

グラファイト層間化合物の陽電子消滅法による研究

東京学芸大学教育学部物理教室

村上英興

陽電子消滅法は物性研究における有用な研究方法であり多大な成果をあげつつある。すでに解説書が数多くだされている(P. Hautojärvi, "Positrons in Solids", Springer-Verlag, Berlin 1979.等)のでここではおもだった方法についてのべる。そのひとつは陽電子寿命測定法で電子密度に関するデータが得られる。他には陽電子消滅のさい放出される一対の γ 線のなす角度を測定する角相関測定法と γ 線のエネルギー(Doppler拡がり)を測定する方法とがある。これらの結果からは電子の運動量についての知見が得られる。陽電子消滅法では極低温・高磁場・結晶の高完全度などのきびしい条件が必要ではない。また陽電子はイオン殻からの反発により主として格子間の電子と消滅するがこのさい電子の占有状態をそのまま pick up する。このことで陽電子消滅法による研究は純金属・合金の Fermi 面研究で成功をおさめ、現在では半導体化合物, 高温超電導物質, 高分子化合物などにも適用されている。

陽電子消滅法のもう一つの特徴は、原子空孔型格子欠陥研究に有効であるということである。これは陽電子がイオン殻の欠けた空孔型格子欠陥に容易にかつ強く捕獲されることによる。空孔型欠陥内では電子密度は低く電子波動関数は平面波的になるため陽電子寿命は長くなりまた Doppler スペクトルと角相関スペクトルは鋭くなる。これらの結果を解析して空孔型欠陥の種類や濃度を知ることができる。格子間型格子欠陥は陽電子を格子間から押し退けるため Doppler スペクトルと角相関スペクトルを幅広にするが、その濃度が低ければ陽電子は他の完全格子間で消滅するからこのような影響は現れにくい。格子間に高濃度欠陥が導入されればスペクトルが幅広になることが期待できる。

我々は陽電子が格子間に分布しやすくまた格子欠陥に容易に捕捉されそこで消滅することに着目してアルカリ金属-グラファイト層間化合物の伝導電子の特徴とそれに含まれる格子欠陥の性質を調べるためにこの研究を始めた。本報告ではカリウム-グラファイト層間化合物とその水素吸蔵化合物についての結果を述べる。

陽電子の線源は $1.5\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に $5 - 10\ \mu\text{Ci}$ の $^{22}\text{NaCl}$ をはさんでつくった。これをホストグラファイトの中間に挟み通常のtwo bulb法

で合成を行って陽電子消滅 Doppler 拡がり と陽電子寿命を測定した。

母材として使用した HOPG における陽電子寿命スペクトルを KC_8 と比較して Fig.1 に示した。陽電子の一部は格子中を拡散中に電子と対消滅し他の一部は格子欠陥に捕捉されてそこで消滅するという two state trapping model から寿命スペクトルは

$$I(t) = I_1 \exp(-\Gamma * t) + I_2 \exp(-\lambda * t), \dots \dots (1)$$

$$\mu C = I_2 * (\Gamma - \lambda), \dots \dots \dots (2)$$

$$\tau_b = (\Gamma + \mu C)^{-1}, \tau_2 = \lambda^{-1}, \dots \dots \dots (3)$$

のように表せる。ここで τ_b と τ_2 は格子中と欠陥中での陽電子寿命である。また μC は濃度 C の格子欠陥の陽電子捕獲レートである。 Γ と λ および I_2 はスペクトルから直接求められる量であるから τ_b から格子中の電子密度を, μC から格子欠陥の濃度をまた τ_2 から格子欠陥の種類を考察することができる。HOPG では τ_b と τ_2 はほぼ 210ps と 400ps であった。この τ_2 は陽電子が open volume defect で消滅しているさいの寿命に等しく, 我々の使用した試料にはこの種の欠陥が含まれていることがわかる。

KC_8 においては $\tau_b \approx 350ps$ で $\tau_b(\text{Graphite}) = 210ps < \tau_b(KC_8) < \tau_b(K\text{-metal}) = 397ps$ となった。すなわち KC_8 で陽電子の見る電子密度はグラファイトとカリウム金属のそのの間である。陽電子がどの電子を主として見ているかは KC_{24} に水素分子を物理吸蔵させた際に Fig.2 に示すように Doppler

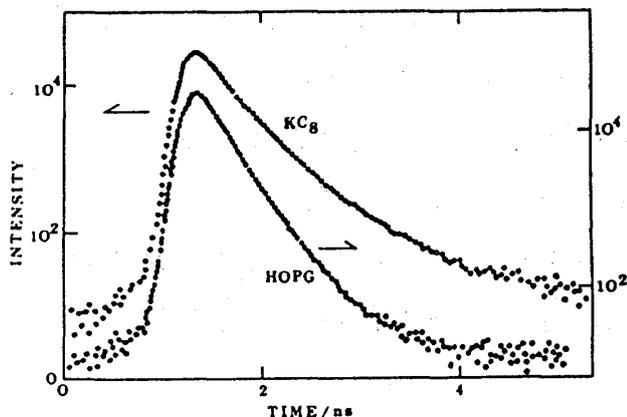


Fig.1 Lifetime spectra for HOPG and KC_8 .

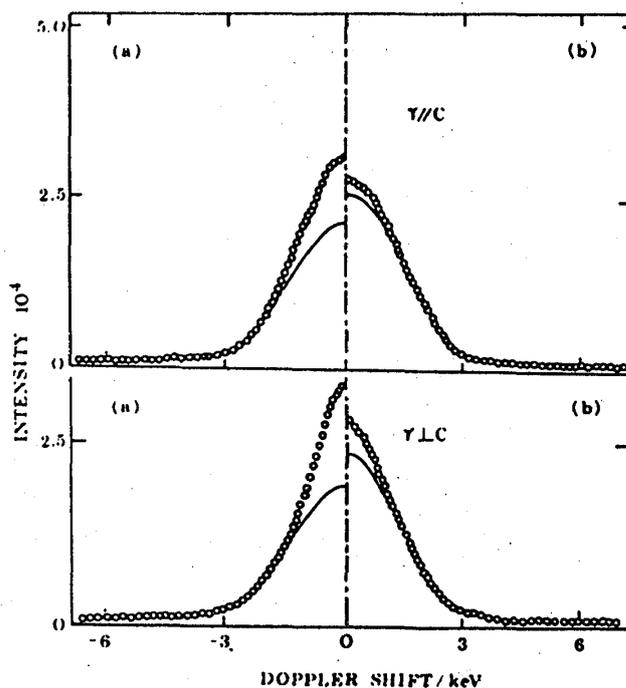


Fig.2 Doppler spectra for KC_{24} before (left pannels) and after (right pannels) hydrogen absorption.

拡がりスペクトルが幅広になることからわかる。幅が拡がることは水素がカリウムイオンの間に吸蔵されて格子間を埋め, このため陽電子は格子間から押し退けられてイオン殻電子との消滅確率が増すことによるのであるから陽電子はカリウムイオン間に分布する確率が高くそこでの電子を主として見ていることが結論できる。KC₈でのDoppler 拡がり測定の結果を Fig.3 に示す。γ線のエネルギー

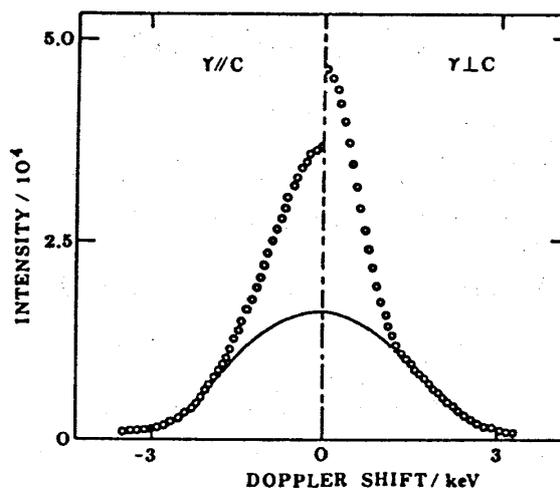


Fig.3 Doppler spectra for KC₈.

測定方向を basal plane に平行にとった場合のエネルギー拡がり(γ⊥c)は c-軸に平行にとった拡がり(γ//c)より小さい。このことは電子の運動量の拡がり basal plane 内の方が c-軸方向に比べて小さく, 面内で自由電子的であることを示している。陽電子はカリウムイオン間で消滅する確率がかなりあること, 寿命が $\tau_0(\text{Graphite}) < \tau_0(\text{KC}_8) < \tau_0(\text{K-metal})$ であること, また Doppler 拡がりスペクトルが basal plane に平行な場合に幅が狭いことは interlayer band electron (Koma et al., Phys.Rev., B34(1986)2434.) がカリウムイオン間に存在することを示している。

KC₈の格子欠陥内での陽電子寿命 τ_2 は440psとも定められた。この値はグラファイト中の open volume defect での寿命よりさらに長くまた τ_0 (K-metal) よりも長い。intercalation により open volume defect がさらにその間隔を増したかその表面の電子状態がグラファイトとは変わったかして陽電子寿命がのびたと解釈できる。あるいはカリウムイオン空孔での寿命が 440ps とも考えることができる。温度を変えて空孔濃度Cを変化させ μC の温度依存性を見ればいずれかはっきりする。

KC₈に水素を化学吸蔵させ stage 1 から stage 2 に構造変化を起こさせると Fig.4 に示すように寿命が変化した。格子欠陥内陽電子寿命が吸蔵直後から変化しないことは構造変化にともなって新しく導入された欠陥の種類が変わらないことを示し, 欠陥で消える陽電子の割合 I_2 が次第に増すことからこの格子欠陥の濃度が増していくことがわかる。この格子欠陥は Daumas-Herold のしめした domain wall と考えるのがその濃度の高さから考えて妥当である。

研究会報告

寿命の 400ps は domain wall が
 グラファイトの open volume
 defectと同じ性質を持っているこ
 とを示しここではグラファイト層
 がむき出しになっていることをう
 かがわせる。欠陥成分 I_2 の検討
 から domain のサイズを知ること
 が可能であろう。

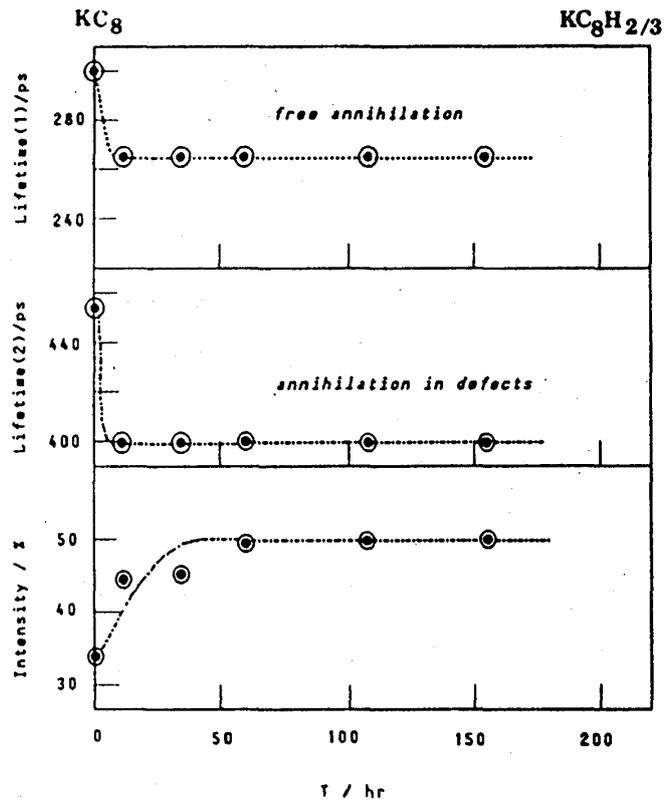


Fig.5 Change in lifetime, τ_b (top) and τ_z (center), and I_2 (bottom).

この報告は 東京学芸大学教育学部 金沢育三・東京工大理学部 榎 敏明・
 熊本大理学部 佐野瑞香・分子研 井口洋夫 との協力研究の結果で一部は
 Synth. Metals, 32(1989)135.

に|発表した。