC においては、 C_6K と異なり、 $H \parallel C$ の場合も超伝導はオII種である。臨界磁場 H_{c2} の角度依存性を示したのが、Fig. 3 であるが、これは異方性有効質量モデルによる次の表式

$$H_{c2}(\theta) = H_{c2}'' (\cos^2 \theta + \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{-1/2}, \quad (1)$$

$$\left(\epsilon = \frac{H_{c2}''}{H_{c2}'} = \frac{\epsilon_c}{\epsilon_a} \right)$$

で良く説明される。ここで ϵ_a, ϵ_c はそれぞれ面内およびC軸方向のコヒーレンス長である。

Fig. 4 は H_{c2}' および H_{c2}'' の温度依存性である。 H_{c2}' は低温において positive curvature を示している。図中に KHg についてのデータも同時に示してある。 T_c 近傍で

の温度依存性を Ginzburg-Landau (GL) の表式

$$H_{c2}^a(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_a^2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right), \quad H_{c2}^c(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_a\xi_c} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (2)$$

と比較することにより, GL-コヒーレンス長 ξ_a, ξ_c を求めた。超伝導に関する実験結果をまとめたのが Table 1 である。デバイ温度 Θ_D と電子比熱係数 γ は Alexander et al.²⁾ によるデータである。

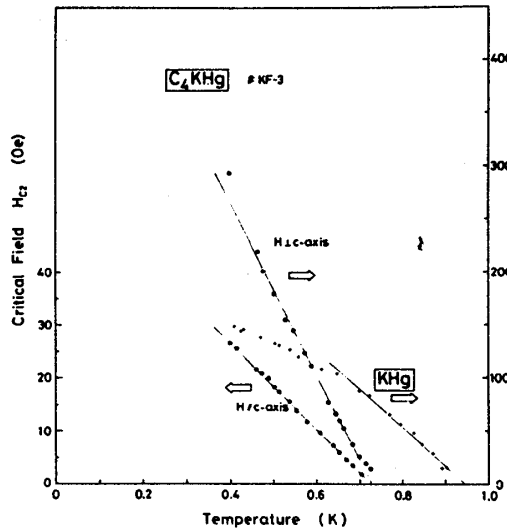


Fig. 4 H_{c2}^a と H_{c2}^c の温度依存性. KHg についてのデータも示してある。

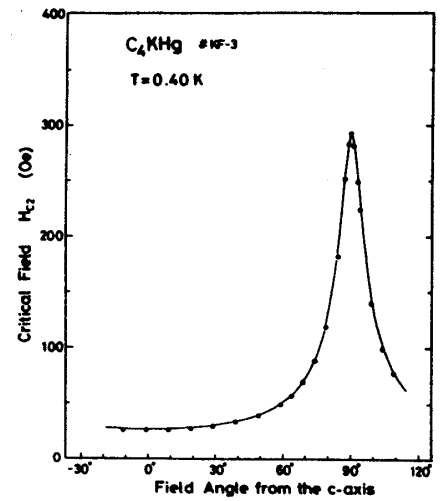


Fig. 3 臨界磁場 H_{c2} の角度依存性。実線は異方性有効質量モデルで表れる。

Material	T_c (K)	Θ_D (K)	γ (mJ/mol·K ²)	$N(0)V$	λ	ξ_a (Å)	ξ_c (Å)	ϵ^{-1}	I_c (A)
C ₈ K	0.14	374	0.75	0.13	0.30	9000	1800	5	5.40
C ₄ KHg	0.73	269	0.95	0.17	0.38	2500	200	10	10.15
C ₈ KHg	1.90	260	0.2	0.20	0.46	1800	80	25	13.50
KHg	0.94	—	—	—	—	1000	—	—	—
KHg ₂	1.20	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₈ Rb	<0.09	439	1.15	—	—	—	—	—	5.65
C ₄ RbHg	0.99	—	—	—	—	2900	300	10	10.76
C ₈ RbHg	1.40	235	0.15	0.19	0.44	1700	70	30	14.11
RbHg	1.17	—	—	—	—	1300	—	—	—

Table 1. グラファイト層間化合物および関連物質の超伝導に関するデータ

T_c : 転移温度

Θ_D : デバイ温度

γ : 電子比熱係数

$N(0)$: フェルミ準位での状態密度

λ : 電子-フォノン結合定数

ξ_a : 面内コヒーレンス長

ξ_c : c軸コヒーレンス長

ϵ^{-1} : 異方性比

I_c : c軸積層電流。

実験結果を要約すると、

- ① オ1 および オ2 ステージのアルカリ・アマルガム GIC はいずれも 1 K のオーダーの T_c を持つ超伝導体である。アルカリ・アマルガムそのものも同程度の T_c を持つ。
- ② オ1 ステージよりもオ2 ステージの方が高い T_c を持つ。
- ③ 超伝導の異方性は有効質量に異方性をとり入れた GL 理論で良く説明される。
- ④ 異方性の大きさは、オ1 ステージで約 10、オ2 ステージでは 20~40 である。即ち、インターカレント層間距離の長いオ2 ステージの方がより 2 次元的である。
- ⑤ c 軸コヒーレンス長は、オ2 ステージにおいても 70 Å 程度で、層間距離に比べて十分に長い。

＝討論＝

Fig. 5はドナ-型GICの状態密度を模式的に描いたものであるが、この図の場合の様に電荷移動 f が1に満たない時にはグラファイトバンド、インターカラントバンドの双方に電子が存在する。超伝導が見出されているGICではいずれもこのような状況になっていると考えられる。従ってその場合に、それら2種の電子系のどちらが超伝導性を担っているかという問題が生ずる。アルカリ・アマルガムGICの場合は、上述の①および④からインターカラントバンドの電子系が主要な役割を果たしているものと結論される。なぜならば、①はアルカリ・アマルガムGICの超伝導が基本的にはアルカリ・アマルガム自体の超伝導と同じものであることを示唆し、また④は超伝導性がグラファイト層でなくインターカラント層に由来するものであることを推測させるからである。CeKなどのアルカリGICについては同様の議論は適用できないが、 $f=1$ であるCeLiの場合に超伝導が見出されていないことから推して、この場合にもやはりインターカラント電子が超伝導を担っているものと考えられる。

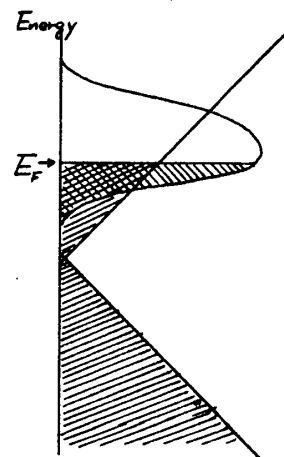


Fig. 5 ドナ-型GICの状態密度の模式図。 ($0 < f < 1$)

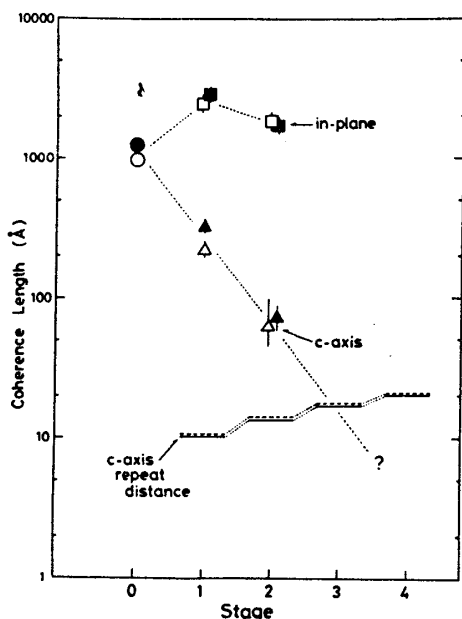


Fig. 6 コヒーレンス長のステージ依存性。ステージ0はアルカリ・アマルガム自体に対応す。白印はKHgおよびKHg-GIC、黒印はRbHgおよびRbHg-GICを示す。各ステージに対する水平の実線および破線はそれぞれKHg-GICおよびRbHg-GICの層間距離を示す。

超伝導と次元性について見るために、Fig. 6ではコヒーレンス長のステージ依存性をまとめた。この図でステージ0はアルカリ・アマルガム自体を意味する。面内コヒーレンス長 ξ_a はステージによらずほぼ一定であるのに対し、C軸コヒーレンス長 ξ_c はステージ数の増加とともに急速に減少しているのがわかる。しかしながら、上記の①および④の様にオ2ステージにおいて、依然として超伝導は3次元性である。Fig. 6に示した様な外挿を行なうと、C軸コヒーレンス長は、オ3ステージにおいてインターカラント層間距離と同程度になる。従ってもしもオ3ステージ以上のアルカリ・アマルガムGICが超伝導性を示すならば、その超伝導はかなり2次元的なものになると予想される。

実験結果の②、「オ1ステージよりもオ2ステージの方が高い T_c を持つ」は簡単な理解を許さない。電子比熱係数のデータからわかる様にフェルミ準位の状態密度はオ2ステージの方が低く、この点から見ると超伝導には不利であるにもかかわらず、オ2ステージが高い T_c を持つということは、McMillanの式を単純に適用すれば電子フォノン結合定数 λ が大きい

いことに帰せられるが、その様な大きな電子フォノン結合をもたらす微視的な機構については現在のところ理解が進んでいない。また、今の場合の様に2種の電子系が共存する状況では、McMillanの式でクーロン相互作用定数 μ^* を0.1と置く単純なアプローチは再検討を要するかも知れない。

最後に他の層状超伝導体との比較に関して述べておく。先に結論した様にアルカリ・アマルガムGICの超伝導においては、アルカリ・アマルガム層が主要な役割を果たしている。従って、超伝導という点からは、アルカリ・アマルガムGICを「層状のアルカリ・アマルガムにグラファイト層をインターカレートしたもの」と見ることもできる。この様な見方からすると、アルカリ・アマルガムGICの構造は、 TaS_2 , NbS_2 に有機分子をインターカレートしたものにあと意味で類似している。より近い例は、 $4Hb-TaS_2$ — 三角プリズム型の配位をもつ層（超伝導体）と八面体型の配位をもつ層（半導体）との交互積層からなる — であろう。またこの様な見方に立てば、 σ 2ステータスが高い T_c を持つということはグラファイト層をインターカレートすることによる T_c の上昇と見ることもできるかも知れない。 TaS_2 -有機分子系などにおけるインターカレーションと T_c の関係とも関連して興味のあるところである。

References

- 1) N.B. Hannay et al., Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 225.
- 2) Y. Koike et al., J. Phys. Chem. Solids, 41 (1980) 1111.
- 3) M.G. Alexander et al. Synthetic Metals, 2 (1980) 203.