

内部に侵入できないことを示しており、そのため試料中の磁場が不均一になり、吸収線幅が増大したと考えられる。一方磁場中冷却では、とくに変化はなく、ボルテックスは一様に試料を貫いている。温度が3.3 K以上になると、ゼロ磁場冷却における吸収強度は回復しており、ボルテックスが動けるようになったことを示しており、明らかに3.3 Kでボルテックスの状態に変化がおこったと考えられる。これは、核磁気緩和率 T_1^{-1} のピークが現れる3.2 Kとよく一致している。

そこでボルテックスメルティングというモデルを考えるが、これは超伝導が二次元性をもつと、超伝導フィルムに垂直に侵入したボルテックスは、超伝導転移温度よりも充分低温の、ある温度でメルティングを起こすというものであり、理論的に示されている。 $(BEDT-TTF)_2Cu(NCS)_2$ における理論計算値は、 $T_M = 2.7$ Kであり、核磁気緩和率 T_1^{-1} (ボルテックスの動特性的局面) での外部磁場11.7 kOeにおけるピークの温度、3.2 Kと、外部磁場10 kOeにおけるパルスフーリエ変換法による吸収線幅、及び吸収強度 (ボルテックスの静特性的局面) の減少温度、3.3 Kとよく一致している。核磁気緩和率 T_1^{-1} 測定で観測された緩和の異常の増大は、ボルテックスダイナミックスによるものであると考え、非常にリーズナブルである。

3. 有機超伝導体 $\beta - (BEDT-TTF)_2I_3$ におけるアニール効果 — 1H -NMR 吸収線の解析 —

鈴木久美

(1) 実験の背景

$\beta - (BEDT-TTF)_2I_3$ は、圧力に依存した2つの超伝導相 (常圧で $T_c = 1.5$ KのLow- T_c State、0.5 Kbar以上の加圧下で $T_c = 7.5$ KのHigh- T_c State) をもつことが知られている。図1に、この物質の超伝導転移温度 T_c の圧力依存性を示す¹⁾。常圧Low- T_c stateに圧力を加えると、 $P \sim 0.5$ Kbarで T_c は不連続に7.5 Kまで上昇していることがわかる。さらに、加圧下High- T_c stateでの測定を行った後、圧力を解放し常圧にもどして測定したところ、試料の一部にHigh- T_c stateが残っていることが確認された。それを図1の●で示す。●は、加圧下の T_c とつながりそう

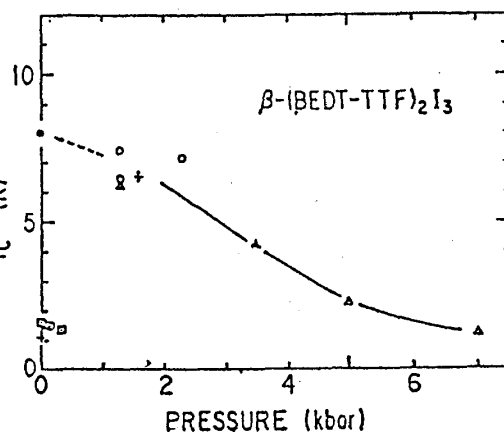


図1 T_c の圧力依存性

にみえることから、高い T_c はより低圧側で実現されることが期待される。また、この

物質は、常圧下Low-Tc stateにおいて、175 K以下で不整合超格子が現れることが知られている²⁾³⁾。さらに、High-Tc state が実現する圧力下では、この超格子が消失することが見いだされた。⁴⁾これに伴って、これら2つの超伝導相には、BEDT-TTF分子内のエチレン基の配向の仕方にも違いがある。エチレン基は、A、Bという2つの配置を取り得る。それを図2に示した。BEDT-TTF分子は、カラム内でたがい違いに積み重なっており(図2-1)⁵⁾、内側のエチレン基はいわば固定され動けない状態になっているのに対し、外側のエチレン基はそのとりかたにA、Bという2つの自由度を持つ(図2-2)⁶⁾。BEDT-TTF分子に対しエチレン基の炭素の軸は少しねじれた位置についているのだが、内側のエチレン基をC-siteとすると、C-siteと同じ向きにねじれているものをA-site、違う向きにねじれているものをB-siteと定義している。図2-2の分子面に垂直方向から見たエチレン基の炭素の軸のねじれを図2-3に示した。Low Tc StateではAとBが1対1に、加圧下 High-Tc StateではAのみに配向している。これは、以前の¹H-NMR吸収線測定によって⁷⁾確認された他、X線の構造解析からも⁵⁾確かめられている⁸⁾⁹⁾。

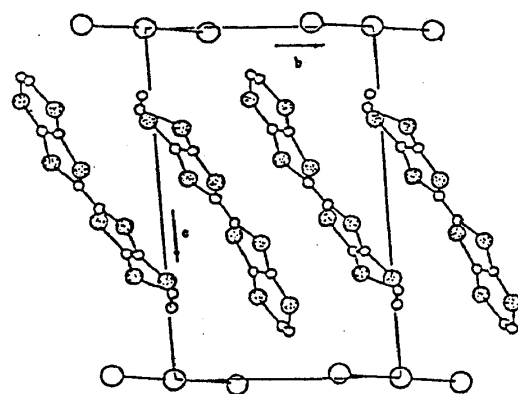


図2-1
 $\beta - (\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$
の結晶構造

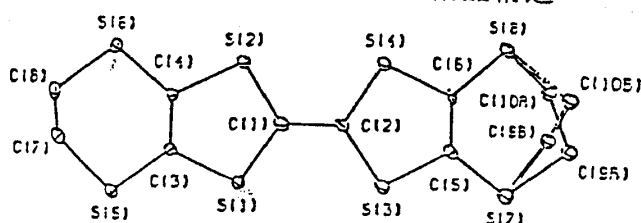


図2-2
BEDT-TTF分子のエチレン

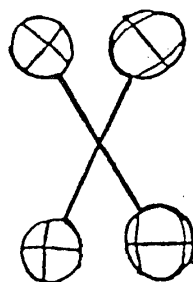


図2-3
A-siteと
B-site

最近、この物質に常圧で100~110 Kのアニール処理を施すと、Low-Tc Stateから新たに2つの超伝導相(2 K超伝導相、7.5 K超伝導相)が生成されることが見いだされた。さらに、反磁性帯磁率測定によれば、少なくとも104.5 K付近で200時間以上のアニールをすると、試料のかなりの部分が8 K超伝導相になるということがわかった¹⁰⁾。常圧であっても7.5 K高温超伝導 が実現されることには、アニール中のどのような構造変化が関与しているのだろうか。

本研究では、7~8 K高温超伝導の機構を探るべく、4.5 K barにおける加圧下におけるHigh Tc State のエチレン基の構造と、アニールによって生じた加圧下における8 K超伝導相のエチレン基の構造を調べる目的で、¹H-NMR吸収線測定を行った。

(2) 実験

エチレン基の2つのプロトンのペア同士は、その距離が他のプロトン間距離に比べ非常に近く ($1.7883 \text{ \AA}$)、スピンスピン相互作用の効果は、ゼーマン準位に対して摂動として寄与することになる。そのため、共鳴周波数に分裂が起こり、共鳴吸収線に構造を持つようになる。共鳴角周波数の分裂の幅は、スピンスピン間距離 r と、外部磁場とスピンスピン間ベクトルとのなす角度 θ にのみ依存する値である。BEDT-TTF分子内のエチレン基がA, Bという配向の違いをもてば、この θ も違う値となる。すなわち共鳴吸収線形の違いにより、エチレン基の配向を解析することができる。

共鳴吸収線形は、パルスNMR法の時間領域にあるFID信号をフーリエ変換し、周波数領域の共鳴信号にすることで得た。試料は、 5.40 mg の単結晶を用い、振動磁場を与えて、誘導電圧をピックアップするコイルを巻いた。共鳴周波数は $\omega = 51.5 \text{ MHz}$ で、 1.2 T の外部磁場を用いた。外部磁場は、試料の a 軸方向に垂直になるようにかけ、 b' C $\cdot$ 面に対して 180° 回転させた。

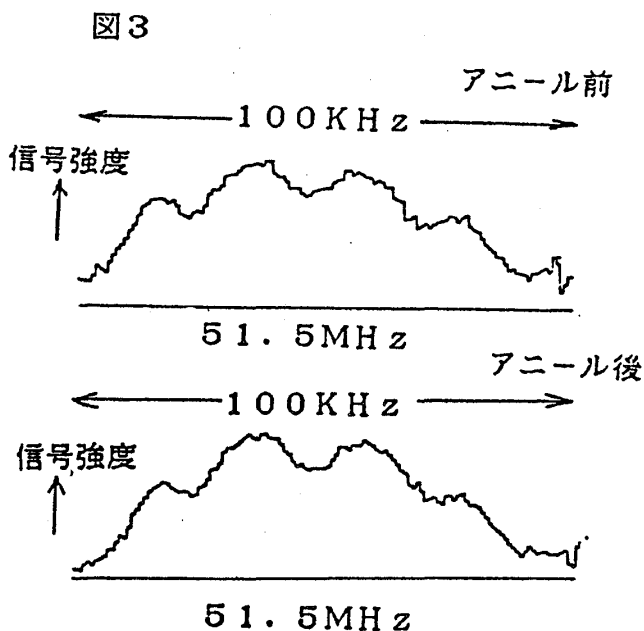
エチレンのアニール効果の測定は次のように行った。アニール条件は、 104.5 K で 260 時間であった。共鳴吸収線測定は、液体窒素温度 (77 K) で行った。まず、エチレン基の配向が、AとBが1対1であるか、Aのみであるか、がはっきりと区別できる、外部磁場と ab' 面とのなす角度を探した。そして、その角度におけるアニール前後の吸収線形から、エチレンの配向を解析した。

加圧下でのエチレンの配向の測定は、次のように行った。試料、サンプルコイル、振動磁場のパルス幅などの測定条件は、上のアニール効果の測定時のものを再現させた。まず、圧力セル中の試料に 4.5 Kbar の圧力を加えた。その後、液体窒素温度に冷却し、上と同じ角度における吸収線形を測定した。そして、加圧下High-Tc stateでの吸収線形を、アニール前のLow-Tc stateでの吸収線形と比較することにより、エチレンの配向を解析した。

(3) 結果と考察

《エチレン基のアニール効果》

図3に、外部磁場を試料の結晶軸 b' に平行な方向から回転させていったときにおける、 175° での共鳴吸収線形を示す。上がアニール前、下がアニール後のものである。もし、アニールによってエチレン基がAのみに配向したとすれば、B-siteからの寄与がすべてA-siteからの寄与に加算されることになる。つまり、アニール後の吸収線形はアニール前に比べ、外側のピークが下がり内側が上がると期待された。しかし、吸収線形をみる限りでは、アニール処理によっては、エチレン基の配向には何の構造変化もおこらないことがわかった。つまり、Low Tc stateからアニールによって7.5 K超伝導相が成長することには、エチレン基の配向は関与していないことになる。



《エチレン基の圧力効果》

4.5 K barの加圧下 High Tc state においては、エチレン基は確かにAのみに配向することが共鳴吸収線形よりわかった。これらの結果よりつぎのことが結論づけられる。これまで、アニールによって得られる7.5 K超伝導相は、加圧下High-Tc state とおなじものであると考えられていたが、エチレン基の配向に関する限り、この2つの超伝導相は同一ではないと言える。アニール後の8 K超伝導相は、エチレン基がAのみに揃うことなしに実現している。Tcが1.5 Kから7.5 Kに引き上げる機構としては、エチレン基の配向以外の原因を考えなければならないことになった。

参考文献

- 1) K. Murata, M. Tokumoto, H. Anzai, H. Bando, G. Saito, K. Kajimura and T. Isiguro; J. Phys. Soc. Jpn., 54(1985)
- 2) Y. Nogami, S. Kagoshima, T. Sugano and G. Saito; Synth. Met., 16(1986)367
- 3) S. Ravy, R. Moret, J. P. Pouget and R. Comes; Synth. Met., 19(1987)237
- 4) A. J. Schultz, M. A. Beno, H. H. Wang and J. M. Williams; Phys. Rev., B33(1986)7823
- 5) V. F. Kaminskii, T. G. Prokhorva, R. P. Shibaeva and E. B. Yagubskii; JETP Lett., 39(1984)1

984)17

6)W.Lenung,T.J.Emge,A.J.Schultz,M.A.Beno,K.D.Carlson,H.H.Wang,M.A.Firest
J.M.Williams;Solid State Commun.,57(1986)93

7)Y.Maniwa and T.takahashi Private Communication

8)W.Leung,T.J.Emge,M.A.Beno,H.H.Wrang and J.M.Williams;J.Am.Chem.Soc.,106(19
86)338

9)A.J.Schultz,M.A.Beno,H.H.Wang and J.M.Williams;Pys.Rev.B33(1986)7823

10)K.Kazushi,K.Akiba,T.Takahashi and G.Saito;Pys.Rev.B(1990)6700

4. 水素および酸素イオンの電子励起脱離 (運動エネルギー分布の測定)

鈴木 俊之

1. はじめに

固体表面に電子線を照射すると、表面に吸着した分子、原子が電子的励起過程とその後の脱励起過程を経て脱離する現象〔電子励起脱離 (ESD:Electron-Stimulated Desorption)〕が観察される。電子励起脱離は様々な吸着物-下地の系において研究され、その脱離機構は徐々に解明されつつあり、同時に新しい表面分析手段としてその利用が研究されている¹⁻⁴⁾。本研究はタングステン結晶表面上の水素、酸素を対象としてこの系の電子励起脱離の機構を解明し、特に固体表面上に存在する水素の分析手段として確立しようというものである。

金属表面上より脱離したイオンの運動エネルギー分布に関する研究結果の報告はまだ少なく、これからの研究課題として注目されている。特に照射電子エネルギーが低いときの脱離粒子の運動エネルギー分布の測定は、現在までに提案されている脱離モデルの確認や脱離に関与する電子軌道の解明などに有効と考えられている。本研究では残留ガスが吸着したタングステンならびにタンタル板から脱離する、水素および酸素イオンの運動エネルギー分布を測定した。

2. 実験装置

試料にはタングステン単結晶(100)および試験的に多結晶タンタル板を用いた。ESDにより脱離するイオンは下地の表面清浄度に大きな影響をうけると思われる。そのため表面清浄化が大きな課題となる。清浄表面を作るには試料を2500 K 以上