

本件の取り扱いについては、2009年3月20日(金)午前4時00分解禁でお願いします。  
本件は、大阪科学・大学記者クラブ、兵庫県政記者クラブ、中播磨県民局記者クラブ、西播磨県民局記者クラブ、宮城県政記者会、文部科学記者会、科学記者会にお送りしています。



2009年3月18日  
独立行政法人理化学研究所  
株式会社イデアルスター  
国立大学法人東北大学  
財団法人高輝度光科学研究センター

## 臨界温度 38 ケルビンのフラレーン超伝導体の謎を解明

—モット絶縁体状態から、加圧で電子が動き出し金属状態に変身—

### 本研究成果のポイント

- 加圧でフラレーンの分子間の距離が短縮、電子移動が加速し、超伝導体に変化
- 絶縁体と超伝導体が別物ととらえられてきたフラレーンの常識を覆す
- 「高い超伝導臨界温度は、絶縁体の近くに現れる」という指導原理を実証

独立行政法人理化学研究所(野依良治理事長)、国立大学法人東北大学(井上明久総長)、英国ダーラム大学などの国際共同研究チーム<sup>\*1</sup>は、有機超伝導体(分子性物質)の中で、加圧下で最も高い超伝導臨界温度<sup>\*2</sup>を示すフラレーン<sup>\*3</sup>物質について、構造・電子物性を多角的な手法で解析し、加圧すると分子間距離が縮まり、電子が動き出して金属化し、超伝導現象を発現することを明らかにしました。理研放射光科学総合研究センター高田構造科学研究室の高田昌樹主任研究員、ダーラム大学の高林康裕博士研究員(現、株式会社イデアルスター)、Kosmas Prassides 教授、東北大学の岩佐義宏教授、高野琢(博士課程3年)、高輝度光科学研究センターの大石泰生主幹研究員、産業技術総合研究所の竹下直研究員、リバプール大学の Matthew J. Rosseinsky 教授らの共同研究による成果です。

フラレーン超伝導体は1991年に発見され、当時 NEC の谷垣勝己研究員(現東北大学教授)らによって臨界温度  $T_c=33\text{K}$  (ケルビン) という、分子性物質の中で最も高い値を示すことが注目されました。2008年には、セシウム元素(Cs)を添加(ドーピング)させた新しいフラレーン( $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$ という組成)を高林康裕博士研究員らが開発し、圧力を加えると  $T_c$  が  $38\text{K}$  で超伝導となることを発見しました。これにより、分子性超伝導体の  $T_c$  の記録が、同じフラレーンによって17年ぶりに塗り替えられました(Nature Materials 7, 367, 2008)。しかし、不思議なことに  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  は、通常の圧力下では超伝導現象を示さず、従来知られていたフラレーン超伝導とは大きく物性を異にしていることが、謎のまま残されていました。

今回の国際共同研究によって、 $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  は、常圧の条件下では電気を伝えることができない絶縁体となり、しかもモット絶縁体<sup>\*4</sup>と呼ばれる特殊な状態にあることが分かりました。そして、圧力を加えると電子が動き始めて金属化すると同時に、高い  $T_c$  の超伝導が発現することを明らかにしました。

本研究では、フラレーンの高い  $T_c$  での超伝導現象が、絶縁体から金属に変化する電気的性質に鍵があることを、大型放射光施設 SPring-8<sup>\*5</sup> の高輝度放射光を用いて高圧下で原子配列を決定することで、初めて明らかにすることができました。この振る舞いは、有機超伝導体や銅酸化物超伝導体など、通常の金属や合金の超伝導とは異なる性質を示す超伝導体にも見られるものです。このため、今回の成果は、高い  $T_c$  の超伝導体を作るには、絶縁体の物質に近い構造や組成の材料を探索することが有効であるという、分子性高温超伝導物質探索の研究指針に重要な道筋を提供することになります。本研究結果は、米国科学誌『Science』のオンライン版に3月20日掲載予定です。

## 1. 背景

最近、鉄とヒ素を組み合わせた材料が高い温度で超伝導を示すことが次々に報告され、注目されています。この鉄ヒ素化合物や、高温超伝導物質として有名な銅酸化物は、典型的な無機物質です。一方、炭素を主要な構成元素とする有機物質を用いた超伝導物質開発研究も盛んに行われています。有機物質は、主に分子で構成されるため、これらは分子性物質とも呼ばれます。分子性物質で最高の超伝導臨界温度  $T_c$  を持つ物質は、1991年にNECの谷垣勝己研究員（現、東北大学教授）が発見したフラーレン  $C_{60}$  にアルカリ金属を加えた化合物で、 $T_c$  は 33K でした。

2008年、新たにセシウム元素を添加（ドーピング）した  $Cs_3C_{60}$  という組成の物質（図1）が高林康裕博士研究員らによって開発され、8 キロバール<sup>\*6</sup> という圧力を加えた時に  $T_c$  が 38K という温度で超伝導となることを発見しました（Nature Materials 7, 367, 2008）。これは、分子性超伝導体の  $T_c$  の最高温度の記録を17年ぶりに塗り替え、同じフラーレンの化合物によって達成されたことで、フラーレンという分子の持つ潜在能力を強く印象付けました。

ところが不思議なことに  $Cs_3C_{60}$  は、通常の圧力下では超伝導を示さず、圧力を加えて初めて超伝導になります。これは、従来知られていたフラーレン超伝導とは物性が大きく異なります。従来、フラーレン超伝導は、常圧で超伝導を示し、加圧すると  $T_c$  が低くなるため、従来型の超伝導機構のモデル<sup>\*7</sup> でうまく説明でき、フラーレンは従来型の超伝導物質の一つと信じられていました。しかし、 $Cs_3C_{60}$  では、高い  $T_c$  の超伝導現象が、圧力を加えて初めて現れるため、従来のモデルでは、この超伝導現象を説明できないこととなります。新物質  $Cs_3C_{60}$  の高い  $T_c$  の謎は、残されたままになっていました。

## 2. 研究手法と成果

研究グループは、 $Cs_3C_{60}$  の超伝導状態を調べるための3種類の磁性実験と、絶縁体状態を調べる光吸収実験を行いました。さらに  $Cs_3C_{60}$  の低温高圧下での構造を調べるため、大型放射光施設 SPring-8 の高圧構造物性ビームライン（BL10XU）を用いて X 線回折実験などを行い、多様な評価法で未知の物性を明らかにしました。

その結果、 $Cs_3C_{60}$  は、常圧の条件下では、電気を流さない絶縁体であることが分かりました。しかもその絶縁体は、磁気を帯びており、47 K 以下の温度環境下で反強磁性<sup>\*8</sup> と呼ばれるスピンの整列した状態になることも判明しました。すなわち、常圧時の  $Cs_3C_{60}$  は、電子がフラーレン分子上に束縛されて動けない、モット絶縁体と呼ばれる状態にあることが明らかとなりました（図2）。

このモット絶縁体状態の  $Cs_3C_{60}$  に圧力を加えていくと、フラーレン分子間の距離が短くなるため、電子が分子間を飛び移りやすくなっていました。3 キロバールの圧力で、電子が結晶中を動き回るようになり、同時に、超伝導現象が発現することも分かりました（図2）。

本研究は、フラーレンの分子間距離を連続的に変化させて、絶縁体から超伝導に移り変わる過程を包括的に明らかにしたことになります。フラーレンの超伝導現象時の最高の  $T_c$  は、止まっていた電子を動きやすくすることによって実現しました。この様子は、ほかの有機分子を用いた有機超伝導体や、銅酸化物超伝導体の性質と酷似しています。有機超伝導体や銅酸化物超伝導体では、「高い超伝導臨界温度は、絶縁体

の近くに現れる」という指導原理が確立されていましたが、金属を添加した有機超伝導体のフラーレンでも、その原理が成立することが実証できました。

### 3. 今後の展開

本研究によって、 $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  が一つの物質として、絶縁体から超伝導に移り変わる過程が明らかになり、これまで絶縁体と超伝導体が別物ととらえられてきたフラーレン研究に、統一した描像を与えると期待されます。

また、本研究は、銅酸化物超伝導体などで確立された「高い超伝導臨界温度は絶縁体の近くに現れる」という指導原理が有効であることを改めて示しました。21世紀になって発見された二ホウ化マグネシウムや鉄ヒ素系超伝導体は、必ずしもこの原理に沿うものではありませんが、「絶縁体の近傍」という研究指針は、今後も強力な高温超伝導物質探索の指標となると期待されます。

<報道担当・問い合わせ先>

(問い合わせ先)

独立行政法人理化学研究所

放射光科学総合研究センター 高田構造科学研究室

主任研究員 高田 昌樹 (たかた まさき)

TEL : 0791-58-2942 FAX : 0791-58-2717

携帯電話 : 090-9626-9722

e-mail : [takatama@spring8.or.jp](mailto:takatama@spring8.or.jp)

播磨研究推進部 企画課

TEL : 0791-58-0900 FAX : 0791-58-0800

株式会社イデアルスター

主任研究員 高林 康裕 (たかばやし やすひろ)

TEL : 022-303-7336 FAX : 022-303-7339

e-mail : [yasu.takabayashi@idealstar-net.com](mailto:yasu.takabayashi@idealstar-net.com)

国立大学法人東北大学

金属材料研究所 低温電子物性学研究部門

教授 岩佐 義宏 (いわさ よしひろ)

TEL : 022-215-2030 FAX : 022-215-2031

携帯電話 : 090-9740-3925

e-mail : [iwasa@imr.tohoku.ac.jp](mailto:iwasa@imr.tohoku.ac.jp)

(報道担当)

独立行政法人理化学研究所 広報室 報道担当

TEL : 048-467-9272 FAX : 048-462-4715

財団法人高輝度光科学研究センター 広報室

TEL : 0791-58-2785 FAX : 0791-58-2786

国立大学法人東北大学 総務部 広報課 広報係

TEL : 022-217-4977 FAX : 022-217-4818

## <補足説明>

### ※1 国際共同研究チーム

独立行政法人理化学研究所、国立大学法人東北大学、財団法人高輝度光科学研究センター、独立行政法人産業技術総合研究所、英国ダーラム大学、英国リバプール大学、スロベニア ジョセフ・ステファン研究所、スロベニア リュブリャナ大学。

### ※2 超伝導臨界温度

超伝導状態とは、ある温度以下で電気抵抗がゼロになり、電気が永遠に流れ続ける状態。電気抵抗がゼロになる温度を臨界温度  $T_c$  と呼ぶ。超伝導になった状態では、電子同士の間には強い引力が働き、電子は対になった状態で結晶中を動き回る。

### ※3 フラーレン

ほとんど炭素の、閉じたかご状の分子。 $C_{60}$  はサッカーボールの形をしているため特に有名で、さまざまな機能性材料に応用されている。最近では、有機太陽電池が有名。1996年の  $C_{60}$  の発見に対して、米・英国の科学者にノーベル化学賞が与えられた。

### ※4 モット絶縁体

電子が、固体の構成原子や構成分子の上で止まってしまっていて動くことができなくなり、電気を流すことができない絶縁体のこと。通常の絶縁体はバンド絶縁体と呼ばれ、電子がないので電気が流れないが、モット絶縁体には電子があるのに電気が流れない。そのため、2種類の絶縁体を区別するため、電子があるのに電気が流れない絶縁体を、最初に注目した理論物理学者の名前をとってモット絶縁体と呼ぶ。この絶縁体は多くの場合、磁性を持ち低温で反強磁性状態になる。

### ※5 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、その管理運営は高輝度光科学研究センターが行っている。SPring-8 の名前は **Super Photon ring-8GeV** に由来。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波のこと。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。

### ※6 キロバール

バール (bar) は圧力の単位で、約 1 気圧 (常圧)。従って、キロバール(kbar)とは 1,000 気圧なので、高圧の単位として用いられ、例えば地殻の下のマンツルの圧力は約 30~50kbar である。

## ※7 従来型の超伝導機構のモデル

超伝導になるには、電子間に強い引力が働く必要がある。電子は電荷を持っているため、通常、同じ電荷を有している電子同士には反発力が働いている。しかし、原子や分子の振動を介して電子間に引力的な相互作用が働く場合があり、これが電子の反発を上回った場合に、電子がいっせいにクーパー対と呼ばれる対を作って超伝導になる。これが、BCS理論と呼ばれる従来型の超伝導のモデルにあたる。

## ※8 反強磁性

隣り合うスピンのそれぞれ反対方向を向いて整列し、全体として磁気モーメントを持たない物質の磁性をいう。

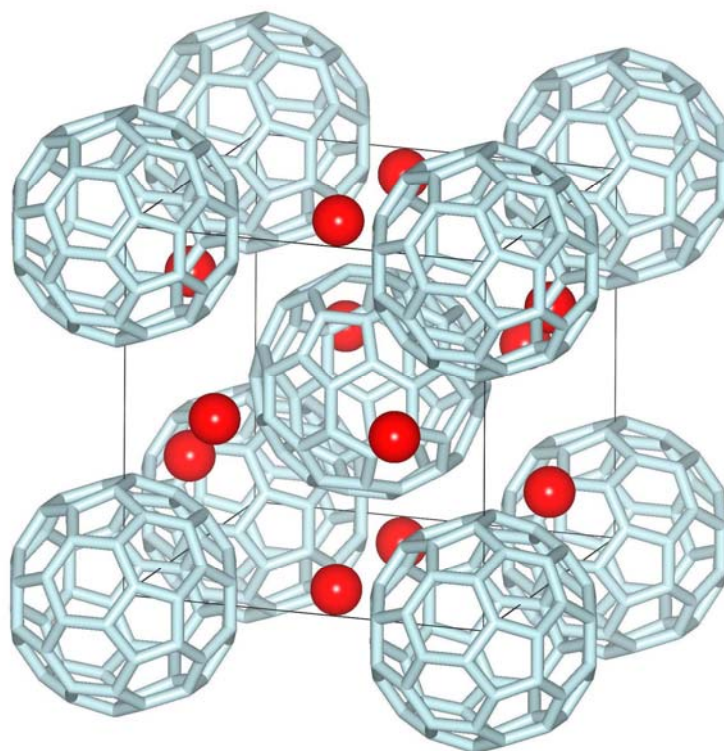


図1 新しいフラーレン化合物  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  の構造

白いサッカーボール状のものがフラーレン分子。赤い丸はセシウム原子を示す。フラーレン分子の最近接距離は、約1ナノメートル（10億分の1メートル）。この結晶構造と、その圧力、温度による変化は、SPring-8（BL10XU）で決定した。

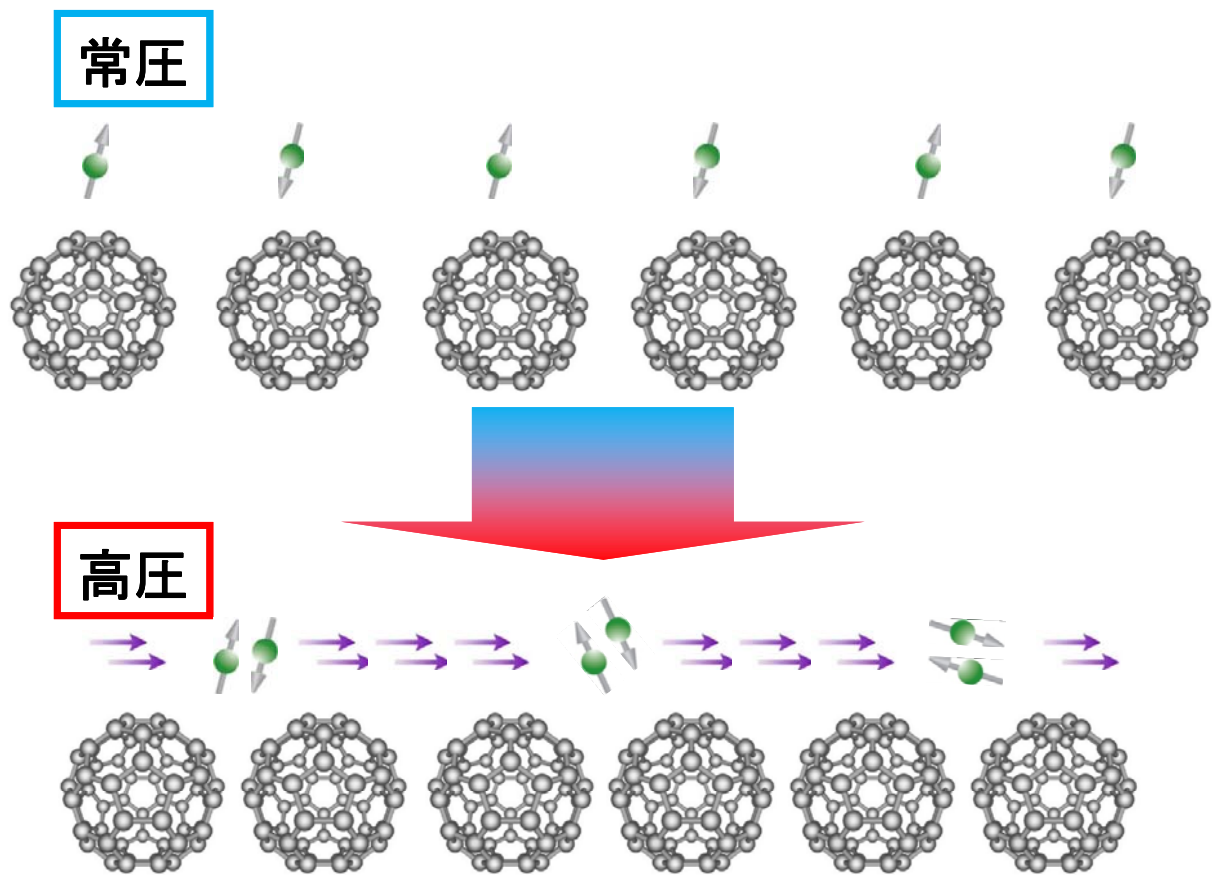


図2 今回の実験で明らかにした  $Cs_3C_{60}$  の電子状態の圧力変化

常圧では、隣り合う  $C_{60}$  の分子間距離が比較的離れているため、電子が分子間を移動できず、分子上に止まっている。この状態はモット絶縁体と呼ばれる。そのときスピンは隣同士で反平行になるように固定されている（反強磁性と呼ばれる）。圧力を加えると  $C_{60}$  の分子間の距離が近くなり、電子が飛び移れるようになる。それと同時に電子間に強い引力が働きクーパ対を作り超伝導に転移する。