

物性研だより

第42巻
第5号

2003年1月

- 1 物性研に着任して 廣田和馬
3 第1回物性研短期研究会 菅野 晓
目 5 超高圧で超伝導が誘起される有機化合物 β' -(BEDT-TTF)₂Cl₂ 上床美也
次 谷口弘三

物性研究所短期研究会報告

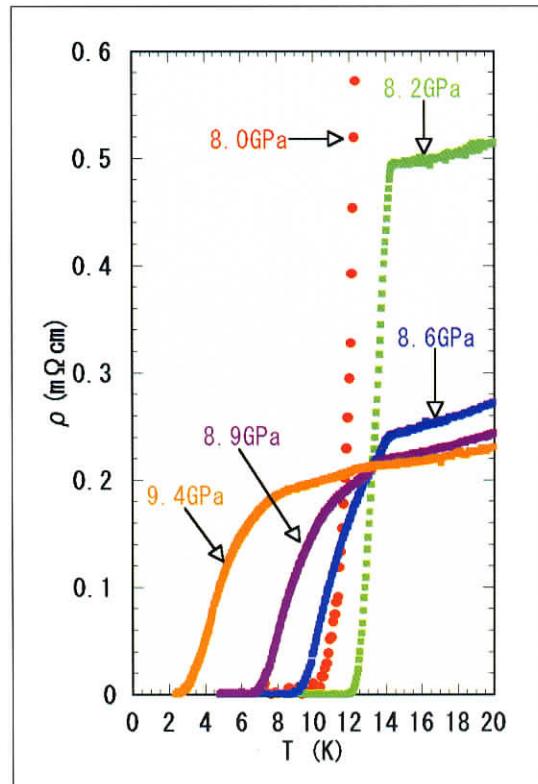
- 11 ○分子性導体の物質探索と新機能開拓
66 ○「高輝度極紫外・軟X線放射光」による物性21世紀
102 物性研究所談話会

物性研ニュース

- 105 ○アンダーソン教授来所
106 ○退官記念講演会
107 ○人事異動
108 ○東京大学物性研究所の教官公募の通知
110 ○テクニカル・レポート 新刊リスト

編集後記

β' -(BEDT-TTF)₂Cl₂ の各圧力下
での電気抵抗の温度依存性（低温部）



東京大学物性研究所

ISSN 0385-9843

物性研に着任して

附属中性子散乱研究施設 廣田 和馬

2002年10月1日付けで、東北大学大学院理学研究科より物性研究所附属中性子散乱研究施設に着任しました。中性子散乱研究施設の建物は茨城県東海村の日本原子力研究所にほど近いところに位置し、共同利用者のための宿泊施設と施設職員のためのオフィススペースを兼ねています。本務は東海村ですが、住まいは柏の葉になりましたので、物性研究所本部にも努めて頻繁に顔を出そうと思っています。よろしくお願ひいたします。

私は1988年に大学院生として物性研究所に来ました。前年の大学院説明会には中性子回折部門のお話を伺うつもりで参加したのですが、先生方は東海にいて誰もいらっしゃらず、途方にくれていたところを石川征靖先生に捕まりました。良質な多結晶試料の育成とバルク測定が物性研究にいかに重要かを熱心に語られ、その情熱に打ちのめされて石川研究室に決めました。大学院に入るとすぐ高温超伝導体の研究を勧められましたが、「人の行く裏に道あり花の山」などと言って（生意気にも）断り、二次元三角格子反強磁性体のフラストレーションを研究テーマに選びました。それでも、投げ出されもせず、熱心に指導していただきました。博士課程に入って再び中性子散乱に興味をもつようになり、石川先生に相談すると「外国にポスドクにいくのでなければ学位は出さない。中性子散乱ならBrookhaven 国立研究所のGen Shirane のところじゃないと駄目だ。」と決められてしまいました。なるほどそういうものなのか、と（生意気だけど単純なので）すぐに納得したのですが、伝手もなく途方にくれていました。学位取得まであと1年という頃、山田安定先生の退官記念パーティーで、後任として赴任されてきたばかりの藤井保彦先生にお会いしました。初対面だったのですが、Brookhaven のShirane先生のポスドクになりたい、という話をもちだしたところ、「ちょうど来週、日本にみえるから面接してもらおう」と言ってくださいました。それがきっかけとなって、93年に学位取得をした直後、Brookhaven国立研究所でポスドクとして中性子散乱と放射光X線回折の研究（というよりは訓練）を始めることができました。

物性研のよい点のひとつは、大学院生と所員の距離が近くなりうるということです。石川先生と藤井先生以外にも、多くの物性研究所の先生方から恩恵を受けています。当時、石川研究室と隣り合わせだった家泰弘先生には、研究室セミナーに参加させていただいた上に、最後は追い出しコンパにまで呼んでいただきました。超強磁場施設では一度も実験をしたことはないのですが、当時高値の花だったMacintosh とLaser Writerがあることから入り浸り、博士論文の仕上げの段階では大きな顔をして占有させていただきました。技官の東堂さんには、米国に出発する前に小包を郵便局まで車で運んでもいただきました。ほかにも数えあげればきりがないほどの良い思い出があります。今度は自分が与える側に、と思っているのですが、果たして上手く行くかどうか。

私が中性子散乱をはじめてほぼ10年になります。これは中性子回折部門が附属中性子散乱研究施設に改組されてからとほぼ一致しています。その10年間に日本の中性子散乱研究をとりまく環境は大きく変化しました。一番大きな変化は世界的にみても五指にはいる研究炉JRR-3Mが稼働を開始し、ユーザー数が大幅に増大したことです。中性子散乱研究施設は国内の中性子コミュニティーの中心と

して、JRR-3Mを用いた共同利用研究体制を構築し支えてきました。中性子散乱という研究手段の性格上、広い研究分野にまたがる強固なコミュニティーが存在しない限り研究そのものが成り立ちません。中性子散乱研究施設はその点を重視して、相当な自己犠牲のもとでコミュニティーの構築と維持に力を注いで来たように思えます。その努力は単にJRR-3Mでの活発な共同利用だけでなく、昨年発足した中性子科学会や、現在建設が進行している新しいパルス中性子計画にも大きく貢献しています。しかし、日本の中性子散乱研究が、真の意味で世界の研究の拠点となるためには、単に広いユーザー層をもっているだけでは駄目で、他にはない特色をもった研究設備と、それから生み出される独創的な研究成果が必要です。個々の研究者の努力はもちろん重要ですが、そのためのシステム作りをしない限り、多くの努力が無駄に終わってしまうことになりかねません。中性子散乱研究施設には、単に共同利用研究体制のホストとしての役割だけでなく、特色のある実験装置の開発と独創的な研究を行うことが求められています。この10年間の成功は成功として、一旦その研究モデルから離れ、もう一度新しいシステムを構築する時期に来ています。特色や独創といったことを書くのは簡単ですが、実現するのはもちろん容易ではありません。物性研の研究者としての学問的成果を維持しながら、歩留りの悪い研究と開発に敢えて足を踏み入れる必要があります。今までは、外側から中性子散乱研究施設を眺めて勝手なことを言っていたら良かったのですが、これからは自分の責任においてそれを実行しなくてはなりません。大変ではありますが、変革の中に身を置くのは幸せなことだと思っています。

独創的な研究成果を、といったときに、附属中性子散乱研究施設がもつ、世界の他の中性子散乱グループにない利点を利用しない手はありません。もちろんそれは物性研の「中の」施設であるということです。六本木から柏に移転して幾分近くなったとは言え、柏から東海へは100kmの距離があります。加えて中性子散乱と言うと「大きな結晶を用意しろ」のイメージがありますから、なかなか身近なものと考えてもらえないようです。結晶の体積に関しては、小さな結晶を10~100個程度、高い精度でしかも短時間で配列するための装置と手法の開発に取り組み始めたところです。私自身も研究の種を発掘すべく研究所内を徘徊するつもりですが、これは中性子で測ったらどうかと思うような物質があればどんどん声をかけてください。全て成功するとはとても保証できませんが、討ち死に覚悟で実験にのぞむ準備はできています。私自身は、低次元磁性体から始まって、電荷・ спин・ 軌道自由度をもつマンガン酸化物や f 電子系物質の中性子・ X線散乱、高温超伝導体、最近はリラクサー強誘電体と色々な系に手を出してきました。固体物理の広い分野にわたって様々な興味深い現象に触れられたこと自体は良かったですし、「それなり」の成果は残せたと思います。ただ、自分自身の核となる研究対象は何なのかを考えると、これだというものが思い当たりません。施設として広がりと高さを目指すと同様に、自分自身の研究に対しては広がりだけでなく深さを求めなくてはなりません。Shirane 先生のよく言われる「研究のforest」が自分に作れるかどうか。物性研のような恵まれた環境で駄目ならば言い訳ができません。研究を楽しみながら、研究にのめり込んでいきたいと思っています。

第1回物性研短期研究会

東京大学物性研究所 名誉教授 菅野 晓

物性研創立後はじめて開かれた短期研究会が、化学と物理の境界領域に関するものであったことをご存知の方は少ないとと思う。題目は「配位結合に関する諸問題」で、世話人は阪大化学の樋田龍太郎先生と東大物理の小谷正雄先生だった。私はこの分野の研究者としてデビューしたばかりだったので、その内容は覚えていたが、いつどこで研究会が開かれたかについての記憶は定かではなかった。しかし、今秋駒場キャンパスで開かれた第52回錯体化学討論会に招かれて、この研究会のことをお話ししたところ、早速阪大化学の海崎先生が研究会の報告（小谷正雄、樋田龍太郎共編：配位結合、東京化学同人）のコピーを送ってくださった。小谷先生による序文には、この研究会が物性研設立後最初の研究会であることが書かれている。序文の日付は1961年10月10日になっているが、名大化学の山寺先生が書かれた“安定度”に関する報告の追記に、報告は2年以上前に書いたとあるので、研究会は1959年かそれより前に開かれたものと推定される（1959年5月と判明）。物性研の設立は1957年であり、研究会は駒場の理工研で開かれたのではないかと推察している。物性研には昔の研究会の記録は残っていない。

日本では、錯体化学の創始者であるA. Wernerの研究を柴田雄次が導入してから、この分野の研究が盛んであった。第1回物性研短期研究会には日本における錯体化学の第一線研究者が綺羅星のように顔をならべていた。それに何人かの小谷グループのメンバーが加わったというのが出席者全体の顔ぶれであった。話をされた斎藤喜彦、菅原忠、大塚泰一郎の諸先生は、後に物性研で活躍された方々である。研究会で取り上げられた金属錯体は単核および多核遷移金属錯塩の他に、東工大物理の大旗淳による π 電子系を配位子とする銅錯体（CuTTPCl₄）の話なども含まれていた。議論された物性は構造、安定性、磁気的性質、光学的性質などにわたった。研究会が開かれた時期は、中心金属のd軌道を主成分とする分子軌道に多電子を配置し、電子間相互作用をきちんと考慮して導かれる多重項の理論、配位子場理論、が多く分光学的性質をうまく説明できることがはっきりしてきた時期であった。金属錯塩にはその色によってプラセオ塩（緑）とかビオレオ塩（紫）などの名前がつけられ、これらの塩が構造異性体であることを示したWernerの仕事が錯体化学の出発点であったことからも分かるように、錯体化学では“色と構造”が中心的な問題の一つであったことに間違はない。

一方物性物理の分野では、その後、遷移金属フツ化物、酸化物結晶などの分光学的研究が進み、周期性をもつ結晶でも、対応する金属錯体と似たスペクトルが観測されることが分かってきた。このことについて、光遷移に関与する電子が局在しているからだとして、錯体化学者も物性物理学者も特別な驚きを示さなかったが、今になって考えると、このあたりに錯体化学と強電子相関物性物理との一つの重要な交差があったと思う。錯体の色は、すでに述べた多重項の分裂を与える異方的な電子間相互作用（その強さはラカ・パラメータB,Cであらわされる）と配位子場の強さに依存し、等方的な電子間相互作用（ラカ・パラメータA）には普通の近似で依らないが、結晶の電気伝導は上下ハーバードバンドの分裂を与えるパラメータU（多重項分裂をゼロとおく近似ではラカ・パラメータAに等しい）に強く依存する。また、配位子と金属間の電荷移動エネルギー△は配位子場の強さを通して錯体

の色に関係すると同時に、結晶では電荷移動型絶縁体・金属転移に関係する。この辺りのことについては藤森淳による詳しい解説がある（田辺行人／監修、新しい配位子場の科学 第3章（講談社 2002年第3刷））。強い電子相関をもつ遷移金属化合物結晶では、電気伝導のほかに、大きな非線形光学応答が観測されるようになり、配位子場理論を基盤とし、それから一步踏み出した理論が種々の非線形光学応答の解析に使われている。

「物性研だより」の編集者から肩のこらない話をとのご要望があったので、この辺りで、研究会後ベル研に移った私の思い出話をしておこう。それは錯体化学と強電子相関物性物理の交差があった頃で、先日東京大学名誉博士の称号を授与されたPhil Andersonとの幸運な交流に関するものである。ベル研滞在1年目はPhilに囲碁の相手をしていただく位であったが、2年目に入りBob Shulmanと配位結合に関する研究をはじめてからは、時々ご自分が考えている物理の話をしてくださるようになった。共有結合の話に強い興味を示し、covalency schoolを自称していつもわれわれを励まし、議論してくださいました。ベル研滞在が終わる頃、高温超伝導に関して議論を巻き起こした“Resonant Valence Bond”に関する理論のプリントをいただいた。クラスターについては”Paulingの中性原理”を満たすために、このような方法がよく使われるが、Philの話は結晶に対するものである。私が物性研を定年退職する頃、Yale大学の生物学科に移ったBobの65歳の誕生日を祝うシンポジウムをアムステルダムで開くが、そこでPhilが「What Bob Shulman doesn't know he did for superconductivity: semi-covalent bonding in oxides」と題する話をするとの知らせを受け取った。

最近の錯体化学が関係する分野で、私の興味を惹いた発展としては、d電子とπ電子系の相互作用が引き起こす分子性導体の金属・絶縁体転移とか、スピンクロスオーバー領域にあるFe混合原子価錯体の研究などをあげることが出来る。分子生物学の分野でも、チトクロム酸化酵素で見られるように、遷移金属イオンを含むたんぱく質のよい結晶が作られるようになって、放射光などを用いた構造解析が進み、その中におけるCuイオンから鉄イオンを中心にもつヘムへの電子伝達が議論ができるようになってきた。このような伝達にもd-π相互作用が重要な役割を果たしているであろう。第1回物性研短期研究会は、21世紀における物性物理学、錯体化学、分子生物学の新しい発展につながる有意義な研究会であった。

以上

超高圧で超伝導が誘起される有機化合物 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂

極限環境物性研究部門 上床 美也
埼玉大学理学部 谷口 弘三

§ 1 はじめに

1980 年、準 1 次元有機化合物(TMTSF)₂PF₆ が P=1.2GPa で T_C=0.9K の超伝導体であることが発見され¹⁾、1984 年、準 2 次元有機化合物(BEDT-TTF)₂ReO₄ が T_C=2K(0.4GPa)の超伝導体であることが報告された²⁾。これらが有機物質における超伝導研究の始まりである。(TMTSF)₂PF₆ は常圧では、T=12K で SDW を伴った M-I 転移を示すが、1.2GPa の圧力を加えこの転移を消失させると、0.9K 以下で超伝導に転移する。また、常圧下では 1984 年、 β -(BEDT-TTF)₂I₃ が T_C=2.0K の超伝導体であることが発見された。さらにこの物質は 0.13GPa の圧力を加えることにより超伝導転移温度は 8K まで上昇する³⁻⁷⁾。これらの化合物はドナー分子((TMTSF)₂、(BEDT-TTF)₂)から、アニオノン(PF₆、I₃)へ、電子が移る電荷移動型の錯体である。BEDT-TTF、TMTSF、DCNQI 等の分子により構成されている有機化合物の中でも、(BEDT-TTF)₂X、(TMTSF)₂X、(DCNQI)₂X 等は電子格子相互作用、電子間相互作用や系の低次元性が絡み合い、超伝導を含めた多様な物性を示すことから広く研究されている。また、有機化合物の圧効果は圧力誘起超伝導の出現と絡んで盛んに研究されているテーマのひとつである。研究室においても、この有機化合物における圧効果を主な研究課題のひとつとして取り組んでいる。最近の研究の中で上記電荷移動型錯体のうち β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ において圧力誘起超伝導が観測されたのでその実験結果について報告する⁸⁾。

BEDT-TTF をドナー分子とした電荷移動錯体は多数存在し、磁性から超伝導まで幅広い物性を示す化合物集団であることがこれまで報告されている。この物質群(BEDT-TTF)₂X は、その結晶構造の違いにより、 κ 型、 β 型、 β' 型、 θ 型等に分類される。 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ は、図 1a で示されるような分子構造を持つ。その結晶構造は BEDT-TTF(S(黄)、C(茶)、H(省略))分子 2 つと ICl₂(I(紫)、Cl(緑))1 つがペアーとなり図 1b に示すような結晶構造を持っている。この分子のペアーは、(BEDT-TTF)₂X 系において特徴的であり、2 つの分子が 1 つの超分子とみなせることから分子の 2 量体

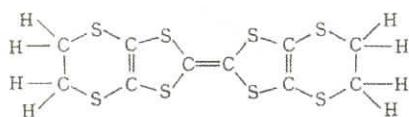


図 1a : BEDT-TTF の分子構造

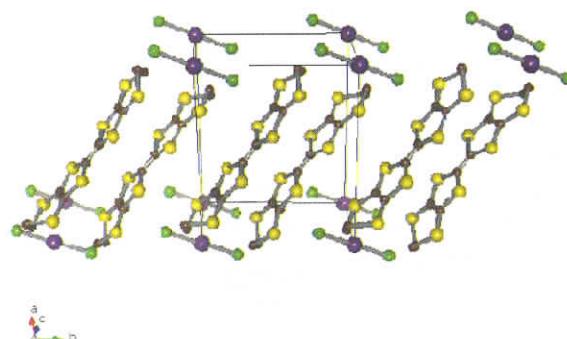


図 1b : β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の結晶構造。

化と呼ばれている。これまでの研究でこの2量体化の強さにより様々な物性が出現することが報告されている。すなわち、2量体内での分子間の重なり積分とそれ以外の重なり積分の大きさの相対比が物性に影響を与えていていると考えられている。例えば、 β -(BEDT-TTF)₂X系化合物は、上述のX=I₃のとき $T_C=2.0\text{K}$ (圧力下 8.1K)³⁻⁷⁾、X=IBr₂⁹⁾のとき $T_C=2.7\text{K}$ および X=AuI₂¹⁰⁾のとき $T_C=4.9\text{K}$ の超伝導を示す。また、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br¹¹⁻¹²⁾は超伝導転移温度 $T_C=11.5\text{K}$ の超伝導体であるが、水素を重水素と置換することにより、若干2量体化が強められ $T_N=15\text{K}$ の反強磁性絶縁体となる。極端な2量体化構造を有するX=ICl₂の β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂¹³⁻¹⁵⁾は常圧では $T_N=22\text{K}$ の反強磁性絶縁体であると報告されている。 β' 型の特徴は、ICl₂分子が図1bに示されているように β 型から結晶構造がわずかにずれた構造を持っている。すなわち、ICl₂イオンがBEDT-TTF分子に対して傾けられ、この傾きが β 型とのBEDT-TTF分子配列の微妙な違いとなって現れていると考えられる。この結果は、バンド計算によても β 型と β' 型での違いが報告されている。したがって、 β' で見られる絶縁体は、結晶構造の違いすなわち、2量体化の強さが関係していると考えられている。この2量体化の強さを圧力を制御できれば超伝導を含む新しい相の制御と、その起源の解明が可能となる。

§2 実験

図2aに実験に用いたキュービックアンビル圧力発生装置の写真を示す。写真中央下に無冷媒式超伝導磁石がセットされている。本装置を用いることにより現在、温度範囲 $2.1\text{K} < T < 300\text{K}$ 、圧力範囲 $0 < P < 10\text{GPa}$ 、磁場範囲 $0 < H < 3.5\text{T}$ での複合環境下での実験が可能となっている。図2bに試料セットの様子を示す。有機の試料は非常に壊れやすく、リード線から試料($0.8 \times 0.2 \times 0.1\text{mm}^3$)へのテンションを極力なくすため、途中で紙と金のリード線($25\mu\text{m}\varphi$)が接着剤で固定されている。試料とリード線はカーボンペーストを用いてコンタクトされおり、測定は、直流4端子法を用いて行った。圧力媒体は、フロリナート混合液(FC-70:FC-77=1:1)を用いた。



図2a：キュービックアンビル圧力発生装置

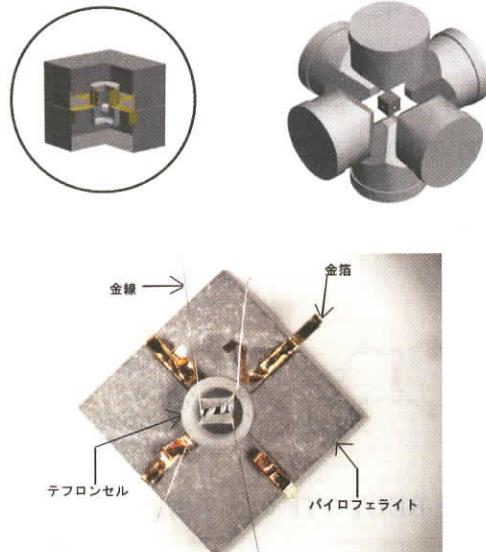


図2b：試料のセッティングの様子

§3 結果と考察

測定された各圧力下での電気抵抗の温度依存性を図 3a に示す。6GPaまでの圧力では常圧で観測されている半導体的振る舞いが観測されている。このときの活性化エネルギーは 1bar で 0.113eV で 3.0GPa では、0.028eV と見積もられ、圧力とともに全温度範囲で電気抵抗は減少している。6.5 ~ 6.75GPa では、高温で金属、低温で半導体的な温度依存性、すなわち圧力誘起の金属一絶縁体転移が観測されている。さらに圧力を加えると、7~7.75GPa では、低温でカスプが観測され超伝導出現を予感させる。8GPa 以上では全温度範囲で金属的温度依存性を示している。のことより、圧力を加えることによりこの物質が金属化したことがわかる。

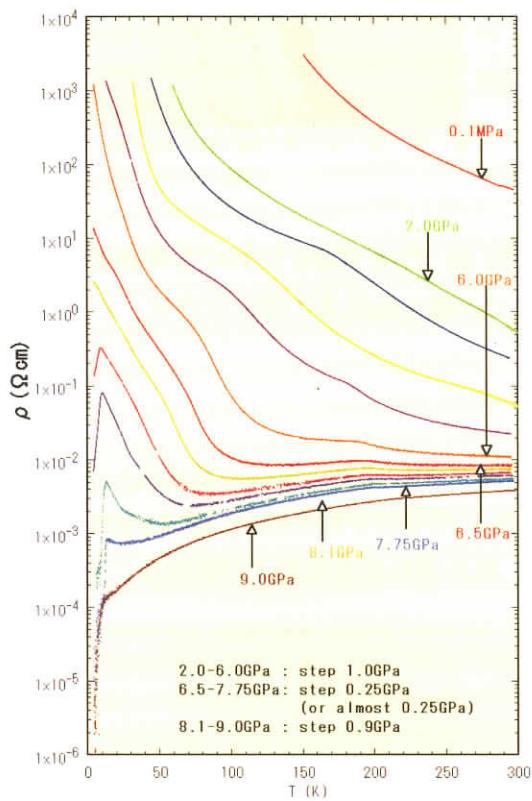


図 3a : 各圧力下での電気抵抗の温度依存性

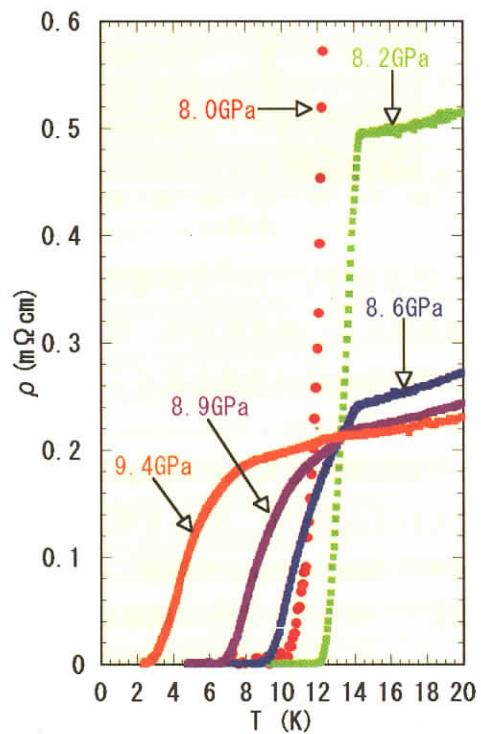


図 3b : 電気抵抗の温度依存性（低温部）

図 3b には低温部の詳細図を示す。電気抵抗は、図 3 に見られるように 8.0GPa では、電気抵抗 0 が観測され超伝導状態が出現している。さらに圧力を加えると、P=8.2GPa でオンセット 14.2K、ミッドポイント 13.4K、オフセットで超伝導転移を示している。これまで、有機化合物の示す超伝導転移温度は β -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl においてオンセットで 13.1K(0.05GPa)であると報告されているので、13 年ぶりの記録更新になる。また、サンプル依存性に関しては、4 つの異なる試料で測定を行ったところ、すべての測定で実験誤差範囲内で圧力下での電気抵抗の温度依存性を再現でき、14K 付近で超伝導が出現することを確認した。

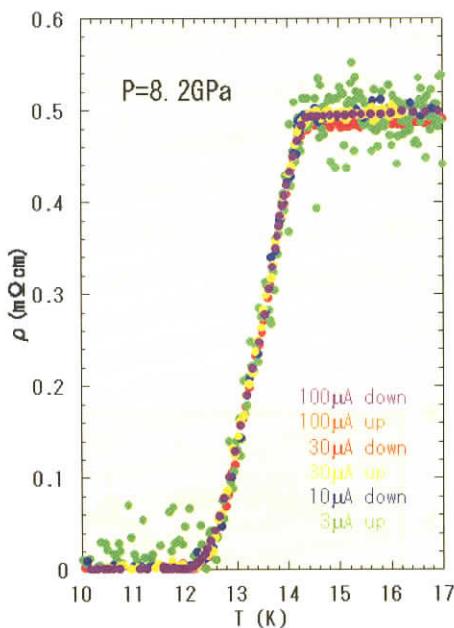


図 4a : $P=8.2\text{GPa}$ における各電流における電気抵抗率の温度依存性。電気抵抗率の温度依存性は電流を変えてても変化しない。

さらにこの超伝導性を見るため、 8.2Gpa および 8.3GPa において電気抵抗の電流依存性および磁場依存性をそれぞれ調べた。図 4a に電流依存性を図 4b に磁場依存性を示す。図 4 a に示されているように電流を $3\mu\text{A} \sim 100\mu\text{A}$ の範囲で変化させたが、超伝導転移温度および抵抗率に変化はなくすべての測定で一致した。さらに磁場依存性については、 2.5T までの磁場範囲で行った。図 4b 示されているように超伝導転移温度は磁場を加えると減少している。この転移温度の磁場依存性から予想される臨界磁場 $H_{\text{C}2}$ は、 4T 以上であると考えられる。

図 3a で示されているように、金属-半導体転移は $P=6.5\text{GPa}$ 以上の圧力で出現し圧力とともに急速に減少する。一方、超伝導の前駆現象と思われる抵抗のピークは約 7GPa 以上で表れ圧力と共に上昇し、 $P=8\text{GPa}$ 付近で消失する。同時に $P=7.75\text{GPa}$ では $T=5.5\text{K}$ 以下において超伝導(0 抵抗)が観測され $P=8.2\text{GPa}$ では、 12.0K まで上昇する。さらに圧力を加えるとこの超伝導転

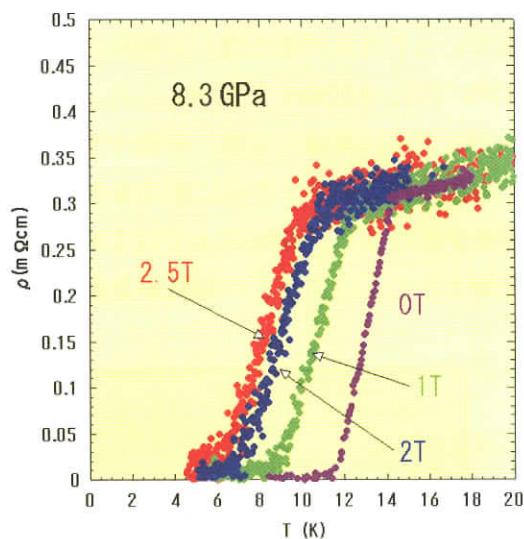


図 4b : $P=8.3\text{GPa}$ における各磁場下での電気抵抗率の温度依存性。

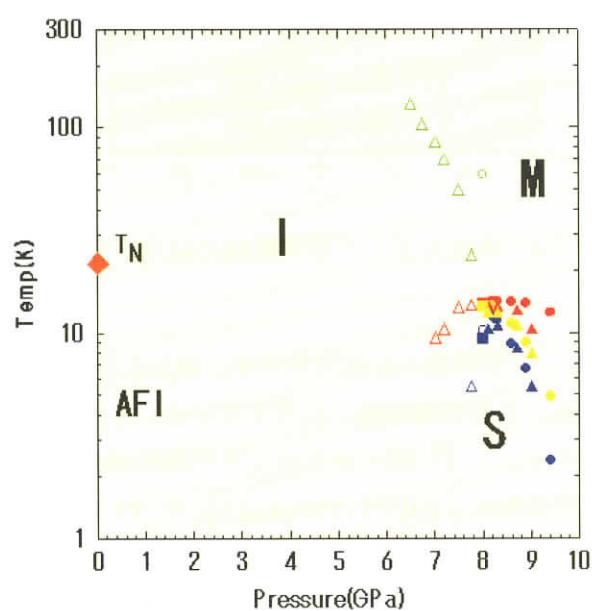


図 5 : 相図

移温度は減少し始め 10GPa では、消失することが明らかになった。本研究によって得られた相図を図 5 に示す。最も高い T_c が現れる圧力は、ちょうど金属－半導体転移の境界付近にある。この様な圧力誘起超伝導の出現は、はじめに述べた準 1 次元有機化合物(TMTTF)₂ PF_6 の圧力効果で報告されている。文献によると 0.1MPa では低温でスピンドライバーストランジストを示すが、圧力を加えることにより、反強磁性、スピンドル密度波を示し 4~7GPa の範囲において、超伝導が出現する。一方、準 2 次元有機化合物 κ -(BEDT-TTF)₂X も、類似した圧力温度相図を示す。この両物質の違いは圧力誘起超伝導の出現の仕方にある。前者は 2 次相転移的に超伝導が出現するが、後者は 1 次転移的に出現する。今回見つかった β' -(BEDT-TTF)₂ ICl_2 の超伝導がどのように出現するかは今後の研究によって明らかにして行かなければならないが、 κ -(BEDT-TTF)₂X の超伝導出現機構と似通っているのではないかと現時点では考えている。これを明らかにするには、超伝導出現圧力直下で磁場を加え超伝導がどのように消失するかを確かめれば明らかにすることが出来るかも知れない。 κ -(BEDT-TTF)₂X では、超伝導－絶縁体相境界近傍で、磁場誘起超伝導－絶縁体転移(1 次)が観測されている¹¹⁻¹²⁾。

今後、(1)反強磁性転移温度が圧力でどの様に変化するか？(2)超伝導のバルク性(マイスナー効果)の確認、(3)上述の磁場効果の測定および(4)圧力下でのフェルミオロジーなどの研究を行っていく予定である。

謝辞

本研究は、物性研究所の共同利用による共同研究で得られた成果である。実験に携わった、宮下将氏(埼玉大理、M2)、内山賢一氏(埼玉大理、M1)、辻土正人助手(東大物性研)、石井康之氏(埼玉大、D3)に感謝いたします。圧力に関する示唆をいただいた毛利信男教授(埼玉大理)、御議論をいただいた、宮川和也助手(東大工)、鹿野田一司教授(東大工)に感謝いたします。

参考文献

- 1) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard: J. Phys. Lett. (Paris) 41 (1980) L95.
- 2) S.S.P. Parkin, E.M. Eugler, R.R. Schumaker, R. Lagier, V.Y. Lee, J.C. Scott, R.L. Greene: Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 270.
- 3) E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Karatsovnik, A. V. Zvarykina and L.I. Buravov: JETP Lett. 39 (1984) 12.
- 4) V. A. Merzhanov, E. E. Kostyuchenko, V. N. Laukhin, R. M. Lobkovskaya, M. K. Makova, R. P. Shibaeva, I. F. Shchegolev and E. B. Yagubskii: JETP Lett. 41 (1985) 179.
- 5) K. Murata, M. Tokumoto, H. Anzai, H. Bando, G. Saito, K. Kajimura and T. Ishiguro: J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 1236.
- 6) M. Tokumoto, K. Murata, H. Bando, H. Anzai, G. Saito, K. Kajimura and T. Ishiguro: Solid State Commun. 54 (1985) 1031.
- 7) S. Kagoshima, Y. Nogami, M. Hasumi, H. Anzai, M. Tokumoto, G. Saito and N. Mori: Solid State. Commun. 69 (1989) 1177.

- 8) H. Taniguchi, M. Miyashita, K. Uchiyama, K. Satoh, N. Mori, H. Okamoto, K. Miyagawa, K. Kanoda, M Hedo and Y. Uwatoko: *J. Phys. Soc. Jpn.* (2003) in press.
- 9) J. M. Williams, H. H. Wang, M. A. Beno, T. J. Emge, L. M. Sowa, P. T. Coppers, F. Behroozi, L. N. Hall, K. D. Carlson and G. W. Crabtree: *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3839.
- 10) H. H. Wang, M. A. Beno, U. Geiser, M. A. Firestone, K. S. Webb, L. Nunez, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, J.M. Williams, L. J. Azevedo, J. F. Kwak and J. E. Schirber: *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2465.
- 11) H. Taniguchi, A. Kawamoto and K. Kanoda: *Phys. Rev. B* in press.
- 12) H. Taniguchi, A. Kawamoto and K. Kanoda: *Physica C* in press.
- 13) H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, G. Saito, M. Tokumoto, H. Anzai and T. Ishiguro: *Chem. Lett.* (1986)89.
- 14) K. Kanoda: *Hyperfine Interact.* 104, (1997)235; *Physica C* 282-287 (1997) 299.
- 15) K. Kanoda: *Nihon-butsurigakkaishi* 54 (1999) 107.

物性研究所短期研究会

「分子性導体の物質探索と新機能開拓」

日時 平成14年11月25日(月) ~27日(水)

会場 東京大学柏キャンパス物性研究所 6階大講義室

司話人 森 健彦(東工大院理工)
鹿野田一司(東大院工)
小林 速男(分子研)
齊藤 軍治(京大院理)
中村 貴義(北大電子科学研)
田島 裕之(東大物性研)
森 初果(東大物性研)

本研究会では従来から分子性導体の研究にたずさわってきた研究者に、新機能という見地から分子性導体に注目している研究者を加えて、分子性導体の現状を概観すると同時に、新たな機能の発現に向けた発展の可能性について討論した。

今回は有機超伝導体としては13年ぶりの T_c の記録更新となる β' - $(BEDT\text{-}TTF)_2\text{Cl}_2$ の超高压での超伝導 (8.2Gpa で $T_c = 14.2\text{K}$) が初めて報告され、有機伝導体の超高压での研究の大きな発展の可能性を感じさせた。比較的最近開発された一軸圧縮下でも、超伝導や、圧縮方向に依存して金属-半導体転移温度が逆方向に動くなど、特徴的な物性が相次いで報告されており、ソフトな伝導体である有機伝導体では、高圧下の物性がとりわけ興味深い。この他、BETS系における磁場誘起超伝導関係の新しい進展や、角度依存の磁気抵抗振動の統一的解釈や電場効果など、強磁場下での研究の進展にも著しいものがある。近い将来、高圧、強磁場などの極限環境下での有機伝導体の物性に関しては大きな発展が予想される。

有機伝導体の絶縁相が電荷整列によるものが次々に見つかっているが、今回の研究会でもNMR、光学測定、ラマン、X線などによる広範な研究が紹介された。また今回初めて「金属的」電荷整列相における誘電率の測定が報告された。有機伝導体の電荷整列相については早くから理論的予測がなされており、今後さらに詳細な研究の進展が期待される。

単結晶の電荷移動錯体上に作成した有機電界効果トランジスタが今回初めて報告されるなど、分子エレクトロニクスの分野も急速な展開をみせている。またナノチューブ、分子ワイヤーなど、周辺分野の話題について数人の招待講演者に講演をお願いしたが、これらは有機導体の今後の研究の展開にとっても示唆に富むものであった。

以上のように、今回は学会でもまだ報告されていない新しい結果がいくつも発表され、たいへんエクサイティングな研究会となった。また通常、物理学会、化学会の一方でしか発表されていない研究成果のレビューにおいても、いくつも再認識させられるものがあり、物理と化学の相互交流にも役立ったものと思われる。物理系から化学系にわたるさまざまな大学、研究機関から連日70名を超える参加者があり、この分野の研究者層の広さも印象的であった。

プログラム

11月25日（月）

13:00~13:10	はじめに	
座長 加藤 礼三		
13:10~13:30	新規含セレンMDT-TTF類縁体の合成と物性	瀧宮 和男（広大院工）
13:30~13:50	不整合格子をもつ有機超伝導体の電子状態	川本 正（東工大院理工）
13:50~14:10	TTP系導体における結晶構造・物性制御	御崎 洋二（京大院工）
14:10~14:30	ドナーアクセプター型分極分子の 合成と物性	山下 敬郎（東工大院総合理工）
14:30~14:50	DHTTF骨格を有するπ電子ドナー からなる超伝導体の開発	西川 浩之（都立大院理）
14:50~15:10	BDA-TTP塩の構造と物性	山田 順一（姫路工大院理）
15:10~15:30	休憩	
座長 小林 速男		
15:30~16:00	Mott 絶縁体の特異なスピン状態	矢持 秀起・齊藤 軍治（京大院理）
16:00~16:20	ヘキサゴナルペロブスカイトと同様の 分子配列を持つET塩の合成と物性	内藤 俊雄（北大院理）
16:20~16:40	水素結合を用いた新規有機導体	森 初果（物性研）
16:40~17:00	τ型導体で見られた強磁場物性	村田 恵三（大阪市立理）
17:00~17:15	τ型伝導体の低温電子状態	西尾 豊（東邦大理）
17:15~17:30	有機ナローギャップ半導体の磁気抵抗	梶田 晃示（東邦大理）
17:30~17:50	一次元金属ダイマー系における多彩な電子相	北川 宏（筑波大院工）
18:00~20:00	懇親会	

11月26日（火）

座長 森 健彦		
9:00~9:20	BETS系磁性超伝導体	藤原 秀紀（分子研）
9:20~9:40	BETS系有機導体における磁場誘起超伝導	宇治 進也（物材機構）
9:40~9:55	λ-(BEDT-TSF) ₂ FeCl ₄ の反強磁性絶縁体 ：非線型伝導性と強誘電性	豊田 直樹（東北大院理）
9:55~10:10	λ-(BEDT-TSF) ₂ FeCl ₄ の高周波応答	松井 広志（東北大院理）
10:10~10:20	λ-(BEDT-TSF) ₂ FeCl ₄ の放射光X線 による構造異常の測定	渡辺 真史（東北大多元研）
10:20~10:35	休憩	
座長 岩佐 義宏		
10:35~11:05	有機トランジスター：薄膜から分子へ	多田 博一（分子研）
11:05~11:35	分子性有機トランジスタの作製と評価	工藤 一浩（千葉大工）
11:35~11:55	電荷移動錯体結晶の電界効果ドーピング	長谷川達生（北大電子研）
11:55~13:00	昼休み	

座長 田島 裕之		
13 : 00～13 : 20	分子集合体のナノワイヤ構造	中村 貴義 (北大電子研)
13 : 20～13 : 50	カーボンナノチューブ・ピーポット 物質の構造と電子物性	篠原 久典 (名大院理)
13 : 50～14 : 10	有機分子によるカーボンナノチューブのキャリアドーピング	竹延 大志、高野 琢、岩佐 義宏 (東北大金研)
14 : 10～14 : 40	ナノチューブの電気伝導	塚越 一仁 (理研)
14 : 40～15 : 00	休憩	
座長 鹿野田一司		
15 : 00～15 : 20	ET塩における電荷秩序と電荷のゆらぎ	高橋 利宏 (学習院理)
15 : 20～15 : 40	BEDT-TTF塩における電荷の局在と整列	薬師 久弥 (分子研)
15 : 40～16 : 00	θ -(BEDT-TTF) ₂ RbZn(SCN) ₄ の電荷 秩序と誘電応答	寺崎 一郎 (早大理工)
16 : 00～16 : 15	擬一次元TMTTFの ¹³ C NMR	藤山 茂樹 (分子研)
16 : 15～16 : 30	TMTTF系の電荷秩序配列	中村 敏和 (分子研)
座長 高橋 利宏		
16 : 30～16 : 50	TMTTF ₂ Xの分子二量体化と電荷配列	野上 由夫 (岡山大院自然)
16 : 50～17 : 20	Theory for ferroelectricity in (TMTTF) ₂ X conductors	S. Brazovskii (ISSP)
17 : 20～17 : 40	一次元有機導体における電荷秩序と電子格子 相互作用	妹尾 仁嗣 (産総研)
17 : 40～18 : 00	有機結晶の圧力誘起中性イオン性相転移	堀内佐智雄 (産総研)
18 : 00～18 : 20	1次元電子格子系の光誘起相転移における コヒーレンスの回復と喪失	米満 賢治 (分子研)

11月27日 (水)

座長 矢持 秀起		
9 : 00～9 : 20	[MPc(CN) ₂]塩 (M=Fe, Co) の物性 巨大負磁気抵抗から光スイッチングまで	田島 裕之 (物性研)
9 : 20～9 : 50	メゾーメゾ結合ポリフィリンから分子ワイヤーへ	大須賀篤弘 (京大院理)
9 : 50～10 : 20	分子結晶および分子ナノ細線の光電子物性 とデバイス応用	堀田 収 (産業創造研)
10 : 20～10 : 40	単一成分分子金属	小林 昭子 (東大院理)
10 : 40～10 : 55	休憩	
座長 長田 俊人		
10 : 55～11 : 15	新規π-d系錯体における磁性と伝導の相関	榎 敏明 (東工大院理工)
11 : 15～11 : 35	[Pd(dmit) ₂]塩の磁化率: フラストレートした spin-1/2Heisenberg 三角格子反強磁性	田村 雅史 (理研)

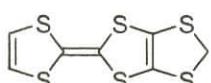
11 : 35～11 : 55	スピノ・パイエルス状態における2量体化と 電荷秩序の競合	鈴村 順三（名大院理）
11 : 55～12 : 10	モット転移近傍の電子状態	河本 充司（北大院理）
12 : 10～12 : 25	フラストレーション、キャリアー ドーピングの効果	宮川 和也（東大院工）
12 : 25～13 : 30	昼休み	
座長 榎 敏明		
13 : 30～13 : 50	κ - (BEDT-TTF) ₂ Xの赤外反射スペクトル と電子系相図	佐々木孝彦（東北大金研）
13 : 50～14 : 10	κ 型BEDT-TTF塩の電気抵抗の面間面内 異方性測定	伊東 裕（名大院工）
14 : 10～14 : 30	有機強相関系の極低温カロリーメトリー	中澤 康浩（東工大院理工）
14 : 30～14 : 50	β' - ET ₂ Xにおける超高压誘起超伝導	谷口 弘三（埼大理）
14 : 50～15 : 10	磁気光学測定から見た低次元有機導体	太田 仁（神戸大分子研）
15 : 10～15 : 30	擬1次元導体の磁気抵抗角度効果に対する電場効果 - フェルミ面対の Lebed共鳴の分離	小林 夏野・長田 俊人（物性研）
15 : 30～15 : 50	有機超高压の提案	鹿児島誠一（東大院総合文化）
15 : 50～16 : 00	終わりに	

新規含セレンMDT-TTF類縁体の合成と物性

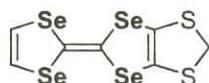
広島大院工 澩宮 和男

非対称ドナーであるMDT-TTF（メチレンジチオテトラチアフルバレン）は1980年代にPapavassiliouらにより初めて合成が報告され¹⁾、その κ -AuI₂塩が T_c 4.1Kの超伝導体となることが知られている²⁾。一方、MDT-TTFのセレン類縁体の研究は最近まで僅かな例が報告されているのみであった^{1,3)}。

このような中で、最近我々はMDT-TTFのTSF誘導体であるMDT-TSF（メチレンジチオテトラセレナフルバレン）の合成に成功し、電解結晶化により得たAuI₂塩が T_c 4.5Kの超伝導体となることを見出した⁴⁾。MDT-TSFのAuI₂塩は先の κ - (MDT-TTF)₂AuI₂と異なり、①ドナーが均一に積層し二量体構造を取らない、②ドナー格子とアニオン格子が不整合、③ドナー/アニオン組成比が非整数、といった特徴的な構造を持つことが明らかとなっている⁵⁾。そこで、現在MDT-TSFの周縁化合物を合成し、AuI₂塩と同型の構造をもつ塩の探索を行っている。

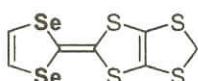


MDT-TTF

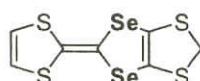


MDT-TSF

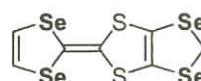
既知のMDT-TS¹⁾に加え、MDT-ST、MDSe-TS、MDSe-ST、MDSe-TSFの同一骨格を持ちセレン原子の位置と数の異なる4種のMDT-TTFセレン類縁体を新たに合成し、それらの直線状アニオンとの電解結晶化を検討した。その結果、MDT-TS、MDT-ST、MDSe-STの三種のドナーで、MDT-TSF-AuI₂と同型の構造を持つラジカル塩が得られ、このうちMDT-ST塩が超伝導体となることを確認した。以上のことから、AuI₂型の結晶構造にはある程度の一般性があり、また、超伝導体を与える構造としても有望であると考えている。



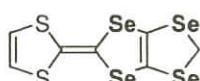
MDT-TS



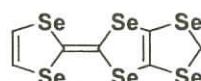
MDT-ST



MDSe-TS



MDSeST



MDSe-TSF

この研究は大坪徹夫教授、安蘇芳雄助教授、中村祐樹学士、新原直人学士、高森安由美学士（以上広島大）、及び森健彦助教授、川本正博士（以上東工）との共同研究である。

【参考文献】

- 1) G. C. Papavassiliou *et al.* *Synth. Met.* **27**, B373 (1988).
- 2) G. C. Papavassiliou *et al.*, *Synth. Met.* **27**, B379 (1988).
- 3) H. Mori, *et al.* *Solid State Commun.* **88**, 411 (1993).
- 4) K. Takimiya, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 1122 (2001).
- 5) T. Kawamoto, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **65**, 140508(R) (2002).

不整合格子をもつ有機超伝導体の電子状態

東工大院理工 川本 正

瀧宮らによって開発された超伝導性を示すMDT-TSF塩は、X線構造解析においてアニオンの位置が決定されていなかった (Fig. 1(a))^[1]。MDT-TSF系超伝導体のなかで、AuI₂塩 ($T_c \approx 4.5\text{K}$) の電荷移動量を決めるためにX線振動写真的解析を行ったところ、アニオンの周期は9.221 Åとドナーの格子とは不整合な格子を組んでいることが明らかとなり、電荷移動量は0.436価と決まった (Fig. 1(b))^[2]。この様な不整合なアニオン構造をもつ有機超伝導体は他に例がない。

AuI₂塩の上部臨界磁場 (H_{c2}) は結晶軸の三方向全てにおいて異なる値を示す。測定範囲において H_{c2} は Pauli 限界 ($\approx 8.3\text{T}$) を超えることはない。1.65KでのGLのコヒーレンス長は $\xi_a \approx 319\text{\AA}$ 、 $\xi_b \approx 121\text{\AA}$ 、 $\xi_c \approx 61\text{\AA}$ であり、特に ξ_c は伝導シート (ab 面) の厚さ ($c/2 = 12.712\text{\AA}$) のおよそ4.8倍となり、異方的三次元系超伝導を示唆している^[2]。

偏光反射スペクトルの異方性から、フェルミ面は k_a 方向に潰れた橢円形をしていることが示唆された。極低温での磁気抵抗の測定を行ったところ、SdH振動が観測された (Fig. 1(c))。SdH周波数の角度依存性から c 軸方向に伸びたシリンダー状のフェルミ面をもつことが明らかになった。ドナー格子から計算したフェルミ面は第一ブリルアンゾーンの43.6%の断面積をもつ軌道が予測され、SdH周波数 3600T の軌道 (δ 軌道) がこれに相当する。SdH振動で観測された 900T 程度のフェルミ面 (γ 軌道) はソーン境界 (C線) で重なるフェルミ面に相当する。

不整合格子波数ベクトルは $q = 0.436a^*$ であるが、フェルミ面の再構成が $3q$ でなされていると考えると、ドナー格子からでは説明できない小さな軌道 (α と β) を上手く説明できる (Fig. 1(d))。フェルミ面の再構成が $3q$ でなされるのは、X線写真的スポット強度が強いベクトルが効いているためと考えられる。これは、不整合格子を持つ金属のフェルミ面を再構成するベクトルの「選択則」を提示するものである。

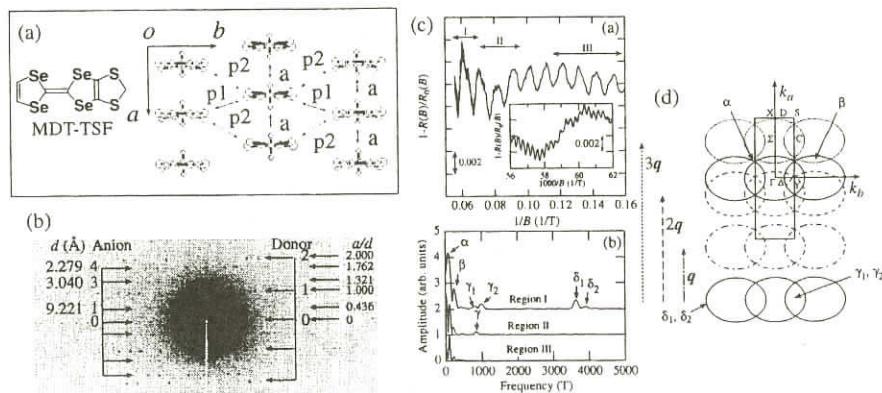


Fig. 1. (a) 分子構造と結晶構造 (b)(MDT-TSF)(AuI₂)_{0.436} の X 線振動写真 (c) SdH 振動と FFT スペクトル (d) a^*b^* 面内におけるフェルミ面の再構成。 q 、 $2q$ 、 $3q$ によるものを示してある。第一ブリルアンゾーンはドナー格子から計算したものと示してある。

本研究は森健彦（東工大）、寺倉智恵子、寺嶋太一、宇治進也（物・材機構）、田島裕之（物性研）、瀧宮和男、安蘇芳雄、大坪徹夫（広島大）との共同研究である。

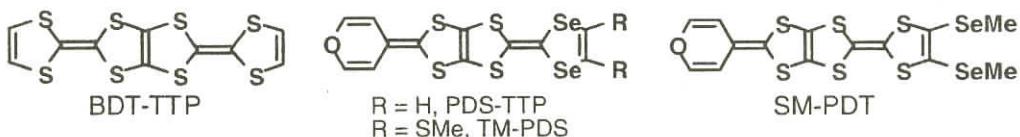
1. K. Takimiya *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 1122 (2001).

2. T. Kawamoto *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 140508(R) (2002).

TPP系導体における結晶構造・物性制御

京大院工 御崎 洋二

二分子の TTF が融合した BDT - TPP のラジカルカチオン塩は、対イオンの形状や大きさに関係なく、均一な積層構造を有する β 類似型ドナー配列をとり、次元性の向上と広いバンド幅のため、ほとんどの塩が低温まで金属的な伝導性を示すことが明らかとなっている。本講演では、ピラン環を含む TPP 系ドナー、PDS - TPP, TM - PDS, SM - PDT 塩の分子構造 - 分子配列 - 伝導性相関について述べる。



(PDS - TPP)₂AsF₆: PDS - TPP では立体障害の源となる置換基がないため、 π - π stacking+side - by - side 相互作用により、(BDT - TPP)₂AsF₆ と同様の β 型ドナー配列をとる（図 1）。非対称な PDS - TPP 分子骨格が head-to-tail 型に積層するため、この方向における重なり積分は BDT - TPP 塩よりもかなり小さくなると考えられる。二次元的な β 型分子配列をとると思われる。この塩はクラックの形成に伴う低温部での抵抗増大が見られるものの、本質的に 4.2K まで金属的である。また、結晶構造が明らかになっていないものの、PF₆ 塩は低温まで金属、SbF₆ 塩は室温から半導体であることから、PDS - TPP 塩の金属相は絶縁相近傍に位置すると期待される。

(TM-PDS)₂X(X=PF₆, SbF₆, ClO₄, ReO₄): head - to - tail 型に積層したドナーカラムが互いに直交した「風車型」構造をとり、アニオンは風車の中心に位置する（図 2）。TM - PDS 塩では、ドナーのメチルチオ基が分子短軸方向に張り出しているため、有効な side - by - side 相互作用が阻害されている。その代わりに、分子中央のテトラチアペンタレン部分の硫黄原子とピラン環あるいはメチルチオ基のカルコゲン原子との間の“side - to - edge”相互作用により擬三次元的な分子配列をとると考えられる。これらの塩は高伝導性の半導体もしくは低温部で絶縁化する金属である。

(SM - PDT)X(PhCl)_m (X=PF₆, AsF₆): これらの塩は、ドナーカラムがセレノメチル基同士の Se - Se 接触を介した“edge - to - edge”相互作用により、擬一次元的な分子配列をとる（図 3）。side - by - side 方向に

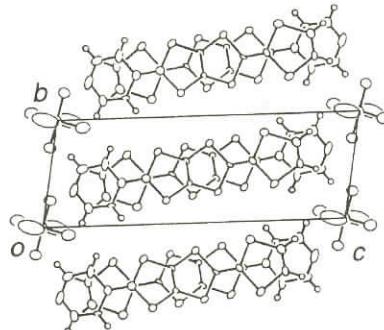


図1. (PDS-TPP)₂AsF₆の結晶構造

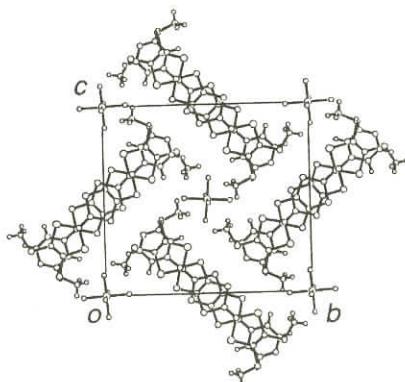


図2. (TM-PDS)₂SbF₆の結晶構造

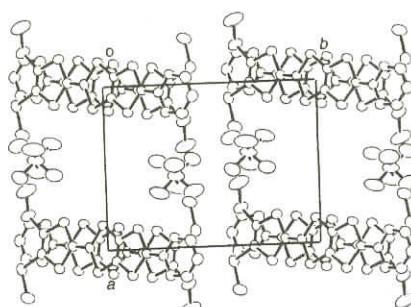


図3. (SM-PDT)PF₆(PhCl)_mの結晶構造

はアニオンと結晶溶媒が存在するため、ドナー同士の相互作用はない。SM-PDT塩が、風車型構造をとらない理由としては、硫黄より原子半径の大きなセレン原子同士の相互作用が“side-to-edge”相互作用よりも優先するためと考えている。これらの塩は、1:1塩としては比較的高伝導性の半導体 ($\sigma_{rt}=10^0 \text{ S cm}^{-1}$, $E_a=\text{ca. } 0.05 \text{ eV}$) である。

以上のことから、PDS-TTP系導体においては、ドナー分子の形状からside-by-side, side-to-edge, edge-to-edgeの相互作用を考慮することにより、分子配列および伝導性の制御が可能となることが期待される。

ドナーーアクセプター型分極分子の合成と物性

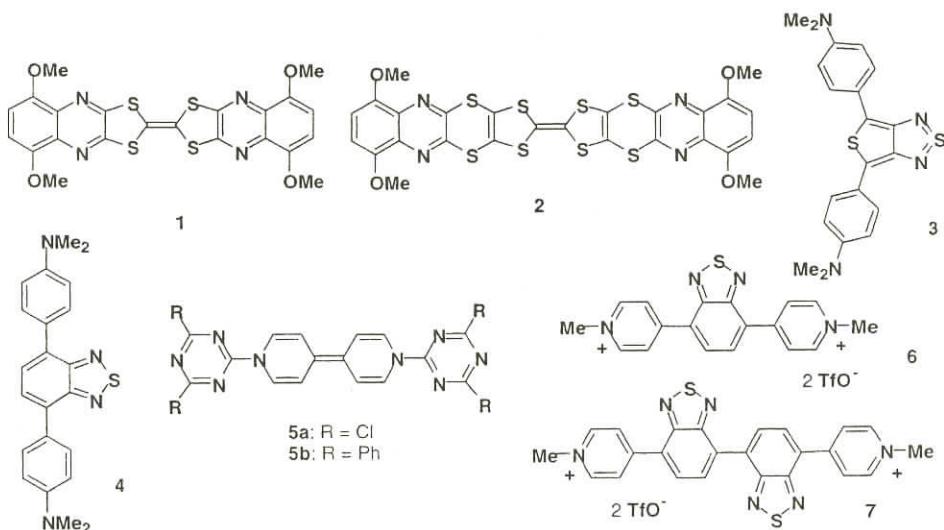
東工大院総合理工 山下 敬郎

ドナーーアクセプター型分子からはドナー性、アクセプター性の強さにより、分極したドナー、アクセプターどちらにも導くことができ、これらの分子を成分とする分子性固体からは分極に基づく特異な物性が期待される。また、分極によって誘起される双極子-双極子相互作用やヘテロ原子間相互作用を利用して、結晶構造を制御することができる。さらに、エネルギーギャップの制御によって単一成分での伝導性などの機能の発現が可能である。本発表では新規に開発したドナーーアクセプター分子の合成と物性について述べる。

TTF類縁体としてキノキサリン縮合体1、2を合成した。これらの酸化電位は1V以上あり、ドナー性は弱い。ドナー性と溶解度の向上のために非対称ドナーとすること、および水素結合錯体を目的としてメトキシ基の水酸基への変換、さらにはキノンへの変換を試みている。

ビスジメチルアミノフェニル基を有する分子として3および4を合成した。3は平面分子であるのに対し、4ではフェルミ基とベンゾチアゾール環の二面角が36°とねじれている。最長吸収極大は3では697nm、4では469nmに観測され、両者とも電気化学的に両性であった(3: $E^{ox}=0.25, 0.43 \text{ V}$, $E^{red}=-1.25 \text{ V}$, 4: $E^{ox}=0.65, E^{red}=-1.52 \text{ V}$)。3からは電解酸化でカチオンラジカル塩が得られた。

π 共役系を拡張したビオローゲン類縁体として5a, bを合成した。5aは中性状態で安定である。一方、メチルビオローゲンに π 電子系を導入した6、7を合成した。これらはジカチオンとして単離され、可逆な2段階1電子還元波を示したが、中性状態での単離には至っていない。



DHTTF骨格を有する π 電子ドナーからなる超伝導体の開発

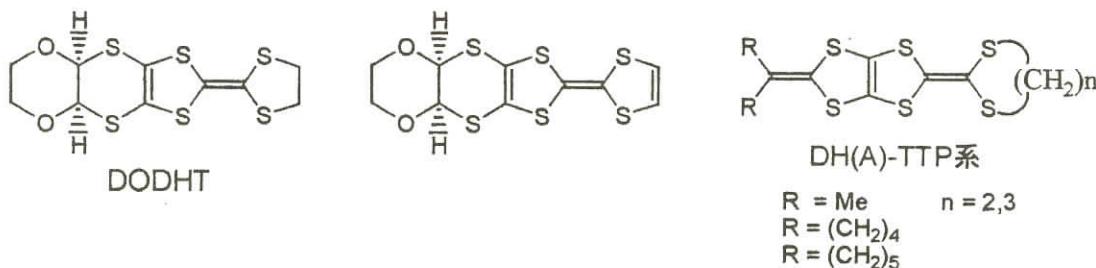
都立大院理 西川 浩之

これまでの有機伝導体を構成するドナー分子の分子設計指針は、金属状態を安定にすることを目的に考えられてきた。主なものとして、 π 電子系を拡張することにより分子内クーロン反発を小さくしたり、分子間相互作用を大きくするため、分子の平面性を高くし、立体反発を抑えるというものがあった。しかし近年、超伝導の発現には金属状態の安定化ではなく、逆に不安定化させることが重要であると考えられている。事実、TMTSFやBEDT-TTF超伝導体の相図に関する研究から、超伝導相は金属相ではなく反強磁性絶縁相の近傍に存在することが明らかとなっている。そこで、我々は、拡張 π 系ドナーの塩に見られる安定化しそうした金属相を逆に不安定化する分子設計として、従来の分子設計に反し、以下(i)および(ii)に挙げる設計概念からドナーの開発研究を行っている。

(i) 従来のTTFやTTP系ドナーの π 電子系を縮小し、分子内クーロン反発を増大させる。

(ii) 分子間相互作用を弱めるため、分子内に嵩高い（バルキーな）置換基を導入する。

このような分子設計に従うドナーから、既に我々は新しい超伝導体を見出している^[1, 2]。本研究会では、上記分子設計指針(i)、(ii)を同時に満たすドナーDODHTからなる超伝導体を中心に、我々が新たに開発したドナー系を用いた伝導体の構造と物性について述べる。



DODHTのレドックス中心は、TTF骨格の二重結合の一部が一重結合に飽和したDHTTF（ジヒドロTTF）であり、 π 電子系が従来のTTF誘導体に比べ縮小している。このため酸化電位は $E_1=+0.64V$, $E_2=+1.08V$ (vs.SCE) と、対応するTTF誘導体であるDOT ($E_1=+0.51V$) より大きくなっている。特にオンサイトクーロン反発の目安となる $\Delta E (E_2 - E_1)$ の値は、DOTが0.33Vであるのに対して、0.44Vと大きく π 電子系縮小の効果が現れている。また、分子末端のジオキサン環は分子平面から垂直に張り出しており、平面性を低下させている。ラジカル塩中ではこのジオキサン環が避けあうように積層しカラム構造を形成している。現在までに $(DODHT)_2X$ ($X=PF_6$, AsF_6 , BF_4) が約16kbarの圧力下で超伝導転移を起こすことを見出している。一方、分子内に立体障害になる嵩高い置換基を持たず、 π 電子系がTTP系ドナーよりも縮小しているDH-TTPおよびDA-TTPについても研究を行っている。

参考文献

- [1] H.Nishikawa, T. Morimoto, T. Kodama, I. Ikemoto, K. Kikuchi, J. Yamada, H. Yoshino and K. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 730 - 731.
- [2] J. Yamada, M. Watanabe, H. Akutsu, S. Nakatsuji, H. Nishikawa, I. Ikemoto and K. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4174 - 4180.

BDA - TTP 塩の構造と物性

姫路工大院理 山田 順一

我々は、非TTF系有機伝導体の研究を推進しており、これまで(i) β -(BDA-TTP)₂X (X=SbF₆, AsF₆, PF₆)が超伝導性を示し^[1]、(ii) β -(BDA-TTP)₂FeCl₄が金属性と反強磁性を示すことを見出している^[2]。これらのBDA-TTP塩は β タイプのドナー配列を有するが、それぞれの結晶構造におけるBDA-TTPの分子構造に違いが見られる。すなわち、同型であるBDA-TTP超伝導体では、中性のBDA-TTP分子(図1)と同様に、BDA-TTPの外側の二つのトリメチレン基が分子平面の反対側に位置している(図2)のに対し、 β -(BDA-TTP)₂FeCl₄塩では、これら二つのトリメチレン基は分子平面の同一方向に向いている(図3)。このようなBDA-TTP塩における分子構造のバリエーションは、BEDT-TTF塩におけるBEDT-TTF分子の外側の二つのエチレン基のバリエーションに匹敵するものであり、BDA-TTP塩の物性と構造との関係を理解するために、重要な因子となるであろう。そこで今回、BDA-TTPのI₃, BF₄, BF₄·H₂O, ClO₄·H₂O, ReO₄·PhCl, GaCl₄, GaCl₄·PhCl塩の構造を明らかにしたので、それぞれの塩の伝導挙動と共に発表する。

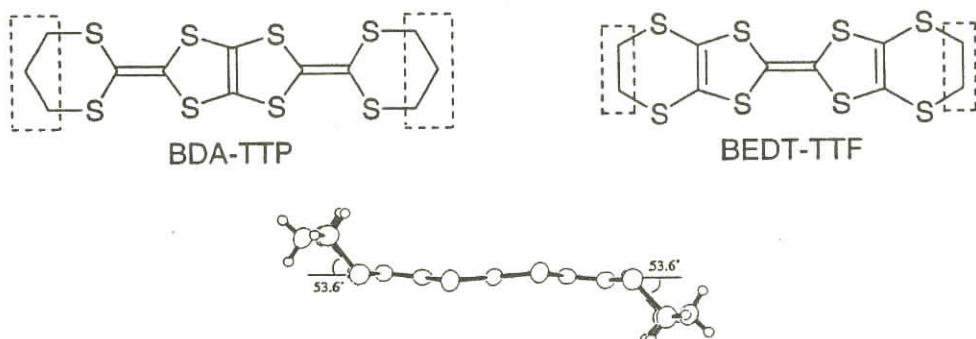


図1. 中性のBDA-TTP分子の構造

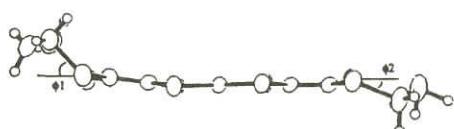


図2. β -(BDA-TTP)₂X (X=SbF₆, AsF₆, PF₆)塩におけるBDA-TTPの分子構造

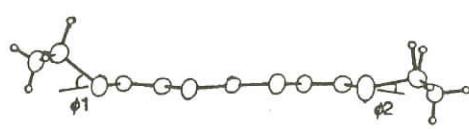


図2. β -(BDA-TTP)₂FeCl₄塩におけるBDA-TTP分子構造

参考文献

- [1] J. Yamada, M. Watanabe, H. Akutsu, S. Nakatsuji, H. Nishikawa, I. Ikemoto, and K. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 4174-4180 (2001).
- [2] J. Yamada, T. Toita, H. Akutsu, S. Nakatsuji, H. Nishikawa, I. Ikemoto, and K. Kikuchi, *Chem. Commun.*, 2538-2539 (2001); K. Kikuchi, H. Nishikawa, I. Ikemoto, T. Toita, H. Akutsu, S. Nakatsuji, and J. Yamada, *J. Solid State Chem.*, in press.

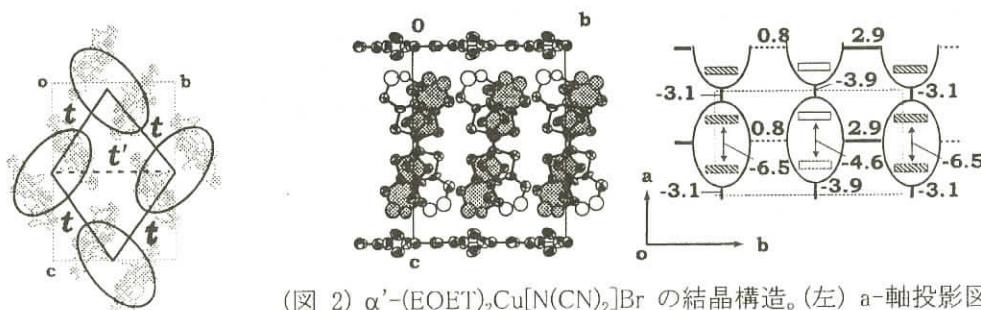
Mott 絶縁体の特異なスピン状態

京大院理 矢持 秀起、斎藤 軍治

導電性有機物の研究において、Mott絶縁体は局在電子そのもの、ならびに、これに摂動を加えた場合の挙動に興味が持たれている。本発表においては、Mott 絶縁体である κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃と α' -(EOET)₂X (X=AuBr₂, Cu[N(CN)₂]Br) について報告する。

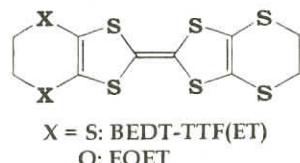
κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃は、分子間重なり積分値から、ドナー層内のET二量体を単位として、局在スピンが異方性の小さな三角格子を形成していると予想される（図1、 $t'/t=1.06$ ）。本錯体の基底状態を知るため、常圧下、静帯磁率と¹H-NMRの温度変化を測定したが、それぞれ、1.9K, 1.4Kまで磁気的秩序の形成は見られなかった（東大・鹿野田研との共同研究）。また、一軸歪みを加えると、1kbar付近から超伝導転移を示し始め、最高のTcは静水圧下の値（Tc=3.9K at 3.5kbar）を大きく越えた（b-軸加圧: Tc=6.8K (5kbar), c-軸加圧: Tc=7.3K(3kbar)）。一方、やや歪んだスピン三角格子を持つ κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl ($t'/t=0.75$) の基底状態は反強磁性（弱強磁性）相である。この事は κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ではバンド計算から予想される三角形の描像に対応した、フラストレーションが生じていることを示している。また、この系は、超伝導相の近傍に、磁気的無序相が見出された最初の例である。

EOETは、AuBr₂およびCu[N(CN)₂]Brと α' -型充填様式（図2）を持つ2:1錯体を与えた。これらは大きな室温帯磁率（それぞれ $\chi=1.0 \times 10^{-3}$ emu/FU）と半導体的導電挙動（ $\sigma_{RT}=5 \times 10^{-3}$ Scm⁻¹）を示すMott絶縁体であった。また、結晶中で、EOET分子は（擬似的な）対称心上に位置し、六員環のカルコゲン原子は酸素・硫黄の区別が出来なかった。AuBr₂錯体は、冷却に伴い最低温度部分でEPR磁化率が一時的に増大した後に消失した。また、この温度領域で、線幅の増大が観測された。これらの挙動は、二次元反強磁性格子の反強磁性転移と解釈された（T_N≈9K）。一方、Cu[N(CN)₂]Brも最低温度領域で磁化率の消失が見られたが、この場合、線幅は発散的挙動を示さなかった。この錯体の電子構造は、足と桁方向の磁気相互作用が近い大きさを持つ二本足スピン梯子（J_{||}/J_⊥=0.70 - 0.73, スピンギャップ=42K）であると解釈された。これら、 α' -型錯体の磁気構造は、結晶中で外側六員環のカルコゲン原子が秩序化したEOET分子がドメインを作っている事を仮定すると、バンド計算の結果と良く対応する。



（図1） κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃のドナー層結晶構造と、二量体間移動積分

（図2） α' -(EOET)₂Cu[N(CN)₂]Br の結晶構造。（左）a-軸投影図。手前側分子に陰をつけた。（右）二本足スピン梯子構造と対応する c-軸投影模式図。数値は移動積分($\times 10^{-2}$ eV)、陰付きと白抜きの長方形は、エチレンジオキシ基が c-軸方向に対して逆に付いた分子を現す。



ヘキサゴナルペロブスカイトと同様の分子配列を持つET塩の合成と物性

北大院理・化学専攻 内藤 俊雄

銅酸化物超伝導体が発見されてから16年、有機超伝導体が発見されてから23年が経った。無機化学者の間では、関連物質の多様性を広げる意味でも、いわゆるセラミック法以外のできるだけ穏和な条件下での合成法がいろいろ検討されている^[1]。一方、有機（超）伝導体側からのアプローチとして、銅酸化物超伝導体との接点に当たるようなハイブリッド物質を合成しようという試みは、あまり聞かれない。その明らかな原因の一つは、合成法の大きな隔たりにある。本研究では、有機伝導体の結晶作成法として一般的な電気分解によって、そのようなハイブリッド物質に当たる伝導性のET塩（ET=bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene）を得たので報告する。それは六方晶ペロブスカイト様の分子配列を持ち、 $(ET)_3(MnCl_3)_2(C_2H_5OH)_2$ の化学式で表される。ETを1,1,2-トリクロロエタン（10%エタノール）中、Mn12核クラスターと電気分解することによって、黒色針状晶として得られる^[2]。実際の結晶構造（図1）は六方晶には属さないが、特徴的な面共有の MnCl₆八面体一次元鎖と、その三角格子型の配列が、典型的な六方晶ペロブスカイトと一致する。もともとABX₃の一般式を持つイオン結晶は、AイオンとXイオンとのイオン半径がほぼ同じ場合、立方晶のペロブスカイトとなり、Bイオンが少し大きくなつて八面体隙間に入りにくくなると、六方晶が安定になる。今の場合Aイオンに当たるのは形式上 $(ET)_{3/2}$ に相当し、この構造単位が6回軸などAイオンに必要な対称性を持たず、かつ大きすぎることから、エタノール分子も取り込んで六方晶系から逸脱した結晶になったと解釈される。CsNiCl₃など一連の遷移金属アルカリハライドは、一次元反強磁性体が三角格子を形成した例として豊富な研究の蓄積がある^[3]。本物質はそのアルカリ金属イオンの代わりにETラジカルが導入された結果、もともとの興味深い磁性絶縁体に4Kまで安定な金属的導電性を付け加えたことになった。更にESRのシグナルが何も観測されなかったことから、伝導電子とMn上のスピントとの間に強い相互作用があることが示唆される。本講演ではこうした構造・電気・磁気的特性について報告する。

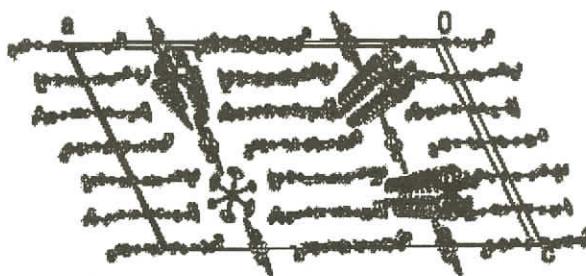


図 1 $(ET)_3(MnCl_3)_2(C_2H_5OH)_2$ の結晶構造

参考文献

- [1] 例えば、G. H. A. Therese and P.V. Kamath, *Chem. Mater.* 2000, **12**, 1195 - 1204.
- [2] T. Naito *et al.*, *Synth. Met.*, in press.
- [3] 目方守（他） 固体物理 17(9) 491 - 504(1982); 同 22(9) 640 - 648(1897) など。

水素結合を用いた新規有機電導体

東大物性研 森 初果

広義の水素結合による静電力、電荷移動力、分散力を利用した興味深い固体物性を期待して、水素結合のペーツをもつ新規分子 (CyEDT - EDO - TTF ; 図) を合成し、その固体中での水素結合の役割を調べている。

一連のChEDT - EDO - TTF($n=4$)塩を作製したところ、 $\text{Au}(\text{CN})_4$ 塩以外はすべて同様な格子定数を持つが、P1と対称中心をもたない空間群であるため結晶は光学活性体である。X線構造解析より ChEDT - EDO - TTF($n=4$)塩のドナー配列は β'' 型であり、分子内、二量体内、二量体間に水素結合が広がっていることがわかった。(図) その結果、バンド計算を行ったところ二次元的なフェルミ面が得られた。これまでのところすべての塩において上に凸の温度依存性を持ちながら1.3Kまで金属的挙動を示した。この ($n=4$) 塩では分子設計どおり分子間に水素結合ができる、二次元的なドナー配列が構築され金属性が与えられた。

最近、CpEDT - EDO - TTF($n=3$)において TaF_6 塩他が得られ、($n=4$) 塩と同じく β'' 型のドナー配列を与えることが明らかとなった。温度依存性は下に凸でこれも1.3Kまで金属的挙動を持つ。温度依存性をみると導入したシクロアルカンの立体障害の効果で水素結合ネットワークの強さが制御され、電子状態に影響を与えていることが示唆された。

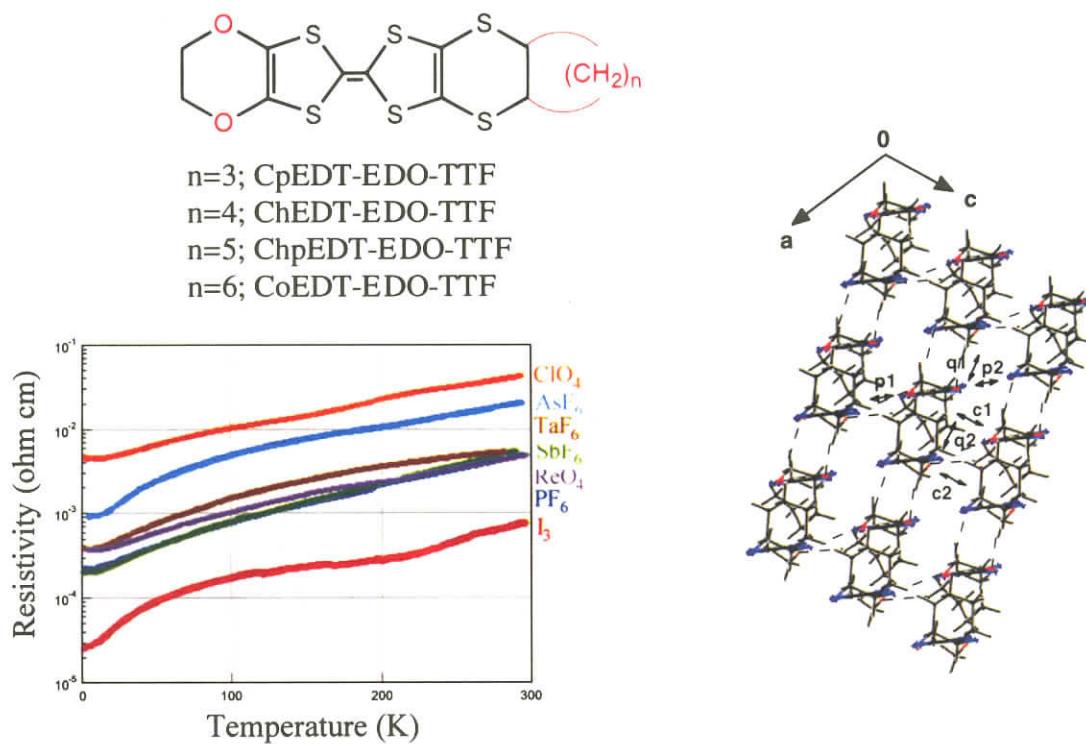


図. CyEDT - EDO - TTFの分子構造、 $(\text{ChEDT - EDO - TTF})_2\text{PF}_6$ のドナー層の水素結合ネットワークと ChEDT - EDO - TTF($n=4$)塩の電導性。

τ 型導体で見られた強磁場物性

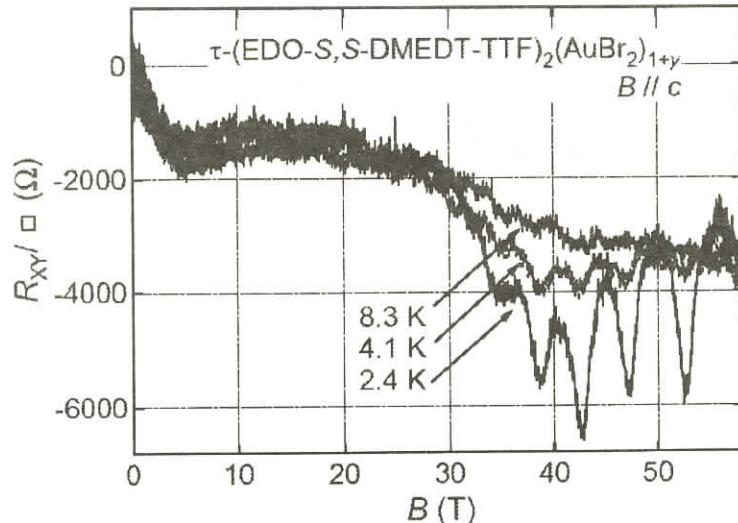
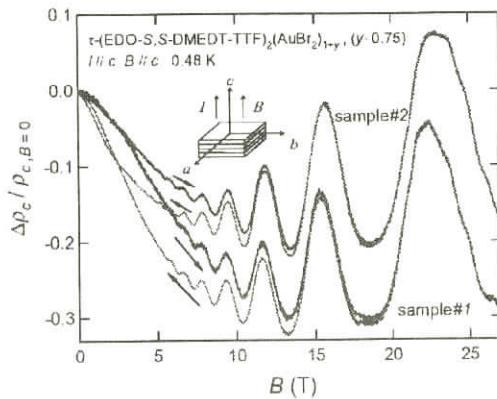
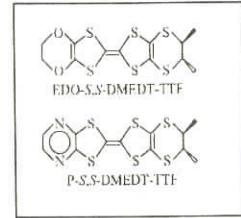
大阪市立大・理学研究科 村田 恵三

τ 型の有機伝導体は右図にあるようなドナーとAuBr₂などの線形アニオンからなる2次元導体である。2種のドナーを我々は(OO)、(NN)と区別略称している。 $(OO)_2(AuBr_2)_{1+y}$ や $(NN)_2(AuBr_2)_{1+y}$ (y=0.75~0.875)の異方性は $\rho_\perp/\rho_{\parallel}=10^4\sim10^5$ である。これらの物質の電気抵抗は30~50Kで極小を示し、He温度では室温と匹敵またはそれ以上になる。

この低温域では負の磁気抵抗、温度、磁場、磁場方向掃引による抵抗の強いヒステリシスがみられる。(NN)塩は12K以下反強磁性になるが、(OO)塩は揺らぎに留まっている。少なくともこれらの結晶では磁性と伝導が密接に関連している系にみえる。ところが最近、全域金属的な結晶が現れてきた。これらは、負の磁気抵抗も示さない。しかし、a) Shubnikov de Haas (SdH)信号はほぼ同じである。

右図が(OO)塩で抵抗minimum+負の磁気抵抗も示す“普通の” τ 型導体のSdH信号である。低温の抵抗が高いにも係わらず、両塩ともSdH信号が観測される¹⁾。最後の振動はFermi面以下Landau量子極限に近い振動である。60TeslaまでのHall効果測定を試みた。右図で4.1Kの平坦なHall効果は検討の余地はあるが、量子Hall効果を示唆する。さらに低温にするともう一つの成分の振動が巨大になり、b)量子極限との共存を考えねばならない。一方、(NN)塩では35Tesla以上で完全な絶縁体になり、c)両塩の僅かな違いが30Teslaを超える磁場では対照的に異なる新物性を示す。

これら、a~c)が新しい問題である。



1) T. Konoike, K. Murata, H. Yoshino, T. Sasaki, Papavassiliou, Phys. Rev., to be published.

τ 型伝導体の低温電子状態

東邦大学・理学部 西尾 豊

我々は τ 型有機伝導体の熱測定、伝導測定を行い、その低温電子物性を中心に特性を調べてきた。その結果低温での特異な電子状態の実態が明らかとなってきた。

τ 型伝導体は通常の電荷移動錯体とは異なり、カチオンおよびアニオンから成る伝導層をもちこの伝導層が、アニオンから成る絶縁層を介して積層している。この伝導体では磁場の角度に大きく依存した負の磁気抵抗が観測され、窒素を含んだNN結晶では、12K以下では磁気的秩序が形成されている。このような秩序の形成とともに、低温強磁場においてシュブニコフ振動などの量子振動が観測され、磁性および伝導性において興味が持たれている。

このような特異な低温電子状態に注目して、我々は0.1 - 70Kの広い温度範囲で比熱の測定を行ってきた。この結果図1に示すように高温側ではNN, OO結晶共に温度に比例する比熱を示すが、NN結晶では5Kを中心として図1および図3に示すような大きな余剰比熱が観測され、1K以下でOO結晶と比較して大きな温度に比例する比熱の存在が明らかとなった¹⁾（図2参照）。

この異常の原因を探るため試料依存性を調べた結果、NN、OO結晶両方にSchottky型が観測されるものと余剰比熱の存在しないものがあり、NMRの測定結果からScottky比熱の観測された試料では磁気秩序の形成に伴う T_1^{-1} のピークと線幅の増大が観測されるのに対し、余剰比熱の無いものでは観測されず、対応関係が明らかとなった。この違いの原因として、鴻池らによって発見された長周期構造の形成が考えられる。鴻池らの構造解析によれば、2倍周期構造がOOの試料で報告されており、この長周期構造の形成との関係を検討中である。本研究は奈良和美、梶田晃示、開康一、高橋利宏、鴻池貴子、吉野治一、村田恵三、G. C. Papavassiliouとの共同研究である。

参考文献

- 1) Y. Nishio, K. Nara, K. Kajita, H. Yoshino, K. Murata, G. C. Papavassiliou: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 379 107 (2002)

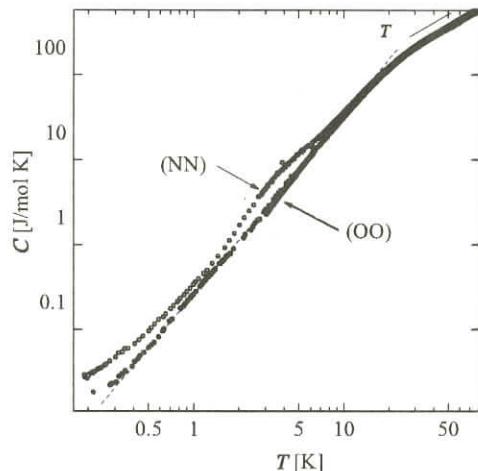


図 1

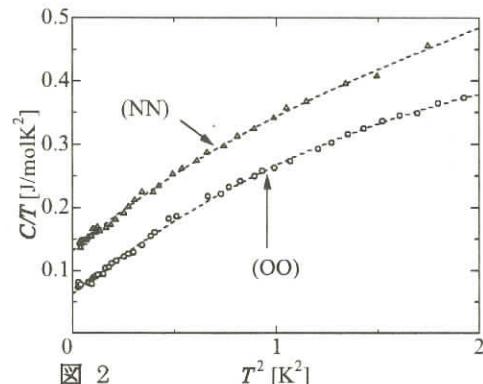


図 2

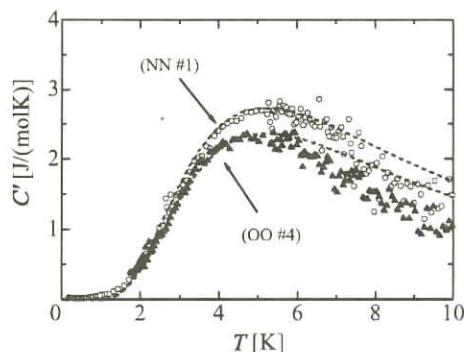


図 3

有機ナローギャップ半導体の磁気抵抗

東邦大学 梶田 晃示

我々は、 α - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ 等何種類かの有機伝導体が、高圧力下に置かれると、超ナローギャップ半導体になることを見つけだした。我々は、この物質群が示す磁気抵抗、ホール効果に興味を持って研究を行っている。ナローギャップ半導体になった試料は、低温で非常に大きな磁気抵抗効果を示す。この現象は、一つには、ナローギャップ半導体の特徴である。伝導担体の有効質量が軽いことに関連している。しかし、磁気抵抗現象の全体像はそれだけでは理解できない。低温で磁場を印加すると、抵抗は最初急激に増大するが、すぐに、飽和して、磁場依存性が小さい磁場領域が出現する。ところが、さらに磁場強度を強くすると、再び抵抗が上昇を始め、それが飽和するという振る舞いが見られる。抵抗が上昇して飽和するという現象は、 α - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ の場合、15Tまでの磁場中で、3度繰り替え返される。磁気抵抗が上昇する磁場領域では、ホール係数にピークが現れる。こうした現象が何を意味するかはまだ明らかになっていない。

磁気抵抗効果についてのもう一つの問題は、電流の方向に対する磁気抵抗効果の違いである。上記の磁気抵抗効果は、二次元伝導面内の電流に対するものである。興味があるのは、二次元伝導面に垂直に電流を流した場合の磁気抵抗効果である。 α - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ における予備的な実験で、我々は、二次元伝導面に垂直な電流を流した場合、電流に平行な磁場に対して、非常に大きな負の磁気抵抗効果を観測した。そこで、この現象の普遍性を確かめる実験を α - $(\text{BEDT-TSeF})_2\text{I}_3$ について開始した。実験は始まったばかりであるが、既に興味深い現象が観測されている。図1は、2.5kbarの静水圧下にある試料のc-軸抵抗の温度依存性である。温度を下げると、約50Kで金属半導体転移を起こした後、金属的な伝導性を示す領域が現れる。さらに低温にすると約10Kで再び、金属-半導体転移を起こす。

図2はこの状態の試料が4.2Kで示す磁気抵抗効果の磁場方向依存性である。面に平行な磁場下では正の磁気抵抗が、面に垂直な磁場下では、負の磁気抵抗が観測される。

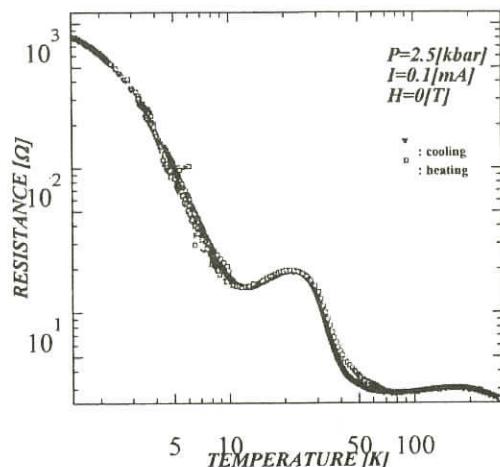


図1

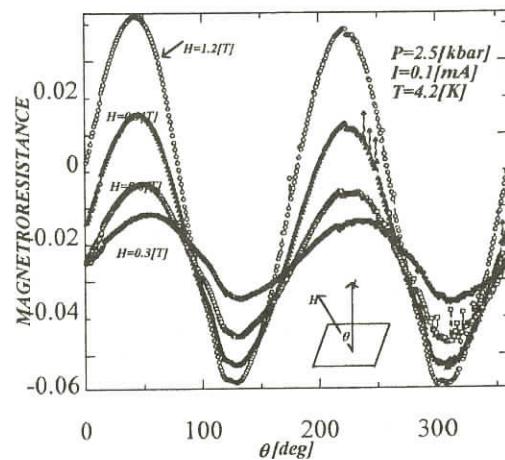


図2

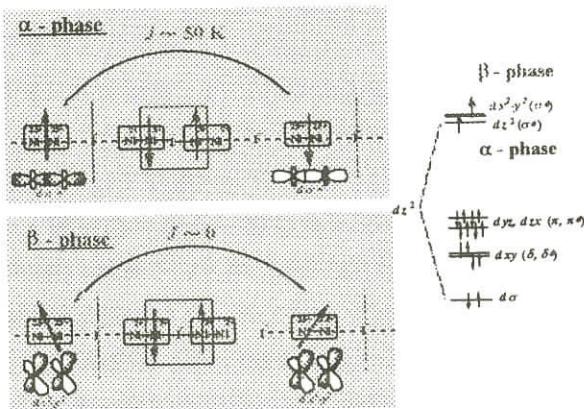
一次元金属ダイマー系における多彩な電子相

筑波大学・化学系 北川 宏

金属間結合を有するMetal-Dimer系の特徴は、一電子酸化（還元）により、強いスピン・電荷・格子結合と各種ゆらぎ効果を系内に導入できることにある。その結果として、1)一次元系のハロゲン架橋混合原子価複核金属錯体（MMX-chain）では、ハロゲン架橋金属錯体としては初めての金属伝導性と新奇な電荷秩序、磁場誘起軌道整列などが見出され、2)二次元系のルベアン酸架橋複核銅錯体においては水素ドーピングにより、金属錯体として初めての電子・プロトン伝導性が実現される。

1)一次元ハロゲン架橋混合原子価複核金属錯体

遍歴性の強い白金錯体にくらべ、 U が大きく電子相関が支配的であるNi系についての研究例は少ない。そこで $\text{Ni}_2(\text{dta})_4\text{I}$ ($\text{dta}=\text{CH}_3\text{CS}_2^-$)について研究を行った。室温における電気抵抗率は比較的小さいが ($\rho=120\Omega\text{cm}$)、全温度領域で半導体的 ($E_a=188\text{meV}$) である。また 0.65eV 付近にモット・ハバード分裂に起因する強い光学吸収 ($E_{\text{opt}} \sim U - 4t$) を示す。磁化率がスピン自由度の存在を示すことから、本系は予想通りモット・ハバード絶縁体である。最近我々は、双方向で起こる新奇な磁場誘起相転移現象（一次元反強磁性



ハイゼンベルグ・スピン系 \Leftrightarrow スピン間に相互作用のないキュリー・スピン系)を見出した。2Kで強磁場(5T)を印加すると一次元反強磁性ハイゼンベルグ・スピン系(α 相: $J \sim 44\text{K}$)からスピン間に相互作用のないキュリー・スピン系(β 相: $J \sim 0\text{K}$)へと相転移し、室温、零磁場下で準安定相として取り出せる。また、室温で強磁場(5T)を印加すると逆の過程(β 相 \rightarrow α 相)が起こり、双方向で磁場誘起相転移が起きる。この磁場誘起現象は、一次元金属錯体では本来凍結されているはずの「軌道自由度」に由来するものと予想され、軌道自由度がスピン、電荷、格子の各自由度と融合・結合することにより軌道秩序形成するものと考えられる。現在、高輝度の放射光を用いたX線散漫散乱実験、X線共鳴散乱実験及び磁気抵抗測定が進行中である。

2)二次元ルベアン酸架橋複核銅錯体

ルベアン酸架橋複核銅錯体は二次元配位高分子であり、プロトン共役酸化還元特性により水素が容易にドーピングされ、その結果電子とプロトンの伝導性を示す特異な系に移行する。熱重量分析から、相対湿度(RH)に応じて水分子を吸収・放出することがわかった。常温、RH 100%においては、多量の水(ダイマー当たり9分子)を含む。水の含有量とプロトン伝導性の関連を調べる目的で、プロトン伝導率のRH依存性を複素インピーダンス法により室温下で調べた。プロトン伝導率はRH上昇に伴い5桁以上増加し、RH 100%の下では、室温におけるプロトン伝導率としては極めて高い値 ($\sigma_p > 10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) を示した。イオン輸率はほぼ1である。従って、プロトン伝導率の上昇は配位高分子中に含まれる水分子の量に依存しており、本配位高分子の中で発現されるプロトン伝導性はポリマー中に含まれる水分子を媒介としていると考えられ、燃料電池の固体電解質であるナフィオンにおけるプロトン伝導の機構に類似しているものと推察される。

BETS系磁性超伝導体

分子研 藤原 秀紀・Bin Zhang・大塚 岳夫・田中 寿・小林 速男
東大院理 藤原 絵美子・小林 昭子

λ -(BETS)₂FeCl₄では強い π -d相互作用により反強磁性絶縁相へ転移するが、磁場を伝導面に平行に印加した場合、17-41Tで磁場誘起超伝導相が現れる事が、最近宇治らによって見出されている。この現象は、伝導電子が局在磁気モーメントとの間の反強磁性相互作用により受ける内部磁場と印加外部磁場が相殺するために起きる事が知られている (Jaccarino-Peter compensation (JP) effect)。今回、我々は λ -BETS₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄混晶系のうち、温度に伴って金属→超伝導→絶縁体転移を示す物質 ($x \approx 0.4$) について15Tまでの磁気抵抗を測定した¹。磁場が伝導面に垂直な場合には、磁場と共に絶縁体→超伝導→金属へと変化する (図1下) 一方、磁場が伝導面に平行な場合には、2.5K以上の温度では、磁場が15Tまでの範囲で絶縁体→超伝導→金属→超伝導と変化し、2.0K以下では絶縁体→超伝導という転移のみが出現する (図1上)。2.0K以上でこのような複雑な抵抗変化を示すのは、低磁場の通常の超伝導とJP効果によって現れる磁場誘起超伝導の二つの超伝導状態があるからである。また、このような特徴的な相図を持つので、絶縁体、金属、超伝導の3つの状態を僅かな磁場の変化によってコントロールすることが可能となった。

一方、我々は κ -(BETS)₂FeBr₄が初めての反強磁性有機超伝導体 ($T_N=2.5\text{K}$, $T_c=1.1\text{K}$) であり、Fe³⁺スピン系が a 軸を容易軸とするメタ磁性を示すために ac 伝導面内で超伝導の磁場効果が大きな異方性を有していることを見出している。今回、この物質について磁場を a 軸と c 軸にかけた場合の磁気抵抗を15Tまで測定した²。磁場を容易軸方向 (a 軸) にかけた場合、メタ磁性の転移磁場 (1.6T) で反強磁性超伝導状態から強磁金属状態への鋭い転移がみられた (図2挿入上図)。また、その転移点の直前に特徴的な抵抗の減少が観測されるが、これはメタ磁性転移により内部磁場が急激に成長する際に、外部磁場を一時的に打ち消し、JP効果によって超伝導状態を安定化したと考えられる。一方、困難軸の場合はそのような急激な転移はみられなかった。これらの事は超伝導状態が通常の超伝導体のように外部磁場で壊れるのではなくて、メタ磁性転移によって発生した内部磁場によって壊れることを示している。更に12.5T近傍において、抵抗異常を見いだした (図2)。これは磁場誘起超伝導のonsetを示すと考えられ、磁場を c 軸に平行にかけたときも同様に観測された。

- (1) B. Zhang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 9982-9983.
- (2) H. Fujiwara et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 6816-6817

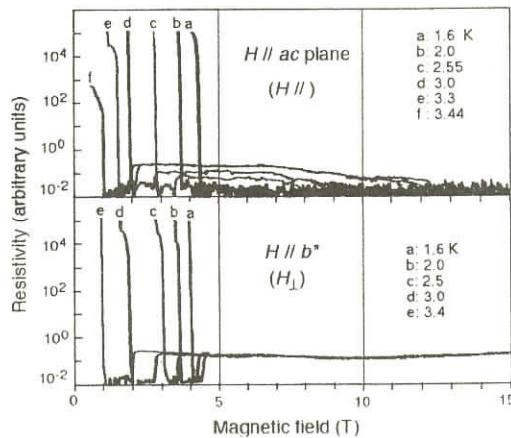


図1 λ -(BETS)₂Fe_{0.4}Ga_{0.6}Cl₄の磁気抵抗

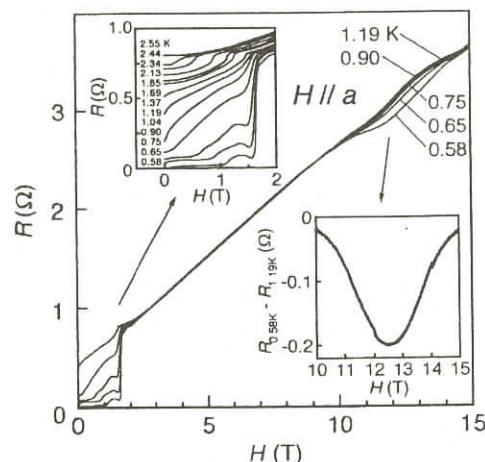


図2 κ -(BETS)₂FeBr₄の磁気抵抗

BETS系有機導体における磁場誘起超伝導

物質・材料研究機構 宇治 進也

磁場誘起有機伝導体 λ - $(\text{BETS})_2\text{FeCl}_4$ の Ga 置換系である λ - $(\text{BETS})_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cl}_4$ の一連の濃度 x の試料において、幅広い温度-磁場領域（磁場は c 軸方向）で相図を決定してきた（図 1）。これらの系の金属相では、Fe スピンは常磁性状態となっているために、強磁場ではすべての Fe スpin が磁場方向に揃っている。このスピンは BETS 分子の伝導電子に強い内部磁場を作り、この内部磁場と外部磁場がキャンセルすることで、磁場誘起超伝導相が出現すると解釈できる（Jaccarino-Peter 効果）。実際に Jaccarino-Peter 効果を取り入れた Fisher の理論式[1]を用いて、磁場誘起超伝導相はほぼ再現できる。しかし、実験で得られる超伝導相は、計算結果よりもより広い磁場範囲で存在することがわかっている。超伝導秩序パラメーターが磁場方位に周期的に振動する FFLO 状態が形成されている可能性が理論的に示唆されており、今後の仮題となっている。

一方、 λ - $(\text{BETS})_2\text{FeCl}_{4-x}\text{Br}_x$ においては、 x の増加に伴い BETS 分子の伝導電子と Fe イオンの電子との結合、 π -d 結合が小さくなることが磁化測定から指摘されている。ところが、金属-絶縁体転移温度は x の増加に伴い増加する。実際に $x=0.5$ の試料は、ゼロ磁場では約 13.5 K で金属から絶縁体へと転移する。この試料について、 c 軸方向の磁場方位での抵抗の磁場変化と、そのデータから得られる温度-磁場相図を図 2 に示す。1.7 K 以下の低温では、高磁場で絶縁体から超伝導状態へと直接転移する様子が分かる。この転移は大きなヒステリシスを伴う一次の相転移である。 λ - $(\text{BETS})_2\text{FeCl}_4$ が約 18 T で超伝導に転移するが、それよりもはるかに高磁場で超伝導へと転移することになる。この磁場誘起超伝導相がどの程度の磁場まで安定化するのか興味深い。

[1] *Helv. Phys. Acta* 45, 331-397 (1972)

共同研究者：寺嶋太一、寺倉千恵子、矢ヶ部太郎、寺井慶和、安塚周磨、今中康貴（物材機構）、田中寿、徳本圓（産総研）、坂井富美（物性研）、小林昭子（東大）、小林速男（分子研），L. Balicas, J. S. Brooks（フロリダ大）

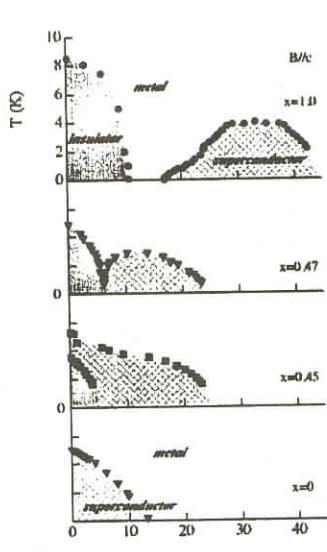


図 1 λ - $(\text{BETS})_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cl}_4$ の温度-磁場相図。

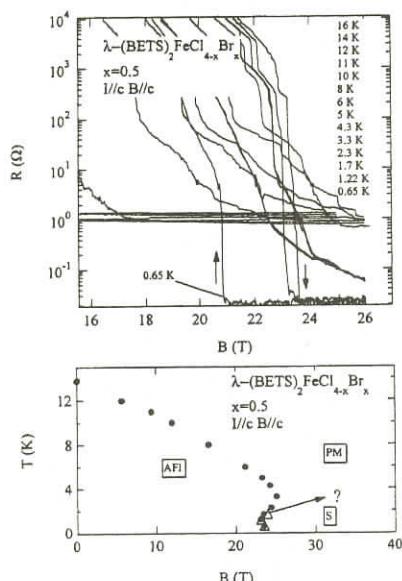


図 2 λ - $(\text{BETS})_2\text{FeCl}_{4-x}\text{Br}_x$ ($x=0.5$) の抵抗の磁場変化と温度-磁場相図。

λ -(BEDT-TSF)₂FeCl₄ の反強磁性絶縁体：非線型伝導性と強誘電性

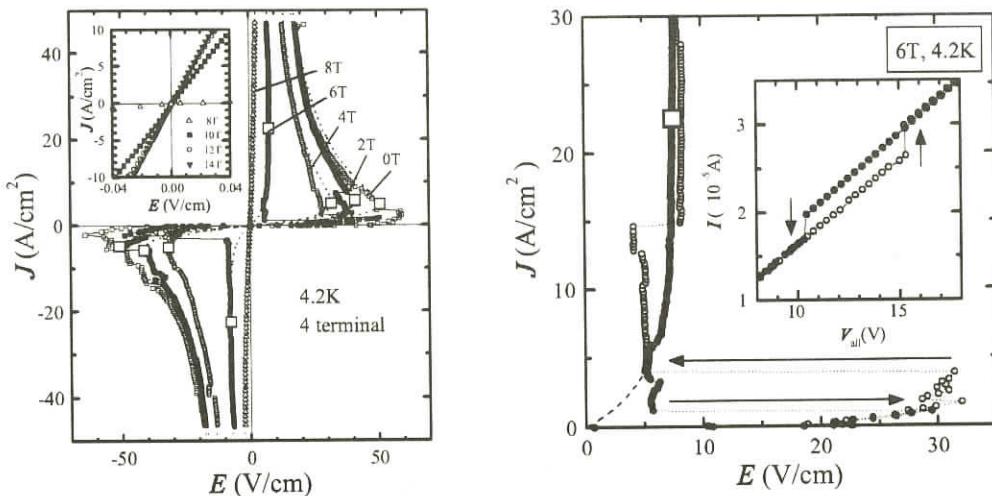
東北大学大学院理学研究科・物理学専攻 豊田 直樹

表題の物質は、8.3Kで準2次元金属状態から反強磁性絶縁体へ転移する。この反強磁性秩序は、 π 電子が電荷整列による局在化と同時に局在スピン1/2を発生し、高温の金属状態で既に存在している3価Feイオンの高スピン5/2と反強磁性交換相互作用することによりもたらされる。われわれは、このいわば π -d相互作用で誘起されるモット転移(MI転移)をマイクロ波を用いた高周波電気伝導で調べてきたが、高温の金属状態に誘電異常が存在し、MI転移が強誘電的な異常を自発的に伴なうことを示唆する現象を発見した。(文献1、2)

一方、この反強磁性絶縁体で負性抵抗を伴なう非線型伝導を観測し、電流のn乗($n=1.4$)に依存する正帰還的伝導度で説明できることを示した。(文献3)この現象は、これまで準1次元分離積層型あるいは交互積層型有機導体で見られていた現象と酷似しており、電流や電場で局所的に発生したキャリアーが自己組織的に増殖することを意味している。その実体は不明であるが、電流や電場によって局所的に誘起された「金属化」が五月雨的に増殖し、金属ストライプや金属ドメインのようなものを形成している可能性がある。

最近、われわれはこの非線型伝導に対する磁場効果を詳細に調べたので、本研究会ではその結果を報告する。下左図は、4.2Kでの電流密度Jと電場Eの磁場変化を示す。磁場とともに負性抵抗は抑制され、8T以上の磁場では消滅する。更に、10.5Tで金属に転移すると同時に、非線型伝導もなくなり、線型伝導に移る。下右図は、6T、4.2Kでのスイッチング現象を示す。挿入図は、電流を回路全体にかかる電圧でプロットしたもので、履歴を伴なう顕著なスイッチングが見られる。こういった非線型伝導の磁場効果は、反強磁性磁気秩序を磁場でコントロールすることにより生じ、誘電性と磁性が電場(電流)と磁場のもとで競合しているものと考えられる。紙幅の関係上詳細は割愛するが、講演では本物質の電流・磁場相図を示し、それをもとに現象を整理する。

1. H. Matsui et al., J. Phys. Soc. Jpn 70, 2501 (2001)
2. 豊田直樹、松井広志、日本物理学会誌 57, 575 (2002)
3. N. Toyota et al., Phys. Rev. B 66, 033201-1 (2002)



λ -(BEDT-TSF)₂FeCl₄ の高周波応答

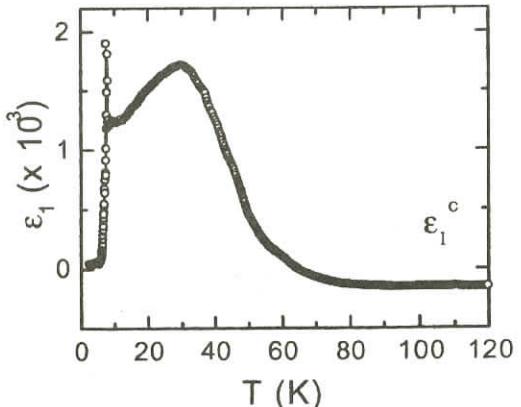
東北大学 松井 広志

準2次元 π 電子系を形成し、 π -d相関を有する λ -(BEDT-TSF)₂FeCl₄は、低温で金属・絶縁体転移($T_{MI}=8.3K$)、そして、強磁場下で磁場誘起超伝導を示すなど極めて興味深い物質である。我々は、 λ -(BEDT-TSF)₂FeCl₄のマイクロ波応答を温度、又は、磁場の関数として調べ、 T_{MI} を境に、その上下でマイクロ波応答が著しい変化を示すことを明らかにした^[1,2]。

直流電気抵抗は100K付近に極大を示した後、 T_{MI} まで金属的に約2桁減少する。また、帯磁率は、高温から約10Kまでキュリーワイス則に従い、局在3dスピンが高スピン状態($S_{3d}=5/2$)をもつことが分かる。我々は、空洞共振器摂動法により、マイクロ波帯域の複素伝導率、及び、複素誘電率を測定した結果、 $T_{MI} < T < 70K$ の温度域で異常金属状態が出現することを見出した。特に顕著な異常は、c軸方向で観測された。これまで行った16.3GHzと44.5GHz(下図を参照のこと)の誘電率 ϵ_1^c は、70K付近から 10^3 のオーダーに劇的に増加する。それと同時に、伝導率 σ_1^c は直流伝導率 σ_{dc}^c に比べて減少し、 T_{MI} 直上では約2桁小さい値をとる。面内のa*方向の誘電率 ϵ_1^{a*} 、伝導率 σ_1^{a*} にもc方向と同様に異常な振る舞いが70K付近から観測された。しかし、 ϵ_1^{a*} の増大は 10^1 の桁に留まっている。また、b*方向には、顕著な異常は見られない。異常金属状態におけるマイクロ波応答は、極めて大きな異方性をもつことが分かった。

図に示すように、44.5GHzにおける ϵ_1^c は、30K付近に緩やかな極大をとり、通常の強誘電相転移とは明らかに異なる。70Kにおいて、¹H-NMRでは、電荷不均衡化に類似したサイドピークが出現し、そして、比熱にも異常な跳びが観測された。最近、野田ら(東北大多元研)は、Spring-8を用いたX線散乱実験により、70K付近でc方向の格子に異常を観測した。その変化は極めて小さく、かつ、超格子構造は見られない。結晶全体に生じる相転移ではなく、局所的な変形が起きていることが考えられる。大きい誘電率をもち、伝導性が低いマイクロ、或いは、ナノ・ドメインが π 電子系に出現したことが期待される。

反強磁性絶縁体状態におけるマイクロ波応答には、電荷とスピン自由度に関連した集団励起が観測できた。電荷に関する集団励起は、 T_{MI} 以下の伝導率が直流のものに比べて、伝導性が高い結果として現れた。一方、スピン波は空洞共振器摂動法で測定する共振幅の変化に、マイクロ波損失の異常な増大として観測された。また、反強磁性共鳴の実験でも確認できた^[3]。



参考文献

- [1] H. Matsui, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 70 (2001) 2501; 71 (2002) 668.
- [2] 豊田直樹、松井広志、日本物理学会誌 57 (2002) 575.
- [3] T. Suzuki, H. Matsui, et al., to be published in Phys. Rev. B.

λ -(BEDT-TSeF)₂FeCl₄の放射光X線による構造異常の測定

東北大多元研 渡邊 真史、小宮山 聰、野田 幸男
東北大理 根岸 実一、豊田 直樹
JASRI 池田 直

有機導体 λ -(BEDT-TSeF)₂FeCl₄は π -d強相関系の物質であり、近年、その興味深い物性により多くの関心を集めている。本物質は約90Kでゆるやかな抵抗極大を示した後は8Kまで金属的な電気伝導を示すが、8Kで伝導を担うBEDT-TSeFの π 電子とFe³⁺のd電子の相互作用によって金属-絶縁体転移を起こし絶縁体となる。^[1]さらにマイクロ波測定では、金属相である70K近傍以下の領域以下で誘電率の増大が見られ、8Kで1次相転移的に減少することが報告されている。^[2]一方、実験室における結晶構造に関する測定では、これらの異常に対応する構造変化がこれまで見つかっていない。

そこで我々は、構造相転移の有無に関してより精密な検討を加えることを目的とし、放射光施設 SPring-8/BL02-B1で300K～4Kの範囲でX線回折による格子定数(1/c*方向)の精密な測定を行った。その結果、(1)70K近傍で格子定数の温度依存性に変化が起きていることが見いだされた、(2)8Kで1次転移を示唆すると思われる格子定数の跳びを観測することができた。この跳びの大きさはab面間の距離に換算すると約0.0008Åに相当する。また、8Kではピーク強度にも急な変化が観測されており、この転移点で分子のシフトを伴う1次の構造相転移が起きたと考えられる。さらに、今回測定した(007)反射では、70Kから8Kの範囲ではピークプロファイルに僅かな乱れが観測された。これは、この温度領域で例えばrelaxor等に見られる様なマイクロドメインの形成など結晶構造の相関長に関わる何らかの異常が起きていることを示唆している。結晶構造解析の結果に関しては、室温から20Kまで何ら変化しておらず、70Kの異常が局所構造に由来しているものと考えている。

参考文献

- [1] H. Kobayashi, H. Tomita, T. Naito,
A. Kobayashi, F. Sasaki, T. Watanabe and
P. Cassoux: J. Am. Chem. Soc. **118** (1996) 368.
[2] H. Matsui, H. Tsuchiya, E. Negishi, H. Uozaki,
I. Ishizaki, Y. Abe, S. Endo and N. Toyota:
J. Phys. Soc. Jpn, **70** (2001) 2501.

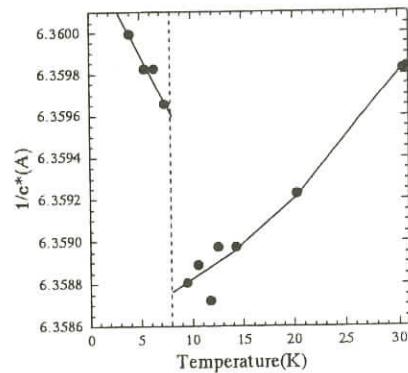
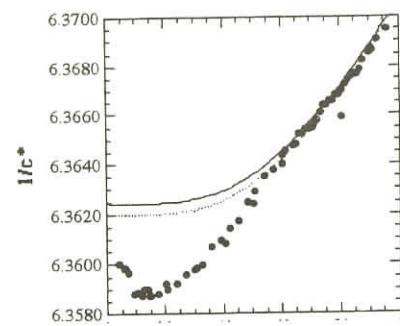


図. 格子定数(1/c*方向)の温度依存性とその8K近傍の拡大図。上図の実線はデバイ近似による計算値

有機トランジスター－薄膜から分子へ－

分子科学研究所 多田 博一

有機電界効果トランジスタ(OFET)は、1990年代後半になりペンタセン蒸着膜が、アモルファスシリコンに匹敵する $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度の正孔移動度を示したことや、大気中でも安定なN型半導体特性を示す材料が見出されたこと、インクジェットプリントやスクリーン印刷のような簡便な手法で作製できることが示されたことにより、米国、ドイツ、オランダ、および日本などでフレキシブル化、低成本化を意図した全有機デバイスの開発研究が活発化している。

一方、無機半導体デバイスにおける微細化の物理的・技術的限界が見え始め、新しいパラダイムに基づくデバイス設計の必要性が指摘されている。そのひとつとして、有機分子を高度に組織化した分子スケール素子が検討されている。走査プローブ顕微鏡をはじめとするナノ計測・加工ツールの急速な進歩により、構成要素となる単一分子あるいは小数分子系の電気特性を計測することも可能となり、分子スケールエレクトロニクスとよばれる研究領域が着実に広がっている。基礎特性を調べる方法のひとつとして、電界効果トランジスター構造が用いられ、1本のカーボンナノチューブや単一分子を用いた研究が行われている。

これらの素子の実現のために避けて通れない課題は下記の3点である。

- (1) 不純物の問題、吸着ガスの問題
- (2) 信号（キャリア）の入出力インターフェースの問題
- (3) グレイン境界でのキャリア輸送の問題

我々は、下記のようなアプローチで、これらの問題の解決の糸口を掴みたいと考えている。

(1) 超高真空中での高純度有機材料の取り扱い（薄膜FET）

有機材料の多くはp型半導体特性を示す。これは、作製時あるいは計測時に不可避な酸素の吸着により、有機材料から電子が引き抜かれ、結果として正孔が多数キャリアとなるからである。一般に酸素の吸着は強く、通常の脱気や加熱では除くことができない。そこで、昇華精製を繰り返した高純度試料を用い、超高真空中で成膜から計測を一貫して行うことにより、酸素の影響を受けない状態での物性計測を試みている。

(2) メッキによるヘテロ電極の作製（薄膜FET）

金属電極をメッキにより作製することにより、さまざまな種類の金属を用いることができる。ドレン側に金、ソース側に銀といったヘテロ電極の作製も可能となり、キャリアの注入に関する検討を行っている。

(3) メッキによるナノギャップ電極の作製（薄膜FET、分子エレクトロニクス）

グレイン境界での影響をなくすため、ナノメータースケールの間隙を持った電極をメッキにより作製し、そこに单一グレインを挟み込んで電気特性を計測している。

(4) シリコン-炭素共有結合性入出力インターフェースの構築（分子エレクトロニクス）

金／有機材料のシステムが最も研究されているが、それに代わるシステムとしてシリコン／有機分子のシステムを構築し、インターフェースの電子状態を調べている。シリコンは、ドープ量により伝導度を変化させることができる。さらに微細加工技術を活用することができるなどの利点を有する。

これらのアプローチの現状と問題点を紹介する。

分子性有機トランジスタの作製と評価

千葉大学 工学部 工藤 一浩

有機半導体材料は軽量、柔軟性、低コスト化といった特長を有し、Si、化合物半導体に続く、第三の半導体材料として注目されてきた。その中で有機トランジスタの研究は1980年代初頭から盛んに行われ、低分子、高分子系有機半導体素子の基礎的特性が数多く報告されている。また、欧米の論文でも日本の研究報告が多く引用されるように、日本におけるこの分野の研究は先駆的なものとして認識されている。しかしながら、有機半導体材料は無機半導体材料に比べ、低移動度、高抵抗の特性が反映され、実用的な観点からはあまり注目されなかった。最近になって、アモルファスSiに匹敵する移動度を持つ有機半導体材料、および全有機系集積回路や有機系トランジスタと組み合わせた有機ディスプレイパネルの試作例が発表され、有機材料の軽量、柔軟性の特長を活かした情報タグ、スマートカード、ディスプレイパネルといった携帯用電子機器応用として期待されるようになった。

図に示すように、有機トランジスタの課題をブレークスルーするためには、「有機材料物性の向上と新材料の探索」「デバイス構造の改善」「新しい動作メカニズム」による高性能有機トランジスタの開発が必要である。ここでは、主に低分子系有機半導体材料を用いた複合型有機発光トランジスタ、ドナー・アクセプタ層状構造素子の作製とその評価技術について紹介する。特に、複合型有機発光トランジスタは駆動部分として縦型FET（静電誘導トランジスタ:SIT）を有しており、従来の横型FET構造に比べ、低電圧制御、大電流制御、高速動作が可能であり、有機デバイスの特長である軽量、大面積ディスプレイ用素子として有望である。このような国内外の有機電子デバイスに関する研究背景を踏まえ、有機材料物性、素子評価技術に加え、新しいデバイス構造や動作メカニズムに基づく研究を広い分野の研究者により進めることが今後の進展に重要である。

有機トランジスタの課題

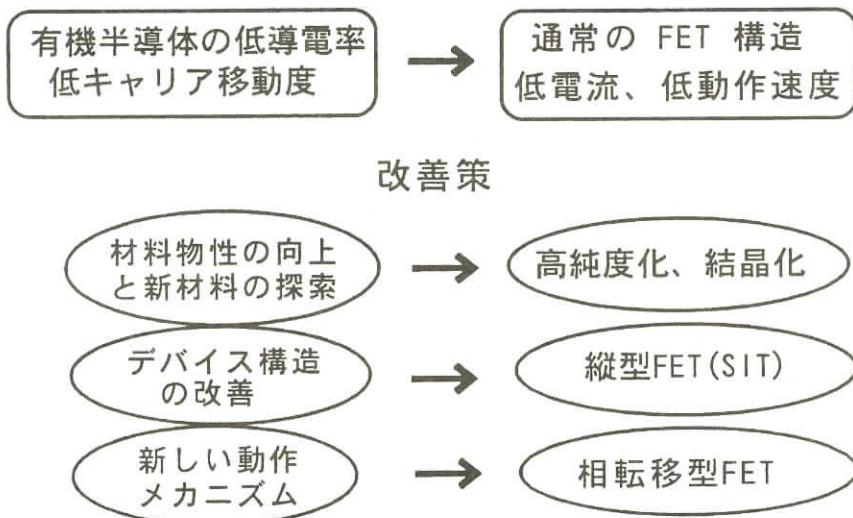


図 有機トランジスタの課題と改善策

電荷移動錯体結晶の電界効果ドーピング

北海道大学電子科学研究所 長谷川 達生

電界効果型トランジスタ（FET）構造を、シリコン半導体以外の様々な材料に適用しようとする試みが、物性物理学の分野で幅広く注目されている。特に、ある種の有機電荷移動錯体系半導体に代表される、電子相関により電荷ギャップを生じた強相関電子材料では、FET構造を利用した電界効果キャリヤドーピングによって、従来のシリコンFETを遥かに凌駕するデバイス動作が可能になると期待される。しかしながら、物性論の展開に必須とされる単結晶を考える限り、酸化膜形成やヘテロ界面のエピタキシャル成長が可能な従来の無機半導体と比べ、それ以外の単結晶材料を用いたFET素子の形成は一般に極めて困難であり、現在、その方法論の開発が強く求められている。

本講演では、有機高分子薄膜を絶縁膜として用いた新しいゲート絶縁層形成法を利用して、いくつかの分子性半導体結晶上にFET素子を形成した結果について報告する。分子性半導体結晶では、無機半導体と比較して表面準位の形成が少なく、かつ固有半導体-電極間のオーム性接触を確保することが可能であるため、良質な結晶界面上でのソフトな絶縁膜形成法により、比較的容易にFET素子を構築することが出来る。中でも、図1に示す一次元モット絶縁体型電子構造を持つ電荷移動錯体・(BEDT-TTF)(F_2 TCNQ)結晶によるFET素子では、低温において、正孔、及び電子いずれの電荷担体の注入においても表面コンダクタンスの増大が見られる、アンバイポーラ型動作が確認された。図2に、この素子について低温40Kで測定した、印加ゲート電圧とドレイン電流変化分の間の関係を示す。講演では、ユニポーラ型とは大きく異なる振る舞いを示すアンバイポーラ型FET素子の動作特性解析に必要な諸概念を整理し、これをもとに、得られたFET素子の低温動作特性について議論を行う。

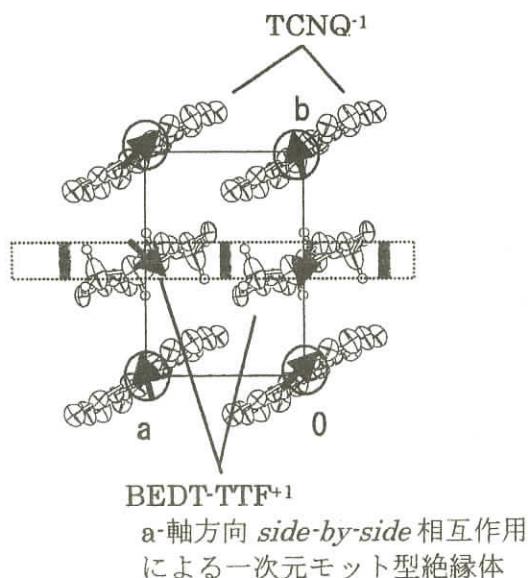


図1 (BEDT-TTF)(F_2 TCNQ)の
結晶構造と電子構造

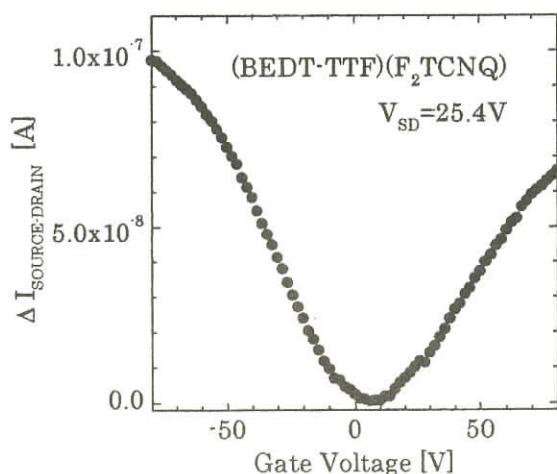


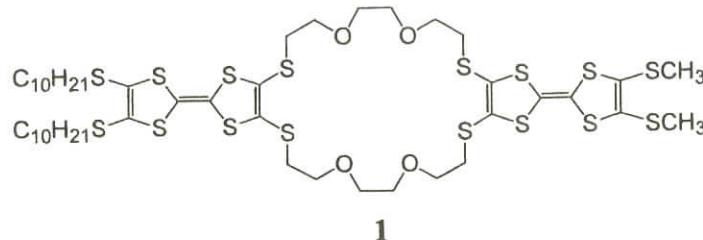
図2 印加ゲート電圧
vs. ドレイン電流変化

分子集合体のナノワイヤ構造

北海道大学電子科学研究所 中村 貴義

我々は、機能性分子を自己集積させることにより、分子デバイス等の基本となる複雑なアーキテクチャーを容易に構築する方法を確立し、さらにその高度に秩序だった組織体における、分子あるいは分子集合体間の協同的な相互作用に基づく複合的な機能を開拓することで、分子エレクトロニクスデバイスを構築することを目的に研究を進めている。その中で最近、イオン認識能を有する分子であるマクロサイクリックTTF(1)の F_4TCNQ 錯体、 $(1)(F_4TCNQ)_2$ にLB法を適用すると、基板上に配向したナノワイヤが形成することを明らかにした。

図1に示す分子1は、導電性を担うTTFユニット2個、イオン認識能を有するマクロサイクリック部位、疎水性のアルキル基、の3つの部分からなる。電荷移動錯体を形成することで、分子は全体として両親媒性となり、LB法が適用可能となる。錯体にLB法を適用すると、2次元的な超薄膜でなく、むしろナノワイヤ構造の形成が優先する。



これまでに得られている分子ナノワイヤの構造を図1に示す。基板にマイカ（雲母）、下層水に K^+ を導入した場合に得られたネットワーク構造をAFM（原子間力顕微鏡）により測定したものである。分子ナノワイヤの大きさは、典型的には幅～50nm、高さ～2.5nm、長さ～数μmである。分子の大きさを考慮すると、高さ方向は1～2分子、幅方向には～20分子が並んでいることになる。ナノワイヤの配向方向はマイカ表面の対称性を反映して C_6 の対称性を示している。

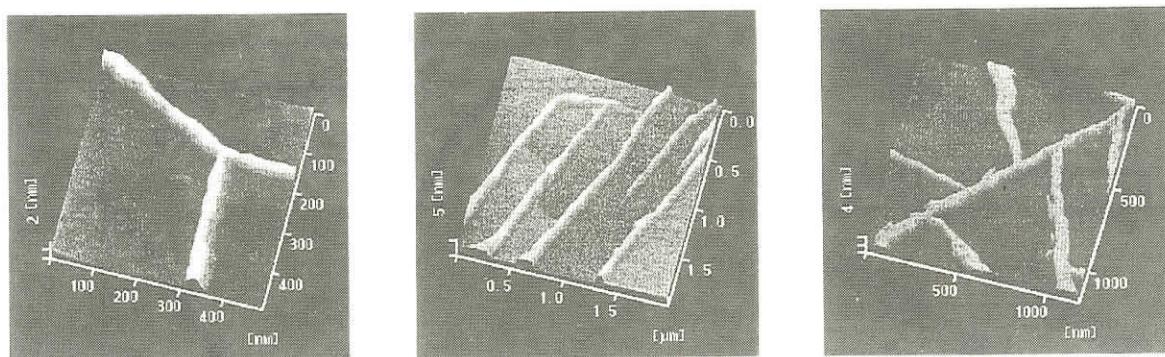


図1 電気伝導性分子集合体から形成されたナノワイヤ構造

参考文献

- [1] T. Akutagawa, T. Ohta, T. Hasegawa, T. Nakamura, R. Azumi, H. Tachibana, M. Matsumoto, C. A. Christensen and J. Becher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **99**, 5028-5033 (2002).

カーボンナノチューブ・ピーポット物質の構造と電子物性

名大院理 篠原 久典

カーボン・ナノテクノロジーの出現：

私は、ナノカーボン物質を基幹物質とした材料ナノテクノロジーをカーボン・ナノテクノロジー（carbon nanotechnology）と呼んでいる。とくにフラーレンとカーボンナノチューブはナノカーボン物質の中でも中心的な材料だ。フラーレンの発見から15年余り、カーボンナノチューブの発見から10年余り経った。この間、2種類のナノカーボンについて基礎科学と産業応用はめざましく進展した。これらの物質はなぜ基礎と応用の研究者、大学と民間企業の研究者の興味を等しく惹きつけるのか。その特殊な分子構造が従来の材料にない極めて特異な性質を生み出すことがわかつってきたからだ。

ピーポット物質の誕生：

最近、私の研究グループはソウル国立大学のYoung Kuk教授の研究グループと共同で、金属内包フラーレンをSWNTの内部に内包したフラーレン・ナノチューブのハイブリッド物質（通称、ピーポットpeapod、サヤエンドウ）をもちいると、ナノチューブのバンドギャップを自由にコントロールできることを発見した^[1]。ピーポッドの合成はいたって簡単で、分子状のフラーレンを開口されたCNTに気相でドープする。すでに2000年に名古屋大学と名城大学の共同研究グループは、ガドリニウム金属内包フラーレンを内包した、最初のピーポット ((Gd@C₈₂)n@SWNT) の合成に成功している^[2]。

金属内包フラーレン・ピーポットを用いると、バンドギャップ・エンジニアリングを1本のSWNT中で出来ることを、極低温超高真空走査トンネル顕微分光 (LT-UHV-STM/STS) を用いて示した^[1]。さらに1本の金属内包フラーレン・ピーポットを用いると、ダイオードやトランジスターなどのエレクトロニクス・デバイス^[3]だけでなく、将来は量子カスケード・レーザーなどのレーザー・デバイスや量子コンピューターへの応用にも大きな期待がもたれている。

参考文献

- [1] J. Lee *et al.*, *Nature*, **415**, 1005 (2002).
- [2] K. Hirahara *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5384 (2000).
- [3] T. Shimada *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4067-4069 (2002).

有機分子によるカーボンナノチューブのキャリアドーピング

東北大金研 竹延 大志、高野 琢、岩佐 義宏

カーボンナノチューブはグラファイトの一層に相当するグラフェンシートを筒状に丸めたものであり、特に一層からなるものを単層カーボンナノチューブ(SWNT)と呼ぶ。SWNTは直徑が0.7-2.0nm程度なのに対して長さが数十μmにも達するため、大きなアスペクト比を有する理想的な一次元ワイヤーとみなす事が出来る。さらに、その電子状態は『グラフェンシートの巻き方』に大きく依存しており、同じ直径でも巻き方が異なると金属にも半導体にもなり得る。そのため、ナノテクノロジーを支える電子材料として多方面から期待されている。また、グラファイトやフラーレンのインターハイドレート化合物が超伝導を含む極めて魅力的な物性を発現している事を考慮すると、SWNTのドーピング特性は物性物理の観点からも非常に興味深い。これまでにホールドーピング(臭素・沃素)だけでなく電子ドーピング(カリウム・セシウム)も報告されており、SWNTは両方的(amphoteric)ドーピング特性を持った極めて特徴的な分子性物質であることが明らかとなってきた。このような特性は電界効果を用いてのドーピングでも確認されており、シリコンに替わるデバイス材料としても注目されている。本研究では沃素やカリウムではなく、ドーパントにTCNQやTDAEなどに代表される電子受容能や電子供与能が強い有機分子を用いて、今までにないSWNT化合物の探索と新機能開拓を試みたのでこれを報告する。試料の評価は、TEM・X線回折・光吸収・ラマン分光を用いて行った。図1に、X線回折の結果を示す。SWNTは互いに凝集し束状(bundle)になる事が知られている。このbundleは三角格子を形成しており、特に三角格子の指数(10)に相当する反射は強い強度を持つことが知られている。この反射はbundleの隙間にドーパントが入ると格子の拡張により低角度側にシフトし、SWNT内の空孔にドーパントが内包されると強度が変化する事が期待される。我々の結果は明らかに後者であり、SWNT内に有機分子がインターハイドレートされている事を強く示唆している。このことより、単純な化合物ではなく新たな分子性物質が合成されている可能性が強い。図2に、光吸収の結果を示す。5600cm⁻¹付近の吸収は、半導体SWNTにおける第一電子励起に相当するものである。有機分子を反応させることで強度が減少しており、キャリアのドーピングに成功している事を示している。また電荷移動量は、分子のイオン化エネルギーや電子親和力と相関があると思われる。

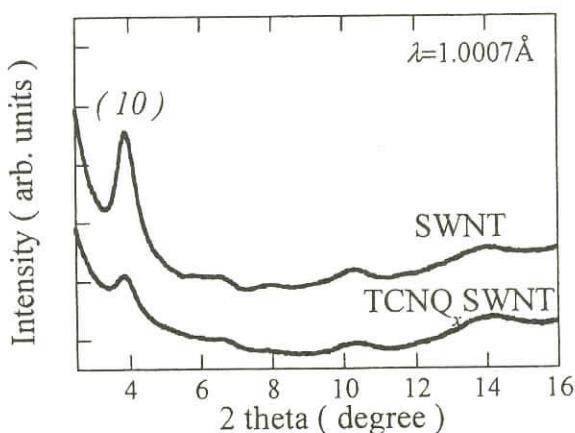


図1:SWNTとTCNQ_xSWNTのX線回折パターン

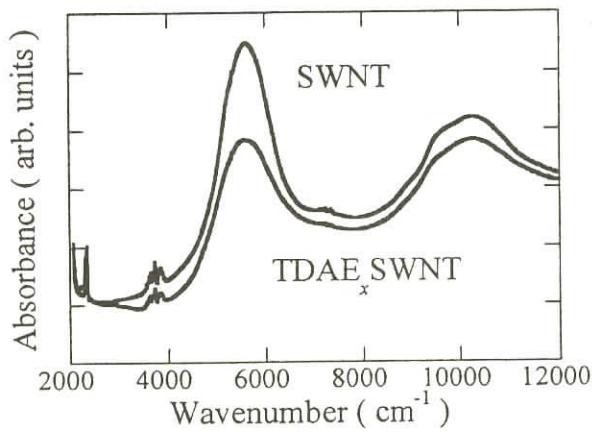


図2:SWNTとTDAE_xSWNTの光吸収スペクトル

カーボンナノチューブの電気伝導

理化学研究所 塚越 一仁

カーボンナノチューブをナノサイズブロックと見なし、これを単位材料として組み立てて機能を創製することを目的としている。このために現段階としてナノチューブの基礎特性を明確化する実験を行っている。講演ではナノチューブ自体の伝導特性やナノチューブ間の伝導制御を目指した研究などをまとめてレビューする予定である。

ここではこのナノチューブを中心としたナノ材料間の電子移動制御の試みを紹介する。例えばナノチューブを電子回路構成材料に利用すると想定するとナノチューブ間の伝導の情報が必要となる。ナノチューブを配線材料として使うことを考えると、配線の交差点での電流の流れやナノチューブを伝導チャネルとしたトランジスターとナノチューブ配線の接続などである。このナノチューブ間の電子移動を調べるために図1のような互いに交差した2本のMWNTを用いてメモリー構造を作製し、MWNT間の電荷移動をゲート電圧により制御してチューブ間伝導を調べた。互いに交差した2本のMWNTを伝導チャネル（上側）とナノチューブノード（下側）として用いた。チャネルとして用いたMWNTには電極をとりつけ、電子の輸送を制御するためにゲート電極を2本のMWNTに隣接して取り付けた。まずこのチャネルMWNTは室温においてオーミックでありゲート電圧印加において全く変化しない。このような室温で金属的なナノチューブは通常低温においてもゲート変化は通常観測されない。しかし、ノードMWNT付き金属ナノチューブチャネルにバイアス電圧を印加してゲート電圧を掃引すると40K以下において明確なヒステリシスループが観測される（図1）。このヒステリシスループは伝導チャネルMWNTからキャリアがノードMWNTに輸送されノードが帶電し、チャネルMWNTの抵抗が変化することで説明できる。つまり2つのナノチューブによってフラッシュメモリが構成されていることになり、ゲート電圧によって2本のMWNT間電荷輸送が制御されている。つまりチューブ間トンネル障壁の存在を示す。このノードMWNTに蓄積されている電荷数は約数10個であった。

同様の構造でカーボンナノチューブと金属ナノサイズ材料との接触メカニズムを調べることも出来る。MWNTと金コロイド粒子を組み合わせてメモリー構造を作製し、1つの電荷移動を検知する実験を行い2つのナノ材料間のトンネル障壁を評価した。この結果も紹介する。

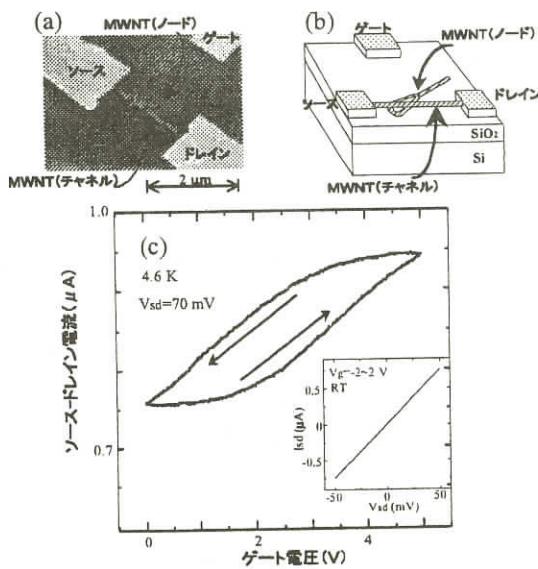


図1 (a)オーミック電極をつけたチャネルMWNTとノードMWNTを有する素子の電子顕微鏡写真。(b)試料の模式図。(c)4.6Kでのナノチューブのチャネル電流のゲート電圧スイープ依存性。挿入図は室温での電流電圧特性。オーミックでありゲート電圧に対して全く変化しない。

ET塩における電荷秩序と電荷のゆらぎ

学習院大理 高橋 利宏

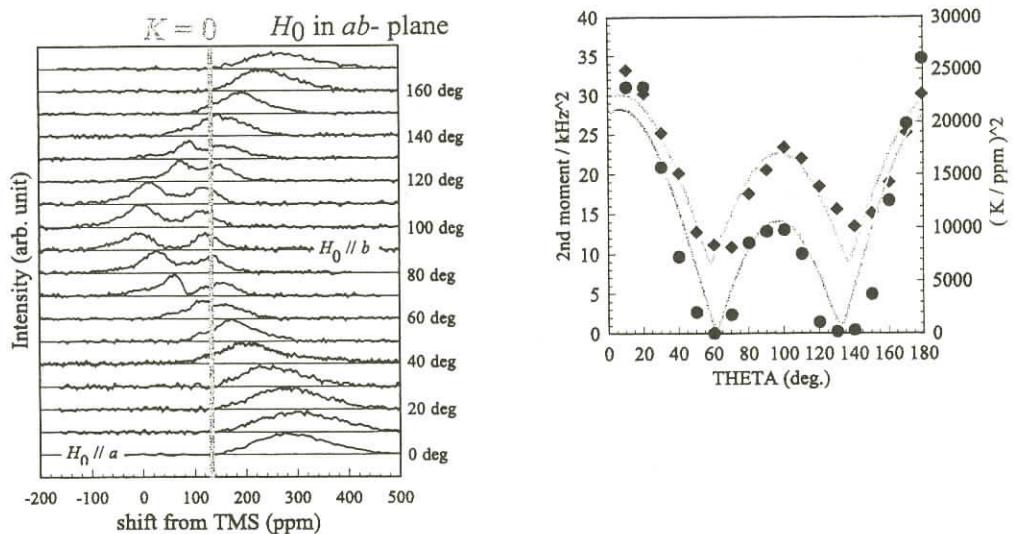
最近、非2量体ET塩の絶縁相は「電荷秩序」を伴う新しいタイプの絶縁相であることが、NMR、ラマン分光等の実験から明らかにされた。「電荷不均衡」、「電荷秩序」または「電荷整列」の現象は類似の他の系でも見出されており、電子相関の新しい発見として注目されている。ここでは、 θ -RbZn(SCN)₄、 θ -CsZn(SCN)₄および α -I₃において見出された「電荷整列」に関連した最近の実験事実について紹介し、「電荷整列」の新しい側面を議論する。

θ -RbZn(SCN)₄、 θ -CsZn(SCN)₄における「電荷のゆらぎ」

θ -RbZn(SCN)₄塩は190Kで「電荷整列」を伴う金属絶縁体転移を示すが、高温から転移温度に近づくとNMRの吸収線幅が著しく増大することが見出された。このメカニズムは不明であったが、我々は、この線幅の異方性がナイトシフトの二乗に極めて良くスケールすることを見出し、線幅の増大が「電荷整列」の前駆現象としての「電荷のゆらぎ」によるものであることを結論した(下図)。 θ -CsZn(SCN)₄塩では低温まで電荷整列の長距離の秩序は生じないが、同様な異方性を持つ線幅の増大が約150K以下で観測される。有効電荷は線幅の絶対値から+0.3~0.7倍の範囲に広がっており、ゆらぎの周波数は数10kHz以下であることが結論される。このようなほとんど静的な大きな「電荷ゆらぎ」が存在するとき、この状態を通常の金属相と考えて良いかどうかは疑問である。

高圧下の α -I₃塩における磁性

α -I₃塩は常圧、135K以下で「電荷整列」を伴う金属絶縁体転移を示すが、「金属相」の200Kにおいても絶縁相と同じストライプ状の「電荷の不均衡」が観測されている。実効電荷の比は0.45:0.55と見積もられる。15kbar以上の圧力下ではこの絶縁相が抑制され、いわゆる異常に高い移動度を持つ「ナロウギャップ半導体相」が出現する。我々は、この状態で単結晶¹³C-NMRを行っている。吸収線のシフトから見積もったC-サイトにおける局所磁化率の温度依存性は、ホール係数から見積もられたキャリア数の急激な温度依存性とは一致せず、電荷とスピノの自由度が異なる温度依存性を持っていることを示唆する。我々は、この金属相の異常な伝導は「電荷のゆらぎ」の存在と関連したものと考えている。



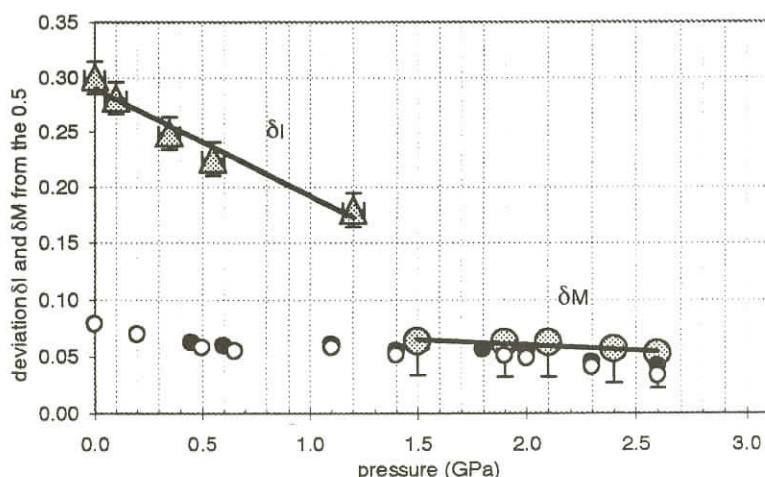
θ -RbZn(SCN)₄塩の200K(転移直前)における吸収線形の角度依存性(左)と、2次能率とナイトシフトの相関。

BEDT-TTF塩における電荷の局在と整列

分子研 薬師 久弥

我々の研究室では、赤外・ラマン分光法を用いて電荷整列を伴う相転移を示す物質を系統的に研究している。電荷整列は遍歴性の電子が局在化する事に起因しているが、 θ -型、 α -型、 β'' -型のBEDT-TTF(ET)のように二量体構造をもたない物質では、電荷の局在化に伴って電荷密度に濃淡が生ずる。この濃淡を調べるために我々は偏光ラマン分光法が有効であることを報告した^{[1],[2]}。 θ -型の塩では2面角の非常に広い物質から狭い物質まで研究し、その結果、以下のようなことを明らかにした。(1) θ - $(ET)_2RbZn(SCN)_4$ を含めてそれよりも2面角の広い(バンド幅の狭い)物質の示す相転移は電荷整列を伴っている。(2)これらの物質の高温相は低抵抗ではあるが金属ではない。電荷に敏感なラマンバンドの線形はこれらの物質の高温相が大きな電荷密度のゆらぎをもつことを示唆している。しかも、このゆらぎはバンド幅が狭くなるに従って顕著になる。 α - $(ET)_2I_3$ の高温相では僅かに不均一な電荷密度が観測されるが、これはバンド模型で説明できる程度の不均一性である。ところが、低温相の不均一性は非常に大きく、電荷の局在化を考えないと説明できない。さらに下図に示すように、不均化の圧力依存性は高温相と低温相には顕著な差があり、 α - $(ET)_2I_3$ の相転移も電荷整列を伴っていると結論できる。低温相では、高温相にある対対称中心が破れ、4分子が全て異なる電荷密度をもつように変化する。そして、加圧するとKino & Fukuyamaの平均場理論が予言するように、^[3]これらの電荷分布が高温相の電荷分布へ収束するように変化する。高温相の電荷ゆらぎは θ -型の塩ほど顕著ではない。おそらく、 θ -型の電子相図の高温相には金属相とゆらぎの大きい非金属相との間に境界があり、 α - $(ET)_2I_3$ はこの境界領域に位置していると考えている。

図 α - $(ET)_2I_3$ の 20K における電荷不均化の圧力依存性。 δ_I は CO 相における平均価数 0.5 からのずれを表し、 δ_M は金属(半金属あるいは微小ギャップ半導体)相における平均価数 0.5 からのずれを表す。 δ_I は圧力と共に均一価数へ近づいてゆく。小さい黒丸と白丸は 100K と 150K のデータ。



参考文献

- [1] J.Ouyang, et al., *Phys. Rev. B.* **63**, 54031(6)(2001).
- [2] K.Yamamoto, et al., *Phys. Rev. B.* **65**, 85110(8)(2002).
- [3] H. Kino and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 1877(1995).

θ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ の電荷秩序と誘電応答

早稲田大学理工学部 寺崎 一郎

最近、本質的不均一という問題が、凝縮系物理学の様々な分野で注目されつつある^[1]。とりわけ高温超伝導体では、ストライプ^[2]と呼ばれるスピン・電荷の相分離や、電荷の本質的不均一^[3]が観測され、超伝導発現機構との関連が議論されている。ここで問題にしている相分離や不均一は、反強磁性という共通の相互作用から生まれた異なる相の競合が源になっている点が特徴である。これはマンガン酸化物の磁気リラクサー、PZT-PT系強誘電体のモルフォトロピック相境界の物性と同根の問題と思われる。このような相分離は、しばしば電荷の不均一を伴うため誘電率が良いプローブとなる。我々は、高温超伝導体の金属-絶縁体転移を研究するために、その誘電応答をしらべてきた。その結果、高温超伝導母物質では、ある種の電荷不均一／電荷秩序が形成し、大きな誘電応答を示すことがわかった^[4]。

電荷秩序と誘電応答の関係を調べるために、我々は高温超伝導母物質の参照物質として、 θ 相 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ の面間方向の誘電率を測定した^[5]。この系は190Kで金属-絶縁体転移を起こし、低温で電荷秩序を持つ。電荷秩序のゆらぎに由来する誘電応答はCole-Coleの式に従う誘電緩和が見られる。図に示すように、もっとも特徴的な点は、転移温度以上でも電荷秩序に由来すると考えられる誘電緩和が観測されることである。これは、金属状態にもなんらかの電荷秩序によるゆらぎが形成されていることを示唆し、電荷秩序は金属-絶縁体転移温度以上からすでに存在していることを意味する。190K以上の金属状態の誘電応答は、様々な点で高温超伝導母物質の誘電応答と類似しており、今後より定量的な比較を試みたい。

本研究は、研究室の大学院生である稻垣宏一君の実験結果に基づいている。有機伝導体結晶は東京大学物性研究所の森初果氏に提供していただいた。

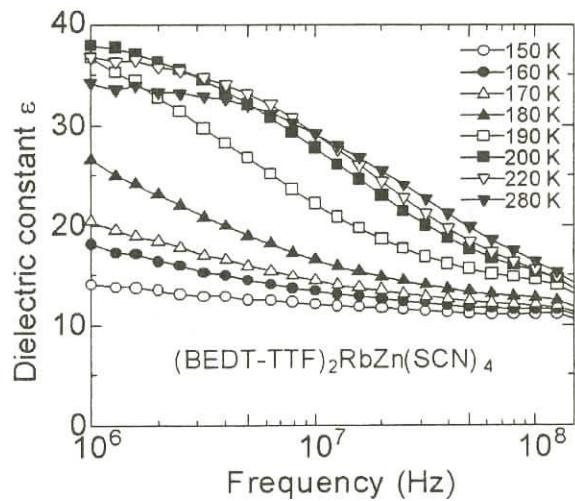


図 θ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$ の面間誘電率

参考文献

- [1] 第26回日本応用磁気学会学術講演会シンポジウム「ナノスケールの構造ゆらぎと新物性」(2002年9月18日、東京農工大)
- [2] V. J. Emery, S. A. Kivelson and J. M. Tranquada: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 96 (1999) 8814 (cond-mat/9907228).
- [3] S. H. Pan et al: Nature 413 (2001) 282.
- [4] T. Takayanagi, M. Kogure and I. Terasaki: J. Phys. Condens. Mat. 14 (2002) 1361.
- [5] K. Inagaki, I. Terasaki and H. Mori: Proc. of LT123, Hiroshima, Aug. 2002(印刷中).

擬一次元TMTTF系の ^{13}C NMR

分子研 藤山 茂樹、中村 敏和

擬一次元系有機導体 $(\text{TMTTF})_2X$ 系列のうち、 $X=\text{Br}, \text{SCN}$ 塩はともに反強磁性（整合SDW）基底状態を持つことが知られている。Br塩が常温から100Kまでの広い範囲において金属的電気伝導を示し、100K以下で半導体的な伝導に移行するのに対して、SCN塩は180K付近で比較的急峻に金属から絶縁体に移行する。これらは陰イオンに対称中心がない場合に観測される陰イオン秩序転移による結晶構造の変化や、それに伴う電子状態の変化と関連づけられて議論されている。

我々は、二重架橋位置炭素核を ^{13}C にラベルしたSCN塩のNMR測定の結果、170K以下の温度領域において、 ^{13}C NMRスペクトルラインの分裂が観測され、SCN陰イオンの秩序化 $q=(0, 1/2, 1/2)$ ^[1] が起こっているため、と考えることができる。ここで観測される共鳴線の分裂は、ほぼ等しい幅の二つの共鳴線に分裂しており、典型的な電荷秩序系で観測されるような超微細磁場の大きさと相関をもつ共鳴線幅の不均一性は観測されない。また、分裂した共鳴線は温度降下にともない再びmergeしていく、120Kでは常温付近のスペクトルと似た形状を示す。

また、さらに低温($T < 100\text{K}$)において、NMRスペクトルに共鳴線幅が有意に広がっている新しい共鳴線が現れる。この共鳴線に対応する核スピン緩和率 $1/T_1$ は短く、大きな超微細場を感じていることが分かる。

一方、SCN塩における ^{13}C の $1/T_1$ 温度依存性は170K付近で極めて強い温度依存性を示し、わずか10Kのあいだに緩和率が2倍近く変化している（図2）。陰イオン配列はSCN陰イオン位置で起こっているため、陰イオンその物の運動を観測しているとは考えにくく、陰イオンの秩序化にともなうフェルミ面の再構成に伴うものと考えることができる。

[1] J. P. Pouget et al. J. Phys. I France 6, 1501(1996).

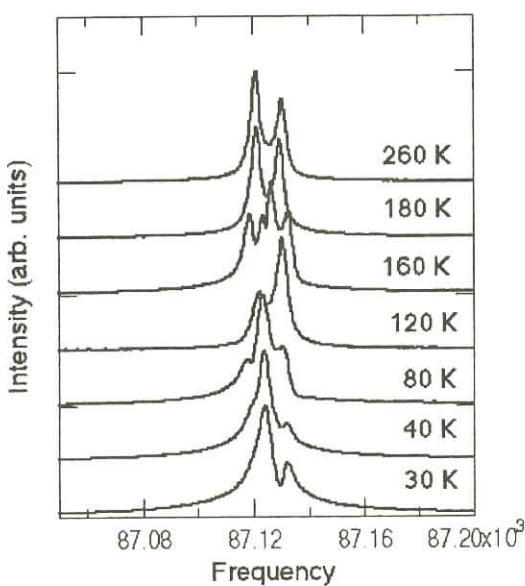


図1： $X=\text{SCN}$ の ^{13}C NMRスペクトル

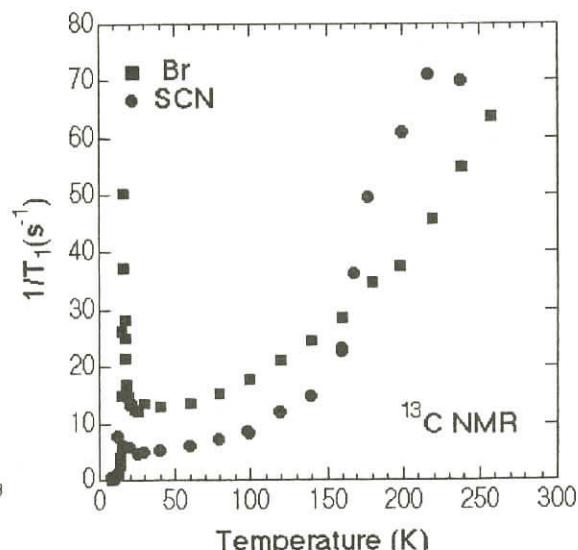


図2： $X=\text{Br}, \text{SCN}$ の ^{13}C 核磁気緩和率

TMTTF系の電荷秩序配列

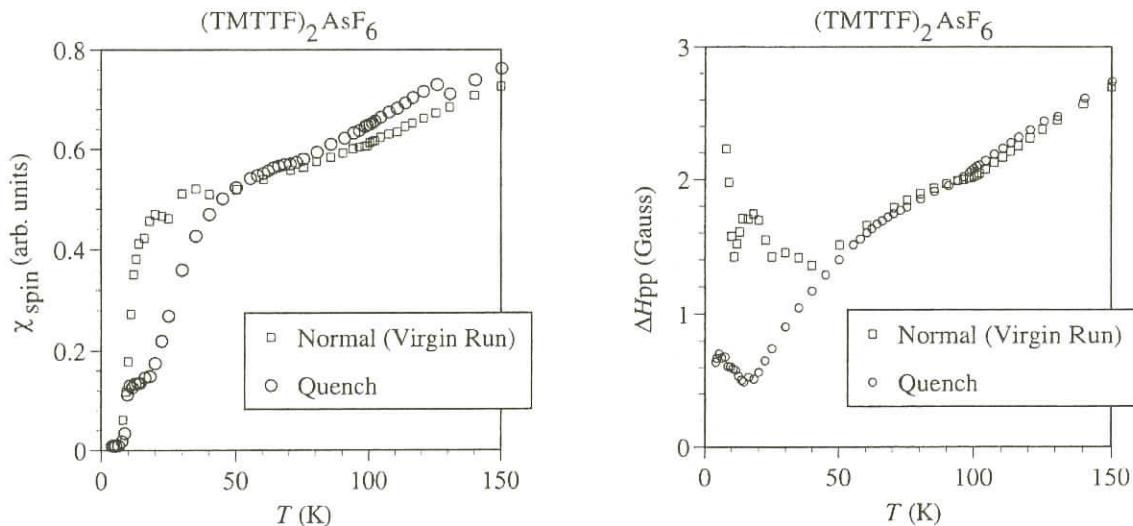
分子研 中村 敏和、藤山 茂樹

最近TMTTF系の電荷局在状態（電荷分離状態）が非常に大きな関心を集めている。八面体アニオンを持つ $(\text{TMTTF})_2\text{MF}_6$ ($\text{M}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)では、 ^{13}C NMR・誘電率測定から電荷秩序状態・強誘電状態の存在が示唆されている^[1,2]。一方、野上らによる低温X線構造測定から、四面体アニオン ReO_4 塩では、一次元鎖方向に-o-o-O-O-, 直線状のSCN塩では-o-O-o-O-の電荷秩序状態が報告されている^[3]。我々はESR線幅の異方性から、TMTTFの種々の塩について電荷秩序配列パターンを提案した^[4]。

一方最近、 AsF_6 塩の電荷秩序形成に関しては、試料and/or測定依存性を示唆するいくつかの結果が報告されている。我々は、低温電子相の冷却速度や試料依存性について検討を開始した。

下図にESR測定の結果を示す。□は通常の冷却速度（約-0.5K/min）によるVirgin - Runの結果である（ $H_0//c$ ）。ESRから見積もられた磁化率（左図）の温度変挙動は既報のものを再現しており、12Kでのspin-Peierls転移も明瞭に観測される。電荷分離が主張されている100K近傍では、ESR線幅（右図）に明瞭なhumpが観測される。数回の温度履歴の限りではこの結果を再現する。全く同一の結晶による急冷条件下（約-8K/min.）の結果を○で示した（通常冷却のものと、ほぼ同一結晶軸方向の測定）。磁化率はspin-Peierls転移よりかなり高温部分からなだらかに減少している。また、急冷では100K近傍でのhumpが不明瞭になり、低温での挙動は明らかに異なる。

この事から急冷により100K近傍の相転移が抑制され、別の電子相が出現しているものと考えられる。急冷による準安定状態が実現している、あるいは急冷・経時により生じた欠陥等により100K相転移が抑制されているなどが考えられるが、詳細は現在検討中でありさらに実験を進めている。

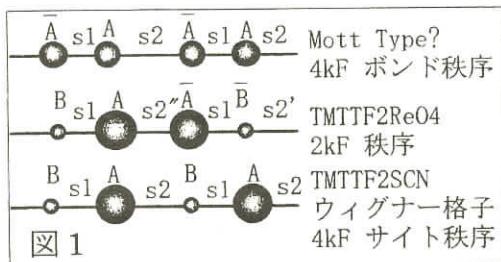


参考文献

- [1] D. S. Chow *et al.*, Phys. Rev Lett., **85** (2000) 1698.
- [2] P. Monceau *et al.*, Phys Rev. Lett., **86** (2001) 4080.
- [3] Y. Nogami and T. Nakamura, to appear in J. Phys. IV (Proceedings ECRYS - 2002).
- [4] T. Nakamura, to appear in J. Phys. Soc. Jpn. **72** (1) (2003).

TMTTF₂X の分子二量体化と電荷配列

岡山大院自然 野上 由夫

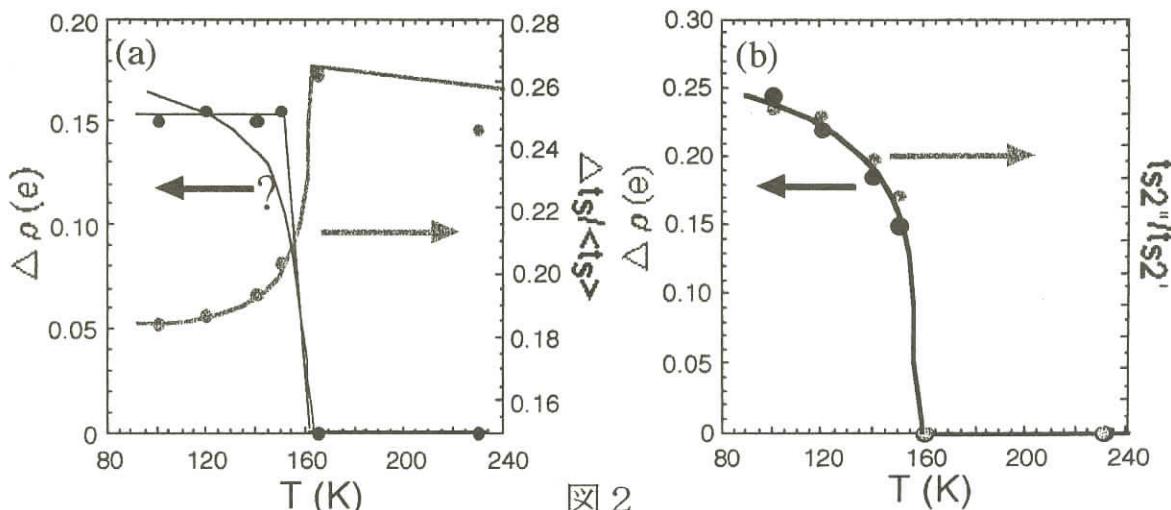


最近、TMTTF₂X では電荷配列の可能性について興味が持たれている。TMTTF₂X では鎖内のトランスマーファー積分 t_{s1} と t_{s2} の間に大きな2量体化がある(図1上、表)。非金属状態では、s1ダイマー内に電荷が局在すると考えられてきた。しかし X = PF₆(65K以下)、AsF₆(100K以下)、SbF₆(155K以下)では、誘電率や磁気共鳴から分子上に電荷不均一が生じている可能性が高い。

様々な錯体の2量体の程度 $\Delta t_s/\langle t_s \rangle = 2(t_{s1} - t_{s2})/(t_{s1} + t_{s2})$ を精密構造解析と拡張ヒュッケル法により見積もった(表)。PF₆、AsF₆、SbF₆では電荷不均一化の T_c (PF₆ < AsF₆ < SbF₆) と2量体化 (PF₆ > AsF₆ > SbF₆) が逆方向にあるスピンパイヤ尔斯不安定性の大きさ (PF₆ > AsF₆ > SbF₆) と2量体化は同傾向である。

X	PF ₆	AsF ₆	SbF ₆	ReO ₄	SCN
$T(K)$	100	290	100	290	100
$t_{s1}(meV)$	140	134	134	119	127
$t_{s2}(meV)$	102	83	103	81	104
$t_{s2''}(meV)$					112
$\Delta t_s/\langle t_s \rangle$	0.32	0.47	0.26	0.39	0.19
				0.39	0.39
				0.27	0.27
				0.46	0.46
				0.18	0.18
				0.26	0.26

$q=(0.5\ 0.5\ 0.5)$ の陰イオン超格子が形成されるX=ReO₄と $q=(0\ 0.5\ 0.5)$ の陰イオン超格子が形成されるX=SCNでは、超格子構造解析により電荷配列を見積もった。TMTTF₂SCNで観測される電荷配列パターンは図1下のタイプである。 T_c 以下でこの電荷変調 $\Delta\rho$ が成長するにしたがい2量体化 $\Delta t_s/\langle t_s \rangle$ が減少していることがわかる(図2(a))。これは電荷の4k_Fサイト秩序 $\Delta\rho$ とボンド秩序 $\Delta t_s/\langle t_s \rangle$ の競合であろう。一方TMTTF₂ReO₄で観測される電荷配列パターンは図1中のタイプである。 T_c 以下でこの電荷変調 $\Delta\rho$ が成長するにしたがいS1の2量体間にあるS2"が接近し、4量体が形成される(図2(b))。



Theory for ferroelectricity in $(TMTTF)_2X$ conductors

ISSP S. Brazovskii

The family of molecular conductors $TMTTF/TMTSF - X$ demonstrates, at low temperatures T , almost all known electronic phases. Their usual framework was a set of weak structural “anionic” modifications at intermediate T , while at even higher T some “structureless” transitions could be observed which origin stayed mysterious. Very recently, their nature became elucidated by spectacular evidences from studies of low frequency dielectric response (P. Monceau and F. Nad, Grenoble - Moscow) and by the NMR (S. Brown et al, UCLA). The observations have been interpreted as an unexpected Ferro - Electric transition which, the same time, happened to be a special form of the charge disproportionation predicted by H. Seo and H. Fukuyama in 1997. Meeting new specific requests, an easy access to ferroelectricity and optics is provided by a theory of the “combined Mott - Hubbard state”. It deals with ‘orthogonal’ contributions to the Umklapp scattering of electrons coming from two symmetry breaking effects: the build - in nonequivalence of bonds and the spontaneous nonequivalence of sites. It recovers also a physics of several types of charge and chage - spin solitons which are apparently observed.

1次元有機導体における電荷秩序と電子格子相互作用

神戸大学 桑原 真人
産総研 CERC 妹尾 仁嗣
東大理 小形 正男

最近、擬1次元有機導体TMTTF₂PF₆およびTMTTF₂AsF₆において、Wigner結晶型の電荷秩序とspin-Peierls(SP)格子ゆがみの共存状態が実験的に示唆されている^[1,2]。実際、TMTTF₂X系の一般的な有効モデルとして、サイト上クーロン斥力Uと隣接サイト間クーロン斥力Vを考慮した1/4-filledの1次元拡張ハバードモデルを用いた理論的研究において、Vの効果によるWigner結晶型の電荷秩序が従来より理論的に予測されていた^[3]。従って上記SP物質では、このWigner結晶化の結果1サイトおきに局在したスピントリニティが、電子格子相互作用によって4量体化してSP転移を起こしていると類推できる（これをCO+SP状態と呼ぶ）。

しかし、上記のモデルに分子変移型の電子格子相互作用を加えた、1/4-filledの1次元拡張パイエルス・ハバードモデルにおいては、むしろWigner結晶型電荷秩序の存在しない別のSP状態がより安定であると小さいクラスターにおける数値的厳密対角化による理論的研究は示している^[4]。この状態では格子が自発的にダイマー化を起こしてモット絶縁体となり（DM状態）、これら2量体上に局在したスピントリニティがさらに4量体化した格子歪みを起こしてSP状態となる（これをDM+SP状態と呼ぶ）。

我々はまずこのモデルをボゾン化の方法で扱い調べ、UとVが大きい領域で一般に両方のSP状態が競合していることを示す。これは絶縁化の機構としての電荷秩序とモット絶縁化との競合の結果である。また一旦どちらかの状態が実現すると、SP格子歪みは必ず起こすことも示される。さらに、密度行列繰り込み群の方法を適用し、CO+SP状態とDM+SP状態の基底状態での安定性を数値的に調べた。格子系は古典的に取り扱い、自己無撞着に格子歪を決める。その結果、UとVが強い領域でCO+SP状態が安定に存在することが分かった。ここでは取り入れられていないホルスタイン型の電子格子相互作用や、TMTTF系に存在する結晶構造からくる遷移積分の2量体化の効果にも触れたい。

参考文献

- [1] F. Nad *et al.*, PRB **62**(2000) 1753; P. Monceau *et al.*, PRL **86** (2001) 4080.
- [2] D. S. Chow *et al.*, PRL **85** (2000) 1686; F. Zamborsky *et al.*, PRB **66** (2002) 081103.
- [3] H. Seo and H. Fukuyama, JPSJ **66** (1997) 1249.
- [4] K. C. Ung *et al.*, PRL **73** (1994) 2603; J. Riera and D. Poilblanc, PRB **62** (2000) 16243;
R. T. Clay *et al.*, cond-mat/0112278.

有機結晶の圧力誘起中性-イオン性相転移

産総研 CERC 堀内 佐智雄

ドナーアクセプター交互積層型の電荷移動錯体における中性-イオン性(NI)相転移は、非磁性中性分子のファンデルワールス結晶から各分子上にスピントルボン $S=1/2$ をもつイオン性結晶への相転移現象である。さらに、イオン性分子対の二量体化により反転対称性が破れると、強誘電体にもなるというユニークな系である。我々は、TTF-*p*-クロラニル(QCl_4)錯体系を中心に化学修飾による物性制御を試みる中、サイズの大きな分子TSFの混晶化や QCl_4 へのCl \rightarrow Br置換を施すことで、より低温領域での相転移や量子常誘電体を実現してきた。とりわけDMTTF- QCl_4 の錯体では、Br置換数を0から4まで系統的な制御ができる上、低温のイオン性相はCl \rightarrow Br置換の負の圧力効果によって完全に消失できることを明らかにした。本研究では、低温領域より誘起されるNI転移をより詳細に調べるために、連続かつ均一なパラメーターである圧力を用いた。DMTTF- QCl_4 錯体及び中性相が安定なDMTTF- QBr_4 錯体について、クランプセルを用いた静水圧下での誘電率、伝導度を測定した。一般に、圧力や一軸性応力など外部パラメータ S に対する強誘電体の転移温度の変化($S-S_c$) $^{1/\phi}$ について(S_c は臨界値)、臨界指数は高温領域で $\phi=1$ 、 $T=0$ 近傍の量子強誘電体では $\phi=2$ であることが知られているが、図に示すDMTTF- QBr_4 の温度-圧力相図にはその特徴を示すことが明らかとなった。転移がOKで消失する量子臨界点は、 QBr_4 錯体では約1.1kbarにある一方、ちょうど常圧でこの点に対応する挙動は量子常誘電体2,6-QBr₂QBr₂錯体で実現できていることも確かめられた。このように本系は、化学修飾と圧力をほぼ等価な効果として統一的に相図を記述することができ、NI転移の量子臨界点を見い出した初めての例である。

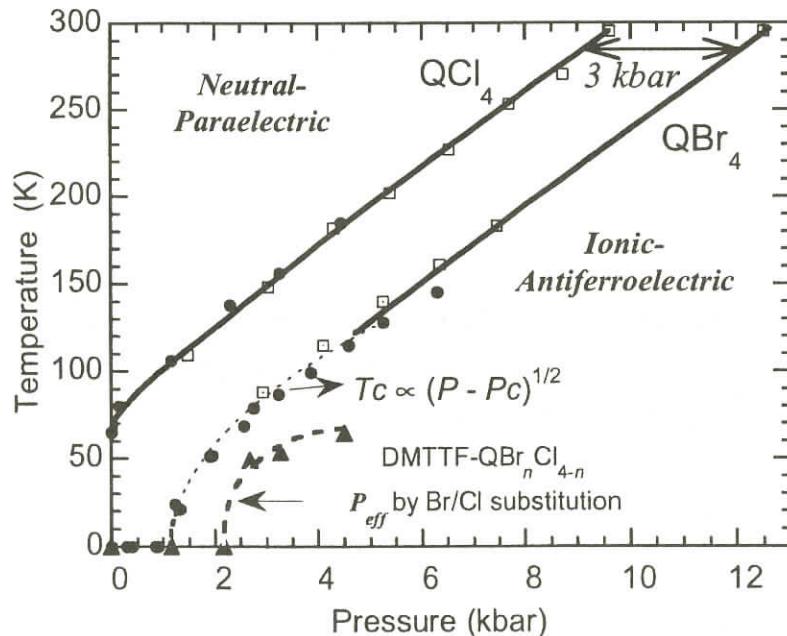


図 DMTTF- $\text{QBr}_n\text{Cl}_{4-n}$ の NI 転移温度の圧力（または QBr_4 錯体を基準とする有効圧力）依存性

1次元電子格子系の光誘起相転移におけるコヒーレンスの回復と喪失

分子研・総研大 米満 賢治

相互作用する1次元電子格子系は多様な秩序相の宝庫であり、競合または協力する相互作用が物性を決めている。分子性導体を舞台に、基底状態あるいは有限温度における熱平衡状態が精力的に調べられてきた。これらに加えて、外場に駆動された非平衡環境下でも多様な動的協力現象を示す。ここでは光照射が誘起する相転移と、その際に見られる秩序のコヒーレンスが回復または喪失する様子を論じる。これらはプルシアンブルー錯体やスピンクロスオーバー錯体などの光誘起相転移とは一線を画すものである。

光誘起相転移は大雑把に分類すると、緩和が速く起きて統計的に時間発展するキネティクスと、相互作用による秩序形成にコヒーレンスが重要なダイナミクスがある。前者には微小つりあいの原理に現われるエネルギー差が各時間での発展に効く。後者には運動方程式に現われるハミルトニアンの対角成分（エネルギー差）だけでなく、その非対角成分（遷移振幅）が重要である。この非対角成分（例えばトランスファー積分）のために、秩序コヒーレンスが回復するので、その大小が秩序形成に大きく関わる。ここでは、後者のダイナミクスを示す物質を論じ、分子性導体が有望な系であることを伝える。さらに局在電子系とは様子の異なるダイナミクスの起源を議論する。

MMX錯体の $R_4[\text{Pt}_2(\text{pop})_4\text{I}]n\text{H}_2\text{O}$ は対イオンや圧力の変化で、図1のような電荷密度波(CDW)相と電荷分極(CP)相の間を不連続に転移することが知られ^[1]、その機構が論じられている^[2]。CDW相に光照射するとCP相が誘起されるが^[1]、その逆はとても起こりにくい。CP相を光励起してもダイマー間の電荷移動が低エネルギーで起こらないこと(図1参照)に加えて、CDW秩序はコヒーレンスを回復しにくいこと(図2参照)による^[3]。後者はトランスファー積分がこの転移に本質的であることを示している。

なお、この研究は主に総研大の宮下尚之と共同で行った。

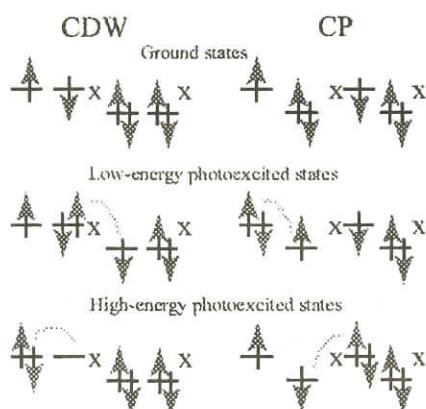


図1 CDW相とCP相における基底&光励起状態

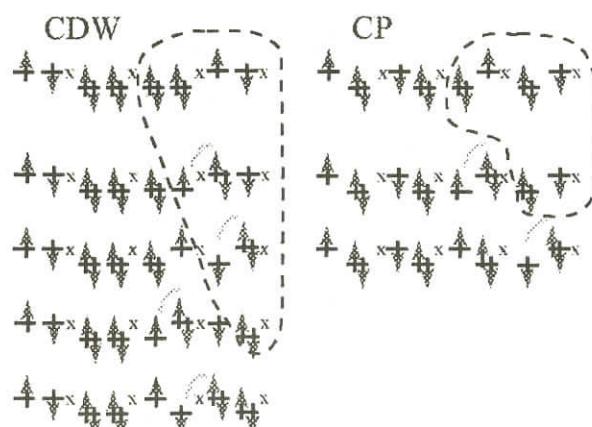


図2 CDW相とCP相におけるコヒーレンス回復

参考文献

- [1] H. Matsuzaki, H. Kishida, K. Takizawa, M. Yamashita, and H. Okamoto (unpublished).
- [2] M. Kuwabara and K. Yonemitsu. J. Mater. Chem. **11**, 2163 (2001).
- [3] K. Yonemitsu, N. Miyashita, and M. Kuwabara (unpublished).

[MPc(CN)₂]塩 (M=Fe, Co) の物性 —巨大負磁気抵抗から光スイッチングまで—

東大・物性研 田島 裕之、花咲 徳亮、松田 真生、池田 真吾、塚本 丈二
北大・理 稲辺 保、内藤 敏雄

シアノ基を軸配位子として有するフタロシアニン分子（図1）は、有機溶媒に溶けやすく、多様な結晶構造を作るという特徴をもつ。中でも興味深いのは、Fe^{III}を中心金属として含む[Fe^{III}Pc(CN)₂]分子である。われわれはこの分子を含む一連のフタロシアニン塩を合成し、物性測定を行った結果、いずれの塩も i) 異方的巨大負磁気抵抗、ii) 自発磁化の出現、iii) 異方的Curie-Weiss型磁化率といった現象を示すことを見出した。

本講演では、[Fe^{III}Pc(CN)₂]が、分子内d-π相互作用を有するのみならず、軌道磁気モーメントが完全に消失していないという点で、きわめてユニークな分子磁石であることをまず述べる。ついで、各種の物性測定結果についてReviewし、分子レベルの特徴が、物性にどう反映されているかについて述べる。最後に、[MPc(CN)₂]を含む薄膜作成、および薄膜試料の示す物性について簡単に述べる。

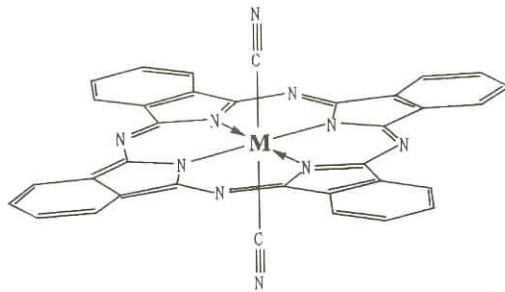


図1 [MPc(CN)₂]分子の構造

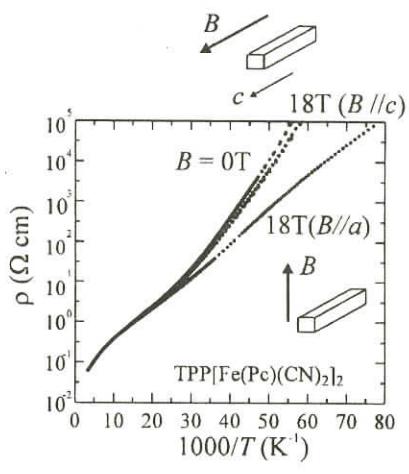


図1 TPP[FePc(CN)₂]₂単結晶の異方的巨大負磁気抵抗[1]

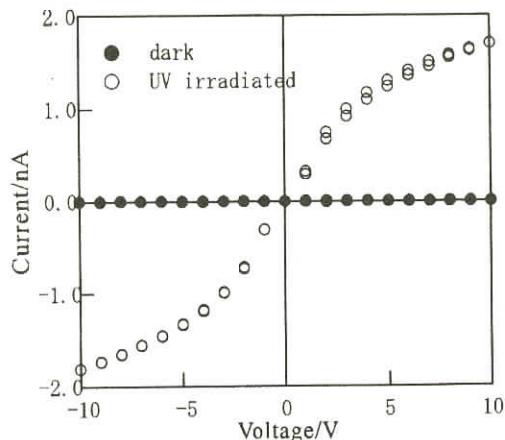


図2 [(n-C₇H₁₅)₄N]₂[Fe^{II}(Pc)(CN)₂]薄膜の光電流応答[2]

[1] N. Hanasaki, H. Tajima, M. Matsuda, T. Naito, T. Inabe, *Phys. Rev. B*, **62**, 5839 (2000).

[2] M. Matsuda, S. Ikeda, N. Hanasaki, M. Yoshita, H. Tajima, *Chem. Lett.*, in press.

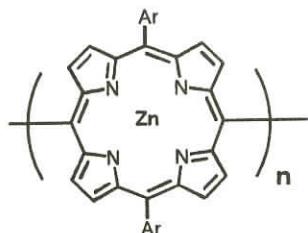
メゾーメゾ結合ポルフィリンから分子ワイヤーへ

京大院理 大須賀 篤弘

長く大きな π 共役電子構造を有する直鎖状巨大分子は、液晶や非線形光学材料などのマテリアルサイエンス、発光材料、高感度センター、あるいは分子マシーンや伝導性分子ワイヤーといった様々な分野で、最近広範に研究されている。中でも、ポルフィリンは、豊富な電子的光学的な性質に加え、剛直な構造、多彩な金属を配位できる特性、触媒機能などの優れた特長のため、新しい電子・光学材料の構成ユニットとして注目を集めている。

数年前に、我々が発見した亜鉛ポリフィリンのメゾーメゾ結合反応に基づき、様々な形状やサイズを持つポリフィリンアレーの合成に挑戦してきた。直行した分子配置のため、格段に優れた溶解性を示し、従来では考えられないような巨大分子を合成し、分離し、精製することができた。こうした特徴を生かした、われわれの合成化学的アプローチについて報告したい。

特に、単分散でありながら、非常に大きく、分子長がマイクロメートルスケールに達するメゾーメゾ結合ポリフィリンの合成と、中性の有機分子ながら、その電子吸収帯が赤外領域にまで及ぶ非常に共役の広がったポルフィリンテープなどを紹介したい。



参考文献

- [1] N. Aratani, et al. *Angew. Chem, Int. Ed.*, **39**, 1458 - 1462 (2000).
- [2] A. Tsuda et al. *Science*, **293**, 79 - 83 (2001).

分子結晶および分子ナノ細線の光電子物性とデバイス応用

産業創造研究所・光マテリアル 堀田 収

神戸大・工 柳 久雄

信州大・繊維 市川 結、谷口 彰雄

π共役系分子は特異な光電子的性質を示すので、それを利用したデバイス（FET や EL）が近年多く試作されている。演者は近年、これらの分子のうち、チオフェン環とフェニレン（ベンゼン）環からなり、（チオフェン/フェニレン）コオリゴマーと呼ぶ一連の化合物を開発した。これらの化合物は結晶中において特異な分子配向を示し、高品質の分子ナノ細線を形成するので、これらの構造および光電子物性の特徴を調べると共に、デバイス応用を検討した。

上記の化合物は、溶液からの再結晶あるいは気相成長（昇華）によって薄片状の結晶となる。また、KCl(001)面上のエピタキシャル成長によって長さが数百 μm、幅と厚みが数百 nm～数 μm の針状結晶（ナノ細線）を形成する。そのナノ細線を SiO₂/Si(p-dope) 基板上に転写・密着させ、ソースおよびドレイン電極として金を真空蒸着し、電界効果トランジスタ（FET）とした（図1）。図において、ソースードレインを結ぶ方向は細線の長手方向と一致し、分子長軸は長手方向と直交するので、伝導の方向（分子のface-to-faceのスタッキング方向）はソースードレイン方向に一致し、デバイスの動作に都合のよい配置となる。室温での正孔の電界効果移動度は、0.6 cm²/Vs と高い値を示す。一方、薄片状結晶を光励起してその発光特性を調べた。励起エネルギー密度が低いとき結晶はブロードな蛍光スペクトルを与えるが、一定の閾値以上のエネルギー密度では自然放射光増幅（ASE）に帰属される発光線のナロウイングを呈する（図2）。

図3にコオリゴマーの結晶構造の一例を示す。コオリゴマーのうち、ブロック型あるいは交互型のものは屈曲またはジグザグの分子形状を与え、分子の直立配向をもたらす。この配向性と構造および光電子的性質との関連については、講演会の席上で考察する。

- [1] M.Ichikawa, H. Yanagi, Y. Shimizu, S. Hotta, N. Suganuma, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *Adv. Mater.* **14** (18), 1272 - 1275 (2002)
- [2] M. Nagawa, R. Hibino, S. Hotta, H. Yanagi, M. Ichikawa, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* **80** (4), 544 - 546 (2002).
- [3] S. Hotta and M. Goto. *Adv. Mater.* **14** (7), 498 - 501 (2002).

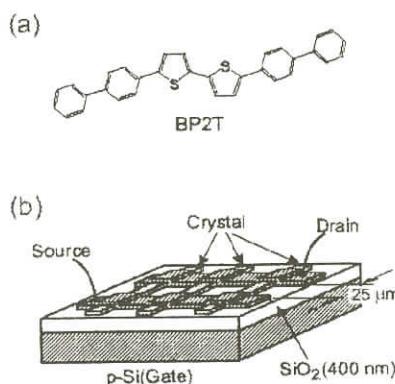


図1¹⁾ BP2Tナノ細線を用いたFET
素子の構造

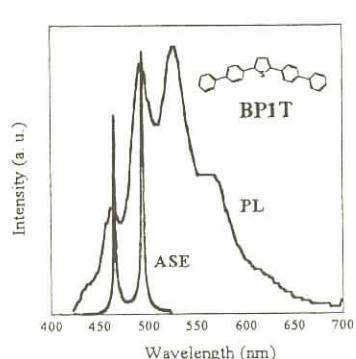


図2²⁾ コオリゴマー結晶からのASE
スペクトル (PLは通常の蛍
光スペクトル)

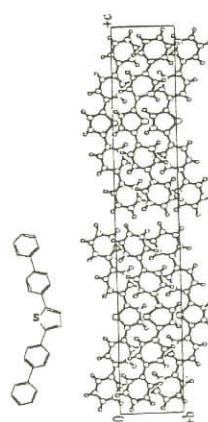


図3³⁾ コオリゴマーの結晶構造

单一成分分子金属

東大院理 小林 昭子

従来、单一分子だけで出来た金属的な伝導性を持つ結晶をつくることは難しいと考えられてきた。なぜなら分子性結晶の金属化には(1)有機分子を配列させバンドをつくるプロセス(2)バンドを形成している分子と異種の化学種(分子やイオン)との間で電荷移動を行わせバンド内にキャリヤーを発生させるプロセスと2つのプロセスが必要であり、中性単一分子のみではキャリアー発生は常識的には極めて困難であると考えられるからである。しかしながら筆者等は比較的最近低温まで安定な中性単一分子から出来た簡単な構造をもつ、拡張型TTF骨格を持つ金属錯体 $[Ni(tmdt)_2]$ (tmdt=trimethylenetrathiafulvalenedithiolate)の結晶を得ることができた。本研究会では $[Ni(tmdt)_2]$ とその後の展開について述べる。 $[Ni(tmdt)_2]$ の結晶の単位格子には $[Ni(tmdt)_2]$ 1分子のみが格子点に存在し、分子結晶面(021)面内で極めてコンパクトに充填されている。室温での伝導度は 400Scm^{-1} で、0.6Kまで金属であった。また、バンド構造計算では、BZの10%程の閉じた軌道を持つ電子およびホールの存在が示唆されている。ごく最近この $[Ni(tmdt)_2]$ 錯体のde Haas van Alphen効果を田中・徳本(産総研)、E. Choi, D. Graf, J. Brooks(FSU)、安塚・宇治(ナノマテリアル研究所)等がNHMFL DC施設の33テスラの強磁場とAFMチップカンチレバーを使って観測した。図1は $[Ni(tmdt)_2]$ のカンチレバーによる磁気振動の例である。これ等のデータの解析は進行中であるが、この結果はこの中性単一成分分子がFermi面をもつ金属であることを証明するものである。

また中性単一成分金錯体はニッケル錯体と同様平面4配位である。しかしニッケル錯体と異なり分子全体で奇数電子を持つことから、対を作らない電子の振る舞いが注目され、バンド構造的にはNi錯体より大きなFermi面を持つことが期待される。そこで拡張型TTF骨格を持つジチオレン金錯体 $[Au(dmdt)_2]$ (dmdt=dimethylenetrathiafulvalenedithiolate)と $[Au(tmdt)_2]$ を合成した。 $[Au(tmdt)_2]$ は粉末ペレットでの伝導度・磁化率の測定から300K-50Kまでは少なくとも金属であると考えられる。 $[Au(tmdt)_2]$ は高い伝導性(室温伝導度 15Scm^{-1})を保持したまま100K付近という高い温度で磁気相転移を行うことが観測された。反強磁性相転移の可能性が高いであろうと考えている。またSPring-8放射光施設BL02B2において西堀・高田等(名大院工)と共同で $[Au(tmdt)_2]$ の粉末X線回折データ測定を行いMEM/Rietveld法により構造解析を行った。水素を含め全原子の位置が求められた。得られた三次元電子密度図を図2に示す。XPSの測定により $[Au(tmdt)_2]$ の金はほぼ三価であることが解った。また近藤・太田(東大院理)によるClのNEXAFSの実験からunoccupied DOSが観測された。これ等のことは金錯体においても主に配位子が酸化されHOMOとLUMOが全体として3/4-filled bandを形成し、金属性が出現することを示唆している。このほか磁性イオン Cu^{2+} , Co^{2+} を中心金属とする中性単一分子錯体等の合成も行った。

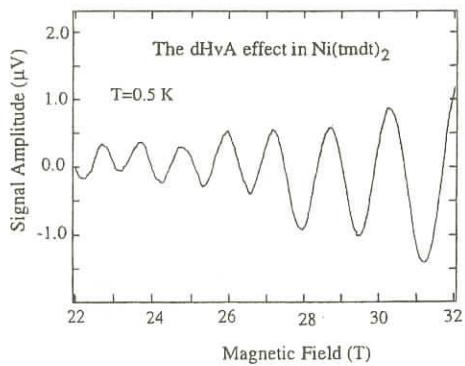


図1. $[Ni(tmdt)_2]$ のde Haas van Alphen効果

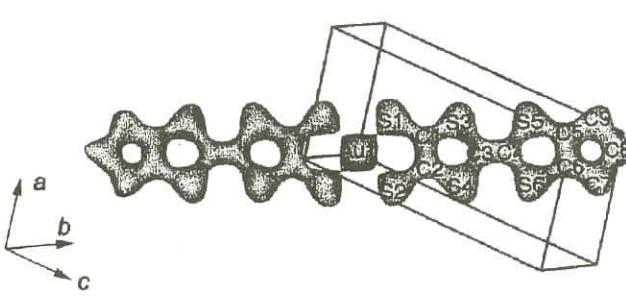


図2. $[Au(tmdt)_2]$ の三次元等電子密度($1.0 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$)

$\pi-d$ 相互作用を基礎とした分子磁性体の開発と物性

東工大院理工 榎 敏明、岡部 一毅、山崎 央、宮崎 章

(EDTDM)₂FeBr₄ は一次元ドナー鎖からなるドナー層と二次元正方格子からなるFe³⁺スピンのアニオン層のサンドイッチ構造を形成し、ドナー分子と対アニオンの間に比較的強い相互作用が存在するため、FeBr₄ 塩ではドナー伝導 π 電子とFe³⁺局在 d 電子 $S=5/2$ の間に相互作用が期待される。ドナー電子系は金属的性質を示し、 $T_{M1} \sim 15\text{K}$ 以下でスピン密波状態を形成して絶縁化し、Fe³⁺スピン系は $T_N = 3.0\text{K}$ で反強磁性転移を起こす。反強磁性状態での磁化過程においては、磁化容易軸で $B_{sf,d}=2\text{T}$ でスピンフロップ転移を示すが、 $B_{sf,d}$ 磁場以上で磁化容易軸の磁化曲線が磁化困難軸の磁化曲線を上回る異常な挙動及び $B \sim 4.5\text{T}$ での異常が見出された。また磁化容易軸の直線部分を補外すると原点を通らず、更に磁化困難軸においては、 $B_2=4.5\text{T}$ 付近で原点からの直線補外からずれる挙動が見出される。また非磁性アニオン GaBr₄⁻ と FeBr₄⁻ の混晶系のESRスペクトルは1本のLorentzianシグナルとなり、 g 値は両塩の磁化率 χ を用いて $g = (g_d \chi_d + g_\pi \chi_\pi) / (\chi_d + \chi_\pi)$ で表される。このような異常磁化過程とESRの挙動は伝導 π 電子と磁性 d 電子が相互作用で結びついていることを示唆している。MI転移は $P \sim 0.9\text{GPa}$ でおよそ抑制され、ここでは T_N 付近で活性化エネルギーに明確な異常が見出される。この圧力において、磁場を印加とすると抵抗は急激に減少し、最大で約60%の負の磁気抵抗を示す(図1)。負磁気抵抗の大きさは転移点 P_{MI} で最大値をとる。このことは $\pi-d$ 相互作用の影響が伝導 π 電子系の金属-半導体転移の境界で最も大きくなることを示唆している。

ハロゲン置換基をもつドナー分子を用いた電荷移動錯体の結晶中では、ドナーのハロゲン置換基と対イオンのハロゲン等との間で強い分子間相互作用が期待される。ドナーEDO-TTFBr₂と、対アニオンFeBr₄⁻との金属性錯体(EDO-TTFBr₂)₂FeBr₄において強い $\pi-d$ 相互作用を持たせることに成功した。ドナー分子は c 軸方向に均一カラムを、また対アニオンは a 軸方向に1次元鎖を形成している。ドナー分子のBrと対アニオンのBr間に共有結合類似の原子間接触が存在し、ドナー伝導 π 電子と対アニオン局在 d 電子の間の相互作用が構造からも期待される(図2)。Weiss温度は-30Kと非常に大きく、約30Kで磁化率に異方性を生じるとともに $T_N = 13.5\text{K}$ において3次元反強磁性転移を起こす。これは対アニオンが1次元鎖を形成していることからドナー伝導 π 電子とFe³⁺局在 d 電子の間に強い相互作用が存在することを示唆している。また、伝導性は金属的に振舞い、磁化率の異方性が発生する30Kにおいて、抵抗率は上昇し、 $\pi-d$ 相互作用が強く影響を与えることが明らかとなった。

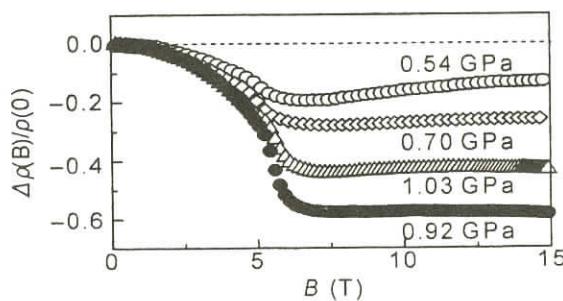


図1. (EDTDM)₂FeBr₄ の磁気抵抗の圧力依存性

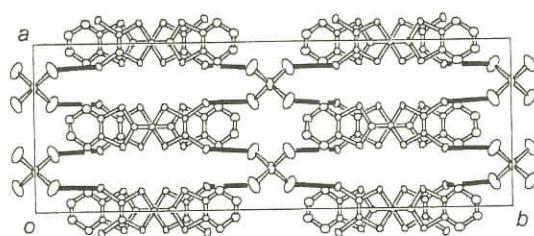


図2. (EDO-TTFBr₂)₂FeBr₄ の結晶構造

[Pd(dmit)₂] 塩の磁化率： フラストレートしたspin-1/2 Heisenberg 三角格子反強磁性

理研 田村 雅史

金属錯体[Pd(dmit)₂]は、一連の四面体型一価陽イオン(Me₄P, Me₄As, Et₂Me₂P, Me₄Sb, Et₂Me₂Sbなど)と β' -型と呼ばれる層状構造の2:1塩をつくる。これらは常圧では半導体的だが、高圧下で陽イオンの種類に応じて多様な挙動を見せる。Me₄P塩とMe₄As塩は加圧しても金属伝導を示さないが、Et₂Me₂P塩とMe₄Sb塩は0.6-0.8GPa程度で超伝導を伴う金属相が低温まで安定化され、さらに加圧すると(1.2GPa程度以上)別の高抵抗状態になるなど、複雑な圧力依存性を示す。結晶中で[Pd(dmit)₂]は強く二量化して[Pd(dmit)₂]₂⁻という単位で存在する。常圧絶縁相は常磁性を示し、不対電子が二量体に1個ずつ局在したMott絶縁体だと考えられる。二量体の面内配列はいわゆる異方的三角格子になっている。系統的な低温構造^[1]とESR^[2]の研究により、圧力依存性・反強磁性転移温度・二量体間重なりの相関が見出されており、これらの塩において磁気的フラストレーションが重要な役割を果たしていると指摘されていた。

我々はこれらの塩の常圧の磁化率の温度依存性を調べ、常磁性領域で二次元正三角格子上のspin-1/2 Heisenberg反強磁性体の高温展開^[3]の計算値とよく一致することを見出した^[4]。特に磁化率の極大値と極大をとる温度は、フラストレーションを考慮しなければ説明不可能で、フラストレーションのない二次元正方格子や一次元鎖のモデルの場合と明確に区別でき、異方的三角格子モデルからの極限として可能性がある正方格子や一次元鎖は排除できる。この結果は、フラストレーションの有無を判断する上で、磁化率の温度依存性が有力な材料であることを実証している。 β' -型[Pd(dmit)₂]塩は完全な二次元正三角格子ではなく、実際にはEt₂Me₂Sb塩を除いて反強磁性転移が見られ、これに伴って実測値は計算から若干はずれるが、上記の比較から、平均の交換相互作用として、
 $J/k_B = 240 - 280\text{K}$ と見積もった($H = \sum_{ij} JS_i \cdot S_j$)。

圧力下の伝導性と比較すると、フラストレーションが強いほど金属状態が安定化されやすい傾向がある。これだけが金属-絶縁体転移の要因とはまだ結論できないが、フラストレーションが磁気秩序を破壊することでMott絶縁相が不安定化されるとすれば、この系は非常に興味深い実例といえる。

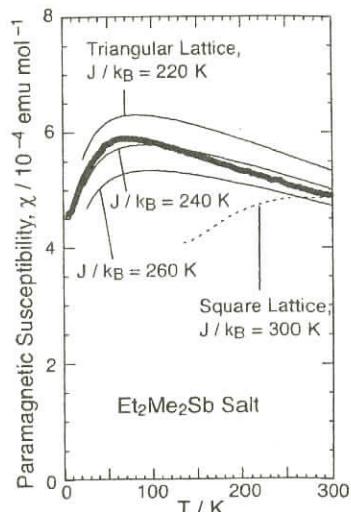


図1 Et₂Me₂Sb 塩の磁化率の温度依存性

参考文献

- [1] S. Rouzière et al.: *Phys. Rev. B* **60** (1999) 3113.
- [2] T. Nakamura et al.: *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 2159.
- [3] N. Elstner et al.: *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 1629; *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 5943.
- [4] M. Tamura and R. Kato: *J. Phys.: Condens. Matter*, in press.

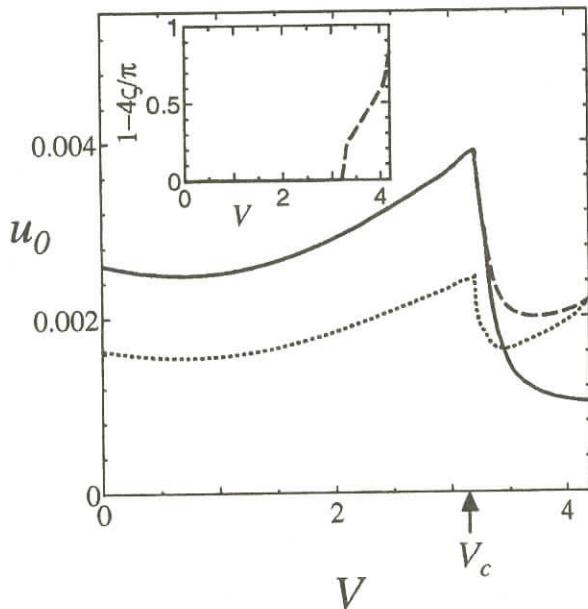
スピニ・パイエルス状態における2量体化と電荷秩序の競合

名大理 鈴村 順三、杉浦 宗男

擬1次元有機導体のTMTTF塩やDCNQI塩で、スピニ・パイエルス転移が話題となっている。この特徴として、この相転移温度より高温で電荷秩序が観測されていることである。特に2量体化が存在するTMTTF塩ではスピニ・パイエルスの相転移温度の圧力依存性の実験から電荷秩序との共存や競合が示唆されている^[1]。このような状態を理論的に調べるため、充填率1/4の1次元拡張パイエルス・ハバード模型を取り扱う。j番目とj+1番目の格子点の間のホッピングエネルギーを $t + (-1)^j X_d + (u_j - u_{j+1})$ とする。但し X_j 、 u_j はそれぞれ2量体化と及び格子変位を表す。

この模型について、妹尾等^[2]は特に格子変位の位相の自由度に着目し、2量体化と格子歪の両方を自己無撞着に解くことによりスピニ・パイエルス転移を調べ、最近接斥力が小さい場合は格子点間を中心としたシングレット、大きい場合は格子点を中心としたシングレットを形成し、両者間で1次の相転移を生じることを報告している。我々は^[3]はこれとは独立に、上記TMTTF塩について、高温すでに存在する2量体化を外場として取り扱い、格子点間でシングレットを形成することを仮定して格子変位の最近接斥力(V)依存性を調べ、この斥力が増加し、電荷秩序が生じるところで($V=V_c$)で、変位が最大値を持つことを示した。そこで、このような最大値が妹尾等のように格子歪の位相を考慮した場合にも出現するかどうかを調べた。その結果を図示する($U/t=5$, $X_d=0.1$, $g(=0.1)$ は電子-格子相互作用、 $t=1$)。

格子変位を $u_j = -u_0 \cos(\pi r_j/2 - \zeta)$ と取った。格子点間を中心としたシングレット $\zeta = \pi/4$ (実線)、格子点を中心としたシングレットは $\zeta = 0$ (点線)に対応する。格子変位を最大にするように位相 ζ を選び得られたこの図から以下のことが分かった。(I) 電荷秩序が生じるところで格子変位(u_0)が最大値をもつ。(II) 挿入図に示す様に、 V が小さい時($V < V_c$)では $\zeta = \pi/4$ 、 V が大きい場合($V_c < V$)は $0 < \zeta < \pi/4$ (破線)、つまり通常のスピニ・パイエルス状態と電荷秩序の中間状態であり、共存状態を示す。(III) この境界で2次相転移が生じるのは2量体化が存在するためである。圧力の増加とともに V/t が減少すると考えると、 V_c の付近の変位の振舞いは、上記の実験^[1]と対応していると考えられる。



[1] F. Zamborszky *et al.*, Phys. Rev. B **66** (2002) 081103.

[2] H. Seo, M. Kuwabara and M. Ogata, 日本物理学会、春日井、2002年9月

[3] M. Sugiura and Y. Suzumura, Proc. Int. LT23, Hiroshima (2002)

モット転移近傍の電子状態

北大院理 河本 充司

κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ は、超伝導と反強磁性相が隣接しており、酸化物超伝導や重い電子系等強相関電子系との関連の上でも興味がもたれ研究されている。この超伝導と反強磁性相の隣接している領域で何が起こっているのかを詳細に研究することは、 κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ の超伝導の発現メカニズムを解明する上で非常に重要である。相図上でこの隣接領域を調べるために、加圧やアニオン置換などが有力な方法である。我々はBEDT-TTF分子の全てのHをDに置換した κ - $(\text{BEDT-TTF}-d[4,4])_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ が、反強磁性絶縁体になることを見出し^[1]、BEDT-TTF分子のHを選択的に部分置換することにより相図を反強磁性絶縁体から超伝導まで走査できることを実証した^[2]。この方法は圧力CELL等を用いて常圧で研究可能であり実験の自由度やデータの再現性の点で有利である。また単一分子を使うことより混相系とは異なり、圧力や組成の不均一性の問題も回避できる。

この部分重水素化塩を用いて我々は、 κ - $(\text{BEDT-TTF}-d[2,2])_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ 塩において磁場により超伝導-絶縁体転移が誘起されることをみいだした。電気伝導度等の測定によりこの転移は、一次相転移であることが強く示唆される^[3]。この相境界の電子状態を調べる上で微視的なプローブであるNMRは1つの有力な手段である。そこで、部分重水素化BEDT-TTF分子の ^{13}C の置換体を合成しこの部分重水素化塩の ^{13}C -NMRをおこなった。 ^{13}C 置換体は、Pake doublet問題を回避するために中心のC=C結合の片側を ^{13}C にエンリッチした。そのため中心C=Cの各サイトでのKnight shiftおよび $1/T_1 T$ をえることができる。その結果、 $d[0,0]$ 体から相境界近傍に位置する $d[4,4]$ 体に近づくに従い反強磁性揺らぎが抑えられる $(1/T_1 T)_{\max}$ の温度が低温にシフトするが、20K以下の金属状態においてKnight shift, $1/T_1 T$ 絶対値を含め顕著な違いがないことがわかった。また、 $d[2,2]$ 体以上で20K以下の温度において金属相のNMRシグナル強度の減少が見つかり、それに対応し反強磁性(AF)による信号成分が現れ、低温に向かいその強度が増大することがわかった。そのAFの信号の成分比は、 $d[2,2]$ 体では40%程度であるのに対し $d[4,4]$ 体では85%程度まで増大する。この相境界近傍にて重水素置換 ^{13}C -NMRより多くの奇妙な振る舞いが観測されている。

参考文献

- [1] A. Kawamoto, K. Miyagawa and K. Kanoda, Phys. Rev B, 55, 14140 (1997).
- [2] A. Kawamoto, H. Taniguchi and K. Kanoda, J. Am. Chem. Soc., 120, 10984 (1998).
- [3] H. Taniguchi, A. Kawamoto and K. Kanoda, Phys. Rev. B, to be published

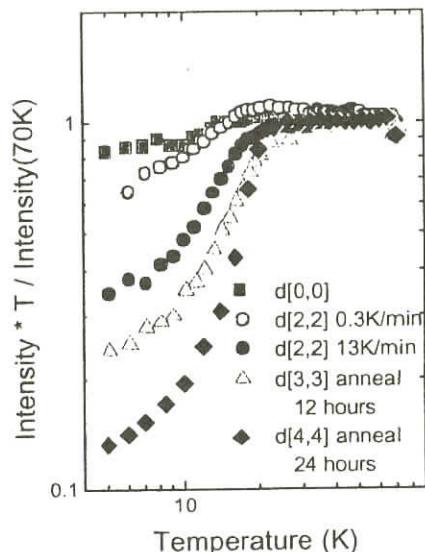


図 部分重水素化塩の金属相の信号強度の温度変化

フラストレーション、キャリアドーピングの効果

東大・工 宮川 和也

有機導体のいくつかの塩でde Haas効果や角度依存磁気抵抗などが観測されている。このことにより有機導体は物性を議論する上で重要なFermi面に関する地見が得られているというだけでなく、Fermi面と量子振動に関する研究を進めていく上でも重要な物質群となっている。 κ -型BEDT-TTF塩($\kappa-(\text{BEDT-TTF})_2X$)中、10K級超伝導体($X=\text{Cu}(\text{NCS})_2, \text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$)、常圧下では半導体であるが加圧によって超伝導となる $X=\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 塩もそのような側面をもつ一方、核磁気共鳴(NMR)などの実験からこれら物質が、強いダイマー構造によって1/2-fillingであり、 U/W (U :オンサイトクーロンエネルギー、 W :バンド幅)をパラメータとして金属-絶縁体転移、すなわちモット転移近傍に位置するものと認識してきた。現在では、転移のより近傍を探るためBEDT-TTF分子の部分重水素化や微小な圧力といった手法を用いた研究が進められている。我々はこのような強電子相関という特徴をもつ κ -型BEDT-TTF塩において物性を考えていく上で U/W だけではなく新たなパラメータが必要となるであろう二つの物質についての実験を行っている。一つは $\kappa-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ 、もう一つは $\kappa-(\text{BEDT-TTF})_4\text{Hg}_{3-\delta}\text{Y}_8$ ($Y=\text{Br}, \text{Cl}$)である。前者はフラストレーションの効果があらわれている物質、後者はセット絶縁体へのドーピングが行われている物質と考えている。いずれの塩においてもNMR測定では低温まで($X=\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ 塩は1.5Kまで、 $X=\text{Hg}_{3-\delta}\text{Y}_8$ では50mKまで)明瞭な磁気秩序は観測されなかった。

$\kappa-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ フラストレーションの効果：この塩は常圧下では室温から半導体的である。 ^1H NMR測定を行ったところ1.5Kまでスペクトル、スピニ格子-緩和時間($1/T_1$)とともに明瞭な磁気転移を示すような振る舞いは観測されなかった。この塩はBEDT-TTFダイマー間のトランスマーティー積分の比から等方的な三角格子を組んでおり($X=\text{Cu}(\text{NCS})_2$ などはこのような見方に立つと異方的な三角格子)、局在スピニ間に大きなフラストレーションが存在しスピニ流体になっているのではないかと考えている。理論的にもH. Morita等^[1]の計算によってその可能性が指摘されている。

$\kappa-(\text{BEDT-TTF})_4\text{Hg}_{3-\delta}\text{Y}_8$ ドーピングの効果： Hg が不定比であるためBEDT-TTFダイマーあたり δ のキャリアドーピングがなされている系とみなすことができる。 $Y=\text{Br}$ 塩は $\delta=0.11$ で4Kで超伝導となる。 $Y=\text{Cl}$ 塩は $\delta=0.22$ で12kbarの圧力下において1.8Kで超伝導転移をしめす。 ^{13}C NMRの緩和時間測定では両塩の振る舞いは10K以下で差が見え始める。特に、 $Y=\text{Cl}$ 塩では $1/(T_1 T)$ の値がモット絶縁体で25Kにおいて反強磁性転移する $X=\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ 塩の20倍程度も大きくなるにもかかわらず50mKまで磁気転移は観測されなかった。この振る舞いはこれら物質が量子臨界点近傍に位置しているためではないかと考えている。

このように、今後さらに κ -型塩では強電子相関という舞台の上にあらたに物性をコントロールするようなパラメータが顔を出してくるのではないかと期待される。

これらの実験は、前者については清水 康弘氏(東大、京大)、前里 光彦博士(京大)そして斎藤 軍治教授(京大)、後者については古田 旭氏(東大)、布施 琢也氏(東大)、両塩とも鹿野田 一司教授(東大)と共同で行ったものである。

参考文献

- [1] T. Kashima *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2109 (2002)

κ -(BEDT-TTF)₂Xの赤外反射スペクトルと電子系相図

東北大学金属材料研究所 佐々木 孝彦

κ 型(BEDT-TTF)₂Xの電子相図は、相関の強さ(静水圧)を横軸にとったKanoda diagramとして知られている。この相図中で超伝導相は反強磁性絶縁体相に隣接し、その境界がバンド幅制御によるモット金属-絶縁体転移(1次転移)に相当するとされている。このような反強磁性絶縁体相に隣接した超伝導相、高温での反強磁性スピニラギの存在などから、超伝導発現機構として酸化物高温超伝導体と同様の反強磁性スピニラギを媒介とするd波超伝導(dx^2-y^2)が有力視され、いくつかの理論が提出されている。しかし、最近のSTM、熱伝導度の測定からギャップノードの方向が d_{xy} の対称性をもつことが示され、反強磁性スピニラギのモデルは整合しない結果となっている。また、そもそも電子相図の詳細は明らかではなく、超伝導相と2次転移で接する常伝導金属相において反強磁性スピニラギが強いかははっきりしていない。この常伝導相において静帯磁率、直流電気抵抗の異方性の変化、熱膨張係数、弾性定数などの顕著な異常が T^* (=45-50K for X=Cu(NCS)₂, 37-38K for X=Cu[N(CN)₂]Br)で観測されている。またこの T^* における異常は超伝導を示さないグループ(X=Cu[N(CN)₂]Cl、急冷した重水素化X=Cu[N(CN)₂]Br)には存在しない。

今回、この T^* 前後における常伝導状態の変化と超伝導発現との関連を探るために、一連の κ 型有機(超)伝導体の光学伝導度を特に T^* 近傍での温度変化に焦点を当てて測定した。もっとも着目しているのはBEDT-TTF分子中心に位置するC=C2重結合の振動スペクトル $\nu_3(a_g)$ モードの変化である。このモードは分子上の電荷状態との結合が強いため、θ型ET塩で発現する電荷不均一などの研究に有効であることが示してきた。赤外領域(650-7000cm⁻¹)での反射率測定を行い、Kramers-Kronig変換により計算された光学伝導度とそのスペクトルはこれまでの報告をよく再現している。図1は κ -(h8-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brの1000-1600cm⁻¹の領域での光学伝導度($E_{\parallel a}$)である。(縦軸は最低温度のデータのもので、高温側のデータは各々200Scm⁻¹ずつずらしてある。) 1200-1300cm⁻¹($E_{\parallel a}$)のピークが $\nu_3(a_g)$ に対応する。ピーク位置は、温度の低下とともに単調に高周波数側に変化するが T^* に対応する温度の前後で不連続的に変化する。(図2)これに伴いピーク波形も変化(低温側でブロード)しているように見える。同様な変化は κ -(h8-BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂においても対応する T^* でおきている。ラマン散乱には同じ $\nu_3(a_g)$ モードに T^* において異常が現れることから T^* における電荷状態の変化がe-MV結合を介して赤外反射のみに現れたと考えられる。

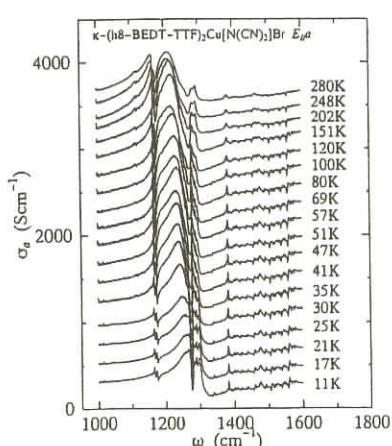


図1 κ -(h8-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brの光学伝導度

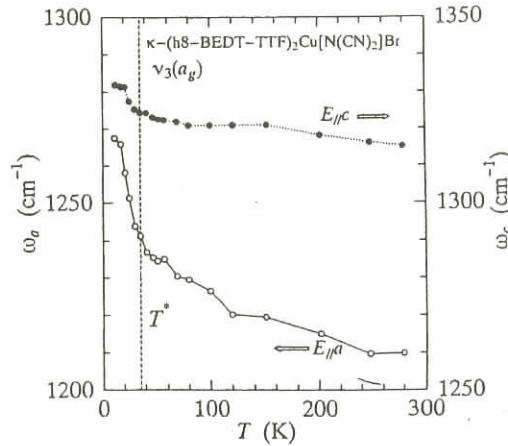


図2 $\nu_3(a_g)$ モードの温度変化

κ 型 BEDT-TTF 塩の電気抵抗の面間面内異方性測定

名古屋大学大学院工学研究科 伊東 裕

低次元超伝導において、常伝導電気抵抗の異方性を調べることは、超伝導発現機構を明らかにする上で重要である。銅酸化物超伝導体においては、常伝導域での伝導面間、面内伝導の異方性の温度変化が詳細に測定され、超伝導転移と擬ギャップや2次元面内への電荷閉じ込め効果との関連が明らかになりつつある。しかしBEDT-TTF系の2次元超伝導体においては、これまで異方性の温度変化に関する報告は限られてきた。その理由として(1)結晶軸の特定方向に長い試料の育成が困難である、(2)試料形状の加工が困難である、(3)電気抵抗の温度依存性が冷却速度や温度履歴に左右されるため、各軸方向への電気伝導度測定を1回の冷却で同時に行う必要がある、ことが挙げられる。

電気抵抗異方性の温度変化を一度に測定する方法としてモンゴメリ法、あるいはFlux transformer geometry を用いる方法がある。しかし異方性の大きなBEDT-TTF塩の場合、電流リードと反対側の伝導面内に現れる電圧が極めて小さく、正しい異方性の値を導くことが困難であった。

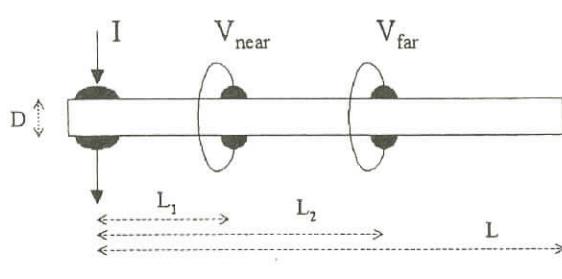


図1

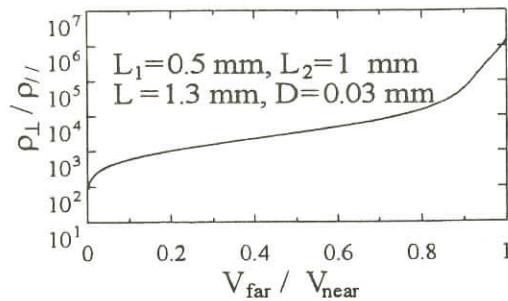


図2

これに対し、Safar らにより提案され^[1]、Aouaroun らによって改良された^[2]「Vfar - Vnear 法」では、図1に示すように伝導面間方向につけられた2組の電極間の電圧降下 V_{far} 、 V_{near} の温度依存性を測定する。この比 $V_{\text{far}} / V_{\text{near}}$ と電気抵抗異方性の値 $\rho_{\perp} / \rho_{\parallel}$ の間には、図2に示すように比が1に近づくほど異方性の値が大きくなる関係が導かれ、これから異方性の値が求められる。この方法により、 κ -(BEDT-TTF)₂X(X=Cu(NCS)₂, X=Cu[N(CN)₂]Br, X=Cu₂(CN)₃)における電気抵抗異方性の測定を行った。どの塩でも120K近辺より低温で異方性の増大が見られた。X=Cu(NCS)₂ 塩では45K以下で増大が抑えられる。X=Cu[(CN)₂]Br 塩では試料依存性が大きいが、20–30Kで異方性の温度変化が緩やかになる異常が現れた。これらは、NMR 緩和率の振舞いにみられる低温での金属性の回復に対応するものと思われる。X=Cu₂(CN)₃では常圧ではこのような兆候は見られないが、圧力により異方性の増大が抑えられた。

参考文献

- [1] H. Safar *et al.*, Phys. Rev. Lett. 72(1994)1272.
- [2] T. Aouaroun *et al.*, Supercond. Sci. Technol., 10(1997)572.

有機強相関系の極低温カロリーメトリー

東京工業大学 理工学研究科 中澤 康浩

我々は強い電子相関効果に起因した有機伝導体の物性を主として熱的な側面から調べている。ここでは、 κ 型の構造を持つが10K級超伝導体となる2:1塩と異なりアニオンとドナーの組成が不定化になる有機超伝導体 $\kappa-(BEDT-TTF)_2Hg_{1.5-\delta}X_4$ (X=Br,Cl)の極低温でのカロリーメトリー結果を報告し、電子系、格子系に起因する特長について議論する。この塩はX=Br($(BEDT-TTF)_2Hg_{1.45}Br_4$)の場合約4.3Kで超伝導転移を示し、X=Cl($(BEDT-TTF)_2Hg_{1.39}Cl_4$)の場合、12kbarの加圧下で超伝導になることが知られている。アニオン層内の水銀原子がドナーの配列とインコメンシュレートな独自のサブ格子を作るため、組成が不定比になりバンド電子充填率が2:1塩の様な3/4(effective 1/2)fillingからずれ10-20%程度のホールドープ状態を作っていると考えられている。

低温の比熱の温度変化を示した、図1は2:1塩と比較して明らかに極低温域での比熱の値が大きくなっていることを示している。極低温領域のデータを CT^{-1} vs T^2 で示したのが図2である。通常のBEDT-TTF塩ではデバイの T^3 則がなりたつと思われる3K以下のこの温度領域でBr塩では顕著な上に凸のカーブになる。重い水銀原子が作る1次元的な構造に起因する低次元的なフォノンが極低温まで顕著に残っており、この温度域で三次元的にクロスオーバーしていくためであると考えられる。実際、ポリマー等の比熱を解析するのに用いるTarasovのモデルによりこの温度依存性は説明できる。この塩で、磁場により超伝導を完全に壊した状態での電子比熱係数は50mJK⁻²mol⁻¹になる。一方、常圧では低温まで金属的振る舞いをするCl塩でも約55mJK⁻²mol⁻¹程度の電子比熱係数が出現しており、10K級超伝導体であるCu(NCS)₂塩(25mJK⁻²mol⁻¹), Cu[N(CN)₂]Br塩(22mJK⁻²mol⁻¹)と比較して倍以上大きくなっている。強いスピンの揺らぎの効果による γ の増幅効果と理解できる。両塩とも磁場を面垂直方向に印加すると極低温で大きな CT^{-1} の上昇がみられ、特にCl塩の場合に顕著である。¹H核のゼーマン効果が100%比熱に見えていると考えても十分に説明が出来ない点もあり、電子系の磁場による変化の可能性も検討している。

図1

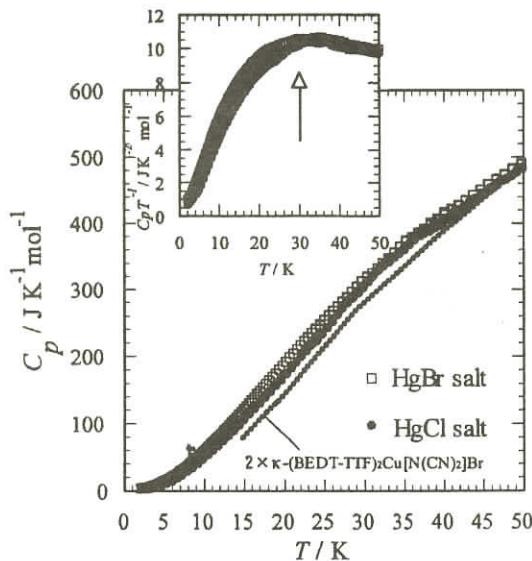
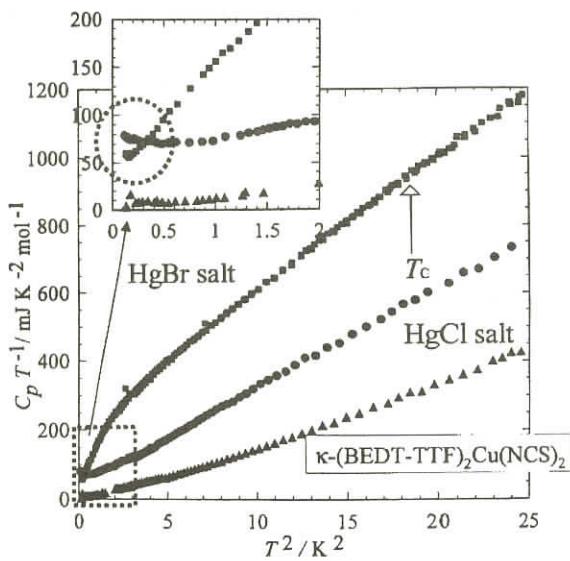


図2



β' -ET₂Xにおける超高圧誘起超伝導

埼大理 谷口 弘三

最近、我々は、東京大学物性研究所上床研究室所有のキュービックアンビル型圧力発生装置を用いた有機伝導体の電気抵抗測定を行っている。この装置の特徴は、最高到達圧力が、8~10GPa程度であり、そのような超高圧下においても静水圧性が良いという特徴を持つ。ごく最近、我々は β' -ET₂ICl₂において、8.2GPaといった超高圧下において最高で14.2K(onset)の超伝導を観測したので、その結果について報告する。

β' -ET₂ICl₂は β -型と類似の構造をとるが、アニアンサイズが小さいことに起因して、結晶構造が少し異なる¹。このことが、伝導層のBEDT-TTF分子配列に影響を及ぼし、結果的に、開いた擬一次元的なフェルミ面を与える¹。また、分子の2量体化構造が、著しく強められていることも、判明している¹。常圧での電気抵抗は、全温度領域で半導体的であり、磁化率の値は大きく、また温度依存性は激しい²。スピン系は22Kで反強磁性に秩序化することがわかっており、¹³C-NMRの実験から、コメンシュレートなスピン構造の存在が明らかになっている³。以上のことより、この物質は、Mott絶縁体と見なせる。

このような、物質への圧力印加は、局在した電子が遍歴し始めるときに、何らかの異常な電子状態が得られないかといった、広くコンセンサスのとれた考え方により、誰しもが考え付く発想である。ところが、この物質を金属化させるには、通常のピストンシリンダー型圧力発生装置の圧力では、到底不十分であった（ただし、我々は、行っていない）。そこで、キュービックアンビル型圧力発生装置をこの物質に適用し、最高で9.4GPaまでの電気抵抗測定を行なった。その結果、半導体的振る舞いは、徐々に抑えられ、6GPaを越える圧力下で、高温側で金属的な温度依存性が得られ始めた。さらに加圧すると、8GPa付近で、全温度領域が金属的となり、最高で14.2Kの超伝導が得られた。それ以上の加圧は、転移温度を下降させた。

当日は、 β' -ET₂ICl₂の超伝導の試料依存性、磁場依存性及び、 β' -ET₂AuCl₂, β' -ET₂IBrCl, ET-TCNQの結果についても報告する予定である。

本研究は、宮下将、内山賢一、佐藤一彦、毛利信男（以上埼玉大学）、上床美也、辺土正人（以上東京大学物性研）、岡本博之（金沢大医）、宮川和也、鹿野田一司（以上東大工）の各氏との共同研究である。

¹ H. Kobayashi et al., Chem. Lett. 89(1986)

² N. Yoneyama et al., Synth. Met. 86, 2029(1997)

³ K. Miyagawa et al., private commun.;鹿野田一司 日本物理学会誌54,107 (1999)

磁気光学測定から見た低次元有機導体

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター 太田 仁
神戸大自然科学研究所 大島 勇吾

我々は、これまで神戸大学の強磁場ESR装置を使って2次元有機導体 α -(BEDT-TTF)₂NHg(SCN)₄(M=K,Rb,NH₄)^[1,2]や θ -(BEDT-TTF)₂I₃^[3]の磁気光学測定を行い、そのサイクロトロン共鳴(CR)からこれらの系の有効質量を見積もりそのフェルミ面について議論してきた。特にこれらの測定から、CRによる有効質量はドハース効果の測定から決められた有効質量より小さく、これらの系でKohnの定理がなりたっていることがわかった。しかし、我々の強磁場ESR装置は広い範囲の周波数磁場依存性の測定が可能であるという利点をもつ反面、有機結晶の常識からは大量の試料が必要で測定可能な対象の自由度をせばめてしまうのでその制限をなくすためと、電磁波とのカップリングモードをコントロールするため、東北大学金属材料研究所のミリ波ベクターネットワークアナライザー(MVNA)と強磁場センターの超伝導マグネットを使った磁気光学測定に測定を拡張してきた。その結果、 θ -(BEDT-TTF)₂I₃では確かに観測された共鳴が、いわゆるCRで第2の共鳴がブレークダウン軌道による共鳴であることがはっきりした。^[4]

そこで、我々はMVNAによる測定をひとつの単純な2次元フェルミ面を持つ(BEDT-TTF)₂Br(DIA)について0.5Kまでの温度でおこなった。ところが、この系ではひとつのサイクロトロン共鳴が観測されるという予想に反して7次までの共鳴が観測された。^[5]このように高次の共鳴が2次元有機導体の磁気光学測定で観測されたのは始めてであるが、このような共鳴は(BEDT-TTF)₂Cl(DFBIB)でも観測され、解析からこれはHillらが主張するperiodic orbital resonance(POR)であることが明らかとなった。^[6]さらに我々は、CRとPORがそれぞれ観測される条件は、その系のskin depthによることを明らかにした。^[6]現在、我々はこのような測定を、擬一次元有機導体(DMET)₂I₃にも拡張し、磁気光学測定による共鳴の観測に成功した。^[7]講演では、有機導体研究における磁気光学測定の有効性について議論する。

参考文献

- [1] H. Ohta, Y. Yamamoto, K. Akioka, M. Motokawa and K. Kanoda: Synthetic Metals **86**(1997)1913.
- [2] K. Akioka, H. Ohta, S. Kimura, S. Okubo, K. Kanoda and M. Motokawa: Physica B **246-247** (1998) 311.
- [3] Y. Oshima, N. Nakagawa, K. Akioka, H. Ohta, S. Okubo, M. Tamura, Y. Nishio and K. Kajita: Synthetic Metals **103** (1999) 1919
- [4] Y. Oshima, H. Ohta, S. Okubo, K. Koyama, M. Motokawa, M. Tamura, Y. Nishio and K. Kajita: Physica B **294 - 295** (2001) 431 - 434.
- [5] Y. Oshima, H. Ohta, K. Koyama, M. Motokawa, H. M. Yamamoto and R. Kato: J. Phys. Soc. Jpn. **71**(4)(2002)1031 - 1034.
- [6] Y. Oshima, H. Ohta, K. Koyama, M. Motokawa, H. M. Yamamoto, R. Kato, M. Tamura, Y. Nishio and K. Kajita: J. Phys. Soc. Jpn. **72** (1) (2003) in press.
- [7] Y. Oshima, H. Ohta, K. Koyama, M. Motokawa, H. Nishikawa, K. Kikuchi and I. Ikemoto: submitted to Synth. Metals.

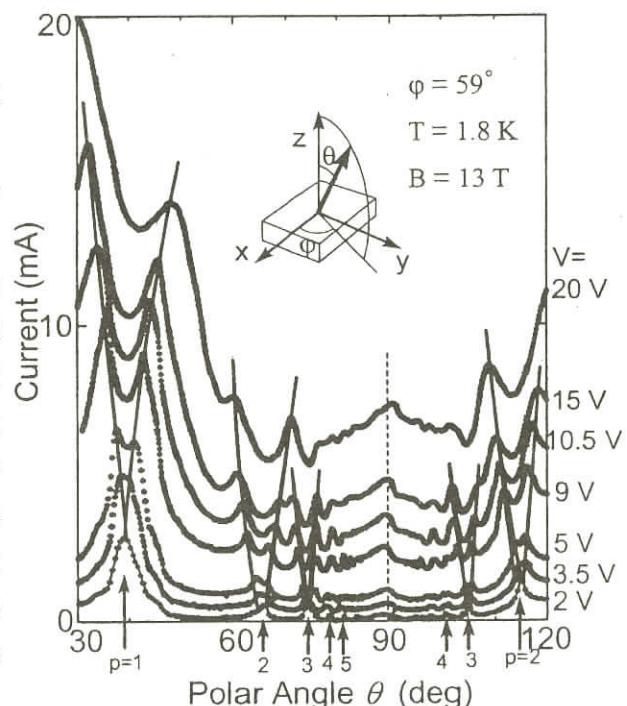
擬1次元導体の磁気抵抗角度効果に対する電場効果 —フェルミ面対のLebed共鳴の分離

東京大学物性研究所 小林 夏野、長田 俊人

低次元導体の層間磁気抵抗は、外部磁場方位の関数として著しい変化を示すことがある。これらの磁気抵抗角度効果はFermi面構造を実験的に調べる有用な手段として近年盛んに研究されている。本研究では、強電場を加えたときの磁気抵抗角度効果の変化を、擬1次元導体の場合について調べた。

積層方向の強電場の効果は、付加的な「有効磁場」の効果に置換えて考えることができる。ここで有効磁場 B_{eff} とは速度 v の電子に電場 E が及ぼす力と等しいLorentz力を及ぼす仮想的な磁場であり、 $(-e)E = (-e)v \times B_{\text{eff}}$ を満たすように定義される。一対の開いた平板状Fermi面を持つ擬1次元導体においては、電子速度 v はFermi面毎に一定値 $+v_F$ および $-v_F$ をとると近似できるので、各Fermi面に対して一定の有効磁場が定義される。強電場中の磁気抵抗角度効果は、外部磁場に有効磁場が加わった場合の磁気抵抗角度効果のように振舞う。従って擬1次元系の場合には、Fermi面毎に有効磁場が異なるので、角度効果はFermi面毎の寄与により分裂するはずである。実際、擬1次元系の最も基本的な角度効果であるLebed共鳴による伝導度の各ピークは、強電場下で2つに分裂することが示せる。またその分裂から1次元系の最も基本的なバンド・パラメータであるFermi速度 v_F を実験的に直接決定することもできる。

以上を踏まえて、低温相においてクリアなLebed共鳴を示すことが知られている α - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$ を用いて電場依存性の実験を行った。電子温度の上昇を防ぐため、電場は幅:5μ秒、duty比:1/3000程度の電圧パルスの形で試料の層間に印加し、電流応答を測定した。図はパルス電圧を変えて試料の層間電流を磁場方位の関数としてプロットしたものである。低電場では1つであったLebed共鳴による各伝導度ピークが、電場をかけていくことによって2つに分裂していく様子が明らかに観測された。この分裂は層間電場のみの関数として、全てのLebed共鳴ピークに系統的に起こっていることが実験的に確認された。これは観測された分裂現象が上記の機構によることを強く示唆するものである。なお本実験から推定される α - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$ の低温相における擬1次元バンドのフェルミ速度の値は、 $(8 \pm 2) \times 10^4 \text{ m/s}$ である。



有機超高压の提案

東大・総合文化 鹿児島 誠一

有機導体の特徴を生かした研究の方向として、従来の圧力域をこえて10GPa級以上の超高压を目指すことを提案したい。常圧とは大きく異なる物質構造のなかで、電子的にもまったく新規な状態が期待できるだろう。

有機導体の研究において、圧力印加は大きな役割を果たしてきた。代表例は、1次元電子系の問題としてTTF-TCNQのバンド充填率（つまりフェルミ波数）を圧力で変化させることによって生じるCDWの整合性ロッキング、超伝導の問題として $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ のSDWを圧力で抑制して生じる超伝導、次元性・バンド幅・クーロン相関のからみ合いによるモット転移の問題として $(\text{TMTCF})_2\text{X}$ 系、(BEDT-TTF)₂Xの電子状態相図であろう。試料を圧縮する方法としては、ピストン式クランプセルが工夫され広く用いられているほか、1軸性圧縮の方法も開発され、それぞれに成果をあげてきた。

これらのポピュラーな流れとは異なる注目すべき進展が2つある。ひとつは小林らによるダイヤモンドアンビル法での電気抵抗測定であり、 $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ に5GPa程度の圧力を加えることによって、モット絶縁体のバンド幅を広げる（と考えられる変化を起こす）ことによって超伝導を実現したことである。光やX線実験用と考えられてきたダンヤモンドアンビルを伝導測定に用いて、超高压を実現したことが注目される。もうひとつは、この研究会で谷口らによって報告されたキュービックアンビル法による超伝導の実現である。これは、単に超伝導を実現したというだけでなく、キュービックアンビルという“超高压”の世界の方法を採用したことが注目される。

従来の高圧印加は、圧力をいわば摂動として扱ってきた。次の段階として、圧力によってまったく新規な結晶・電子状態を作り出すことにより、そこに未知の状態を期待できるのではないだろうか。有機物質は在来の物質に比べて1桁柔らかい。1GPaの圧力で格子定数は数%～10%短くなる。したがって有機導体の研究では、在来物質を念頭においていた“超高压”域に達する必要はなく、より低压域であらゆる物質を超伝導にすることも不可能ではなかろう。また、圧縮とともに分子という構造単位が意味を失っていき、分子内状態と分子間状態とが判然としなくなるとき何が起こるだろうか？

物性研究所短期研究会

「高輝度極紫外・軟X線放射光」による物性21世紀” 報告

日時 2002年12月13日(金)～14日(土)

場所 東京大学物性研究所

千葉大学工学部 上野 信雄
SOR施設 木下 豊彦

12月13、14日の両日、「高輝度極紫外・軟X線放射光」による物性21世紀”を主テーマに標記短期研究会が行われた。9／17、18日に行われたISSPワークショップに引き続いで、現在計画中の極紫外・軟X線領域の高輝度光源を用いて展開するサイエンスについて議論する場である。特に本研究会では、「高輝度極紫外・軟X線放射光源」によって一層進展しうる多彩な物性・材料研究、すなわち、フェルミオロジー、表面吸着系のダイナミックス、超薄膜・ナノ構造磁性、有機薄膜電子状態などの物性研究、また手法としては超高分解能光電子分光、光電子顕微鏡や時間分解分光法などの新しい分光学的手法を用いた研究の現状と将来の可能性など、種々の新しい手法が要求される物性科学、ナノサイエンス、材料科学に関する最新の研究紹介、情報交換、討論により、個々の分野の研究を一層加速し、世界をリードしうる研究推進に貢献することを目指した。また、「超短パルス軟X線の発生とその利用」に関連する3件の講演をミニセッションとして取り入れ、今後の新しい研究展開の可能性を討論する機会を設けた。

特に本研究会では、今後のこれら多彩な分野での我が国の中心的な役割を担うであろう30代の若手を中心に、現在行っているホットな研究内容の発表と、将来のプロポーザルを行っていただいた。これまで開かれた短期研究会の中でも平均年齢の若い研究会であり、しかも、その発表内容も中身のあるもので、非常に有意義な研究会であったと思う。

初日には、主に、ナノ磁性体、表面物性、表面反応、有機薄膜物性、などに対する電子分光、光電子顕微鏡によるアプローチについて議論されたことに加え、カーボンナノチューブの光電子分光による最新の結果が、飛び入りで紹介された。光電子顕微鏡（PEEM）関係の講演が3件有り、脇田は、後発の日本が、世界の最先端に追いつき追いついていくためのSpring-8での試みと、今後の極紫外-軟X線高輝度光源に対する期待を述べた。小野、今田はナノ磁性体の磁区観察への応用例を示しながら、今後はより高度の実験を行っていくことの必要性を力説した。また、新しい試みとして、放射光によって元素選択的に光電子を励起し、それをSTM探針で検出する試みについても長谷川から紹介された。有機薄膜に関する研究では、解良がフタロシアニンの最高占有価電子バンドの従来にないシャープなバンド幅と振動構造の分離を報告し、新たなサイエンスの存在を提案した。宮原は、広島大学の放射光施設を使って行われたカーボンナノチューブに関する世界最高の高分解能光電子分光実験を速報し、サンプルの低次元性を反映したフェルミ準位近傍の電子状態が測定されたことを紹介した。

2日目にはミニセッション「短パルス軟X線の発生とその利用」、光電子回折法の展開、遷移金属酸化物などの強相関物質に対する高分解能光電子分光等の結果と将来について議論された。ミニセッションでは、加速器ワーキンググループのとりまとめをされているSpring-8の熊谷氏からは、新

しいコンセプトに基づく、サブピコ秒の軟X線生成のアイデアが披露された。今後加速器、ビームライン側での新たな技術開発は必要であろうが、これまで、レーザーの独壇場であった、フェムト秒の時間分解分光が、軟X線やX線領域の放射光でも可能になる日が近づいていることを実感した。但し、これまでの放射光分野の研究者は、この高強度パルス放射光をどのような研究に利用するかについて、まだ具体的な計画を有していないこともあり、レーザーや、プラズマ分光などで、その分野の研究をしておられる山内、中野両氏に、その内容の紹介をしていただくと共に、短パルス放射光による新たな研究の可能性についての討論を行った。

光電子分光関係の研究では、角度分布を詳細に測り、構造や電子状態の対称性を決定する研究（下村、松井）、高分解能の実験で超伝導体の超伝導ギャップの直接観察の例（横谷）や、強相関物質の本質に迫るための軟X線領域でのバルク敏感光電子分光（関山）や、レーザーMBEで、in situでサンプルを作成、測定する実験が示された。この分野ではすでに世界のトップクラスと並ぶ研究がでているものと思われるが、特に低エネルギー領域での放射光を用いた研究という点では今後の高輝度光源の活躍に負うところが大きいであろう。

合計93名の参加者があり、2日目の最終講演まで多くの参加者による活発な討論が行われた。

初日の夕方には、高輝度光源利用者懇談会のユーザーズミーティングが行われ、この今年度の活動報告や、高輝度光源計画の推移についての報告が行われた。残念ながら、まだ予算は認められるに至っていないが、参加者一同、より早い計画の実現を祈念しながら報告を聞いた。夜の懇親会では、高輝度光源計画が実現することを祈して、柳下懇談会会長の温度で乾杯が行われ、一層活発な研究討論が行われた。

今回の研究会は若手が主体であり、しかもそのレベルも極めて高いものであった。しかし、これらの研究発表から、軟X線領域の高輝度放射光源を不可欠とする光電子顕微鏡・局所分光等によるナノサイエンスに関する研究については、現時点では海外の放射光施設に一步譲らざるを得ないという現実も参加者一同が再認識することになった。こうした研究者たちの研究がさらに進展し、諸外国に後れをとらないよう一刻も早い高輝度光源計画の実現が望まれる。

プログラム

第1日

SPring-8のナノテクノロジー総合支援プロジェクトにおけるPEEM導入計画	
「遷移金属」ナノドットの磁性と電子状態	脇田 高徳 (JASRI)
角度分解光電子分光による一次元ナノ構造の電子状態	中辻 寛 (東大物性研)
大フラックスビームラインを用いたハイスループットスピニン 分解光電子分光	坂本 一之 (東北大理)
放射光を組み合わせた元素分析STMの開発	奥田 太一 (東大物性研)
放射光光電子顕微鏡による磁気イメージング	長谷川幸雄 (東大物性研)
MCD 法による動的磁気過程追跡	小野 寛太 (KEK - PF)
高感度磁気センサー開発に向けた磁気エレクトロニクスの現状と展望	横山 利彦 (分子研)
ナノ磁性体の光電子顕微鏡分光	田中 厚志 (富士通研究所)
放射光光電子分光による表面化学反応の“その場”観察	今田 真 (阪大基礎工)
時間分解軟X線吸収・光電子分光による表面化学反応追跡	吉越 章隆 (原研)
金属単結晶表面に配向した基本高分子オリゴマーの分子内バンド分散	近藤 寛 (東大理)
有機半導体／金属のホール寿命依存電子準位	吉村 大介 (分子研／名大)
SuperSOR 高輝度光源利用者懇談会ユーザーズミーティング	解良 聰 (千葉大自然科学)
懇親会	

第2日

17m長直線部を用いたサブピコ秒パルスの生成	熊谷 教孝 (SPring-8)
超短パルス軟X線が開く強光子場分子科学のフロンティア	山内 薫 (東大理)
フェムト秒レーザプラズマ軟X線による時間分解吸収分光	中野 秀俊 (NTT物性科学基礎研究所)
光電子回析による分子吸着シリコン表面の構造解析	下村 勝 (静岡大電子工学研究所)
二次元価電子光電子分光	松井 文彦 (奈良先端大)
超高分解能光電子分光による超伝導体の電子状態	横谷 尚睦 (東大物性研)
リアルタイム光電子分光によるⅢ-V化合物半導体表面過程の解析	前田 文彦 (NTT物性科学基礎研究所)
遷移金属及び希土類化合物の高分解能軟X線光電子分光によるバルク電子状態の研究	関山 明 (阪大基礎工)
軟X線発光実験によるZhang-Rice 1重項励起の観測	原田 慈久 (理研)
UVSORにおける放射光とレーザーの組み合わせ実験の現状	東 純平 (分子研)
コンビナトリアルPLD成長強相関酸化物の <i>in situ</i> 高分解能光電子分光－強相関係薄膜のフェルミオロジー	組頭 広志 (東大工)
終了挨拶	

SPring8 のナノテクノロジー総合支援プロジェクトによるPEEM導入計画

JASRI 脇田 高徳

ナノテクノロジー総合支援プロジェクトとは、広範な研究分野にわたるナノテクノロジー研究に関して、産官学の研究者が戦略的かつ効果的に研究に取り組み、研究機関や研究分野を越えた研究活動を推進することを目的としたプロジェクトである。SPring-8はプロジェクトにおける放射光を利用した解析支援を行う施設の一つに選定された。JASRI/SPring-8におけるナノテクノロジー総合支援プロジェクトグループは、プロジェクトの枠内で共用実験設備として光電子顕微鏡（photoemission electron microscope、PEEM）装置を導入する計画を立ち上げた。PEEMは光電子を電子光学レンズ系によって結像することにより、マイクロスケールからナノスケールまでの実空間コントラスト像を得る装置である。コントラストは全電子収量に比例する。完全に一様な表面の場合、コントラストは得られない。しかし、突起状の隆起または穴構造やステップが存在する場合、あるいは表面組成などの違いによる仕事関数の分布がある場合には、形状や仕事関数に依存した電子放出量の変化から、表面構造のトポロジー像が得られる。PEEMは投影法であるため、走査タイプの顕微鏡と異なり、原理的にはビデオレートの実時間観察が可能である（もちろん、計測時間は照射する光の輝度に依存する）。また、光源として放射光を用いれば、エネルギーを適切に選択することにより、元素分布像を得ることも可能である。さらに、エネルギーフィルターと低速電子顕微鏡（low energy electron spectroscope、LEEM）を組み合わせることにより、微少領域の光電子分光測定、光電子回折測定、低速電子線回折（LEED）測定などが可能となる。このような多機能性はPEEMの大きな特徴であり、ナノテクノロジー総合支援に相応しいと我々は考えている。

世界のいくつかの第三世代の放射光施設には、既にPEEMが導入され稼動している。イタリアのELETTRA、スイスのSLSにはElmitec社のLEEMⅢ型がアンジュレータビームラインにそれぞれ導入されており、BESSYⅡでは独自の装置開発による高分解能化、多機能化計画（SMART計画）が既に始動している。日本においてもKEK-PFにおいてSTEIB社のPEEM350型が東京大学物性研究所の木下研究室で立ち上げられ稼動しているほか、HiSORにおいても岡山大学のビームラインにElmitec社のPEEMⅢ型が導入されている。

このような状況の中、我々はPEEMに関しては後発のSPring-8がPEEMを導入する戦略として2種類のPEEM実験ステーションの準備を行っている。一つは「空間分解能は多少劣ってもease to use性とスループットを優先させて、応用開発も含め広いユーザーが利用可能な実験ステーション」として、BL25SUにElmitec社のPEEMSPECTORを導入する。PEEMSPECTORは市販品としては世界最小であり、空間分解能は35nm、視野径は5 - 500 μmの間で変化させることができる。また、静電型の電子レンズのみを使用しており、非常に簡便に操作できることが大きな特徴である。BL25SUは、円偏光軟X線を用いた電子状態および固体の表面構造の解析を目的としてデザインされたビームラインであり、高分解能、高輝度の円偏光軟X線が利用できる。また、使用されているツイン・ヘリカル・アンジュレータは左右円偏光の高速（1Hz）切り替え可能な機能を有する。そこで、その円偏光の切り替え速度1 Hzに同期させた画像取得を可能にするようにCCDおよびソフトウェアを整備する。これにより、円二色性による実空間コントラストの高速取得が可能となる。ただし、問題点として、BL25SUの実験ステーションの振動環境はかなり悪い。装置および架台の重量をできるだけ重くして対策するが、空間分解能よりは使い易さを優先することになる。

もう一つは、「空間分解能的にも世界水準に並び（あるいは抜き）かつSPring-8でなくてはならない実験ステーション」として、BL17SUにElmitec社のLEEMⅢを導入する。LEEMⅢはLEEMの分解能が10nm以下、PEEMの分解能が15nm以下のスペックを持っている。エネルギーアナライザを加えた放射光対応システムの場合でもPEEMの分解能は25nm以下である。エネルギー分解能は500meV以下となっている。BL17SUは現在建設中の理研専用軟X線ビームラインであり、可変偏光新型アンジュレータが採用されている。このアンジュレータでは、永久磁石と電磁石の組み合わせにより、8の字アンジュレータ、非対称8の字アンジュレータ、ヘリカルアンジュレータの3つのモードを切り替え選択することができる様に設計されている。特に非対称8の字モードの場合には偏光度の高速スイッチングが可能となり、水平・垂直偏光、右・左円偏光を自在に取り出しができる。BL17がその設計通りの性能を発揮するまでにはかなりの時間を要するものと思われるが、その曉には世界に類のないPEEM実験ステーションとしての特長を生かした研究が期待される。エネルギー範囲としては90eV～2keVが想定されている。このLEEMⅢは、前述の微少領域のPEEM測定、光電子分光測定、光電子回折測定、低速電子線回折（LEED）測定などが可能で、微少表面領域の構造、電子状態、化学組成、磁気状態など、様々な角度からナノテクノロジーに関連する試料の情報を得るための実験を行うことができる装置となっている。

なお、スペックとしての分解能は前述の通りだが、大阪電通大学の越川グループでは同じLEEMⅢ装置について、画像再構成による新方式の空間分解能向上技術の開発中であり、その成果をSPring-8のLEEMⅢ装置にも移植し、放射光・光電子顕微鏡として世界最高の空間分解能実現を目指す計画である。

導入のタイムスケジュールとしては、まずPEEMSPECTORについては、H15年3月末納入、オフライン調整後、平成15年度内にビームラインにインストールの予定である。その後できるだけ早いスケジュールで（2004A課題頃）ナノテク支援のための共用に供したいと考えている。次に、LEEMⅢについてはH15年度末納入予定である。BL17SUはH15年秋頃光が出て、H16年の初めから分光器の調整、エンドステーション整備がなされる見込みである。H16年中にビームラインにインストールを目指したい。

ところで、エネルギー分解した場合に得られる光電子分光コントラスト像のナノスケールにおけるリアルタイム測定は、SPring-8の高輝度光を用いても難しいと考えられる。そのような測定には現在進行中の極紫外軟エックス線高輝度光源計画において導入予定の長尺アンジュレータが不可欠と考えられる。また、極紫外領域の高輝度光を用いた価電子帯の光電子回折測定なども新光源計画の放射光を必要とする実験と考えられる。

遷移金属ナノドットの磁性と電子状態

東京大学物性研究所 中辻 寛

遷移金属磁性薄膜や磁性ドットにおいては、バルクではクエンチされていた軌道磁気モーメントが増大し、これら低次元系での磁性に大きく寄与することが知られている。表面科学の手法を用いて磁性ナノドットを自己組織的に配列させ、その配列・構造と磁性との相関を探ることは、高密度記憶媒体への応用の観点からも重要である。例えばCu(001)表面に0.3ML程度の窒素を吸着させると、5nm四方の窒素吸着領域が規則的に配列し、隙間にCu清浄面がグリッド状に残ることが知られているが、Coを蒸着するとグリッドの交差点に選択的に成長し、7nm間隔で正方格子状に並ぶ高さ2原子層のCoドット配列を作成することができる。我々は、磁気光学Kerr効果と走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて、この表面のマクロな磁性と成長過程を解明してきた^[1, 2, 3]が、最近、KEK-PF BL7AとSPring-8 BL25SUにてXASとXMCDを測定し、電子状態と磁性を調べているので紹介する。

図1に直線偏光入射によるN-K吸収端でのXASスペクトルを示す。Co蒸着による変化がみられ、変化はs偏光の場合に顕著である。CoはCu清浄面にドットを形成したのち窒素面上に広がるが^[2, 3]、このとき下地と強く相互作用していることがわかった。一方、図2に示したXMCDスペクトルでは、平均膜厚が2ML付近以下ではL₂エッジの強度がやや小さく、軌道磁気モーメントが相対的に増大していることを示唆している。これは一様な磁性薄膜でみられるのと同様、次元性の低下によるものと考えられる。

本講演では、高輝度光源にてこのような実験を行うにあたり必要と思われることについてもコメントする予定である。

参考文献

- [1] K.D. Lee *et al.*, Surf. Sci. **454-456**, 860 (2000).
- [2] F. Komori *et al.*, Phys. Rev. B**63**, 214420 (2001), J. Phys.: Condens. Matter **14** 8177 (2002).
- [3] S. Ohno *et al.*, Surf. Sci. **493**, 539 (2001).

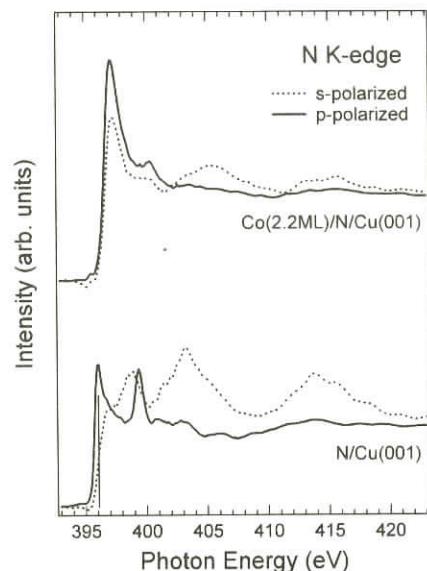


図1：N/Cu(001)およびCo/N/Cu(001)表面におけるN-K edge XASスペクトル

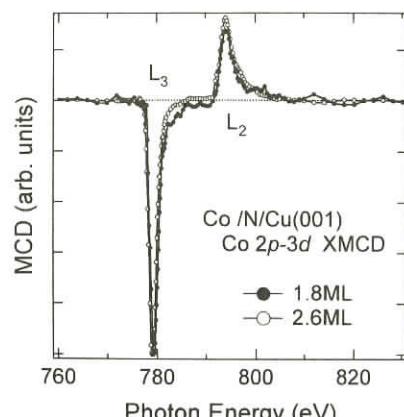


図2：Co/N/Cu(001)表面におけるCo-L edge XMCDスペクトル。 L_3 エッジで規格化した。

角度分解光電子分光による一次元ナノ構造の電子状態

東北大院理 坂本 一之

金属原子を吸着させた半導体表面の研究は理想的なナノスケール量子構造の作成と関連し、基礎的・応用的に興味が持たれている。近年報告されたCDWを伴ったIn/Si(111) - (4×1) ⇌ (8×2)転移^[1]は、金属吸着半導体表面を用いた一次元ナノ構造の物性研究の可能性を示すものである。このような一次元系の候補としてアルカリ金属・アルカリ土類金属・希土類金属や銀(Ag)原子の吸着によって形成されるSi(111) - (3×1)表面がある。本講演ではこれらのうちAg原子とカルシウム(Ca)原子によって形成されたSi(111) - (3×1)表面の結果について述べる。

基板温度を873Kに保ちながらAg原子を1/3 ML吸着して形成したSi(111) - (3×1)表面は、500K付近で(6×1)構造に転移することが知られている^[2, 3]。我々は、この表面が100 Kまで冷却することによってc(12×2)の周期性をもつ構造へ転移することを初めて観測した^[4]。この低温における転移の起源を調べるために、Si(111) - (6×1)とc(12×2)表面の電子状態を角度分解光電子分光で測定したところ、2つの表面の電子状態が半導体的であることのみでなく、ほとんど同じであることがわかった。この結果とSi 2p 内殻準位スペクトルの結果から、(6×1) ⇌ c(12×2)が電子的に誘起された転移ではなく、秩序-無秩序転移である(局所的な構造は同じ)と結論した。

1価の金属の吸着によって形成されるSi(111) - (3×1)表面の半導体的な電子状態は、単位格子当たりの価電子数が偶数であることから一電子近似とよく合う。このことは、一電子近似の範囲で考えた場合、2価の金属の吸着によって形成されたSi(111) - (3×1)表面の電子状態が金属的である可能性を示唆する。しかし、Ca/Si(111) - (3×1)表面の電子状態を角度分解光電子分光で測定したところ、予想されるフェルミ準位のcrossingは観測されなかった。過去に研究された2価の金属が吸着したSi(111) - (3×1)表面でも半導体的な電子状態が報告されており、その起源としてMott転移やCDW転移が提案された^[5, 6]。しかし、低エネルギー電子線回折と内殻準位スペクトルを測定した結果、この表面構造の周期性が(3×2)であり、吸着量も1/6 MLであることがわかった。この結果は単位格子当たりの価電子数が偶数であることを示し、いわゆる Ca/Si(111) - (3×1)表面の電子状態が半導体的であることが一電子近似で示せることを意味するのみでなく、Ca吸着によって形成される他の(n×1)表面^[6-8]の半導体的な電子状態も説明する。本講演ではこれらの結果とともに高輝度放射光源を用いた角度分解光電子分光による低次元ナノ構造の研究の今後の展望についても述べる予定である。

参考文献

- [1] H.W. Yeom *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 4898 (1999)
- [2] Y. Goto and S. Ino, Jpn. J. Appl. Phys. **17**, 2097 (1978).
- [3] T. Ichikawa and S. Ino, Surf. Sci. **97**, 489 (1980).
- [4] K. Sakamoto *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 045305 (2002).
- [5] K.S. An *et al.*, Surf. Sci. **337**, L789 (1995)
- [6] A.A. Baski *et al.*, Surf. Sci. **476**, 22 (2001).
- [7] T. Sekiguchi *et al.*, Surf. Sci. **493**, 196 (2001).
- [8] K. Sakamoto *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 165319 (2002).

大フラックスビームラインを用いたハイスループットスピンドル分解光電子分光

東大物性研 奥田 太一

近年微小サイズの磁性体の研究が巨大磁気記憶媒体や、スピンドルトロニクスの観点から盛んになってきている。ナノ微粒子やナノワイヤ、二次元薄膜などは、表面の寄与が大きくなるため、バルクとは異なる磁性を示し、SDWなどのような低次元系特有の磁性が現れることから基礎科学の分野でも注目を浴びている。例えば、表面に分布した非常に希薄な遷移金属のMCDが通常とは異なるMCDシグナルを示したり^[1]、非磁性体のW(110)-H表面の表面状態が100%のスピンドル偏極度を示すなど^[2]の興味深いデータが最近発表されている。一方、ナノ構造をリソグラフィーや自己組織化を利用して作製する試みも盛んであり、半導体基板上に遷移金属ナノドットを作製したり^[3]、Gdや、Dyといった希土類金属のナノワイヤの報告がなされたりしている^[4]。

このような興味深い磁性体の電子状態を詳細に調べるために、スピンドル偏極光電子分光は非常に有効であり、これまでにも薄膜などの試料についてはいくつかの重要なデータが報告されている。しかしながら興味深い試料が数多く報告されているにもかかわらず、スピンドル偏極光電子分光はスピンドル分析器の効率が通常の電子分光のアライザーに比べて1万分の1と桁違いに悪いため、測定に多くの時間を要するため実験例は多くない。また時間がかかるために測定点やエネルギー分解能などを犠牲にしたデータを取るのがやっとであり、十分信頼性のおけるデータを取ることが非常に難しいのが現状である。従って、ナノサイズや不純物程度の微量な試料では光電子それ自体の強度が小さくなるためますます測定は難しくなってしまう。

この問題を解決する一つの策として高輝度光源の長直線部を利用した長尺アンジュレータからの大フラックス光は非常に魅力的である。通常のアンジュレータでも偏向電磁石部から放射される光の1000倍以上のフラックスが得られるが、長尺アンジュレータではさらにこの20倍以上の大フラックスが期待できるため、スピンドル偏極光電子分光の測定も通常の偏向電磁石からの放射光を利用した普通の光電子分光と同程度の効率で行うことができると期待される。しかし、アンジュレータ光を利用した高エネルギー及び角度分解、リアルタイムの最近の光電子分光の潮流を考えると、さらなる効率の向上が必要である。そこで、我々は現在高効率のスピンドル偏極分析器の開発を行っている。この分析器はこれまでに高効率のスピンドル分析器として報告されている低速電子線回折(VLEED)型の分析器^[5]と原理的には同じ物で、スピンドル交換相互作用を利用してスピンドルのアップとダウンの分離を行う物である。スピンドル検出効率はスピンドル軌道相互作用を利用した従来分析器の、数10~70倍程度である。しかし、これまでのVLEEDではスピンドル分析にFe単結晶薄膜ターゲットに用いているため、残留ガスによるターゲット自信の劣化が激しく測定に多大な労力を要した。そこで、今回我々が開発中の装置では、残留ガス汚染に強く、劣化しても再度アニールするだけで元の効率に戻ることが報告されているFe(001)p1x1-O薄膜をターゲットとして用いる^[5]。またターゲットで反射された電子をチャンネルトロンではなくMCPで取り込むようにして、調整も容易になっている。

この分析器が完成し高い検出効率が実現されれば、VUV・SX高輝度光源の大フラックスビームラインと組み合わせることによりスピンドル偏極光電子分光の測定効率は飛躍的にのび、通常の光電子分光と何ら遜色のない測定が可能になることが期待される。スピンドル偏極光電子回折やホログラフィー、高エネルギーおよび角度分解スピンドル偏極光電子分光、スピンドルバンド分散測定やフェルミ面マッピングなどこれまで事実上不可能に近かった測定が実現され、磁性体の研究に大いに弾みがつくことが期待される。

参考文献

- [1] P. Gambardella *et al.*, Phys. Rev. Lett. 88, 047202 (2002).
- [2] K.G. Nath *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B 19, 384 (2001).
- [3] C Preinesberger *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. 31 L43 (1998).
- [4] M. Hochstrasser *et al.*, Phys. Rev. Lett. 89, 216802 (2002).
- [5] D. Tillemann, R. Thiel and E. Kisker, Z. Phys. B77, 1 (1989).
- [6] R. Bertacco, M. Merano, and F. Cicaccia, Appl. Phys. Lett. 72, 2050 (1998).

放射光を組み合わせた元素分析STMの開発

東大物性研 長谷川幸雄、小野 雅紀、鴨志田敦史、浜田 雅之、石川恵美子、
江口 豊明、松島 育、奥田 太一、原沢あゆみ、木下 豊彦

走査トンネル顕微鏡（STM）は、物質表面の原子構造を実空間で観察できる顕微鏡として知られているが、観察される原子の元素種を同定することはできない。もちろんSTMでも、バイアス電圧依存性や電子分光（STS）・バリアハイト測定などの測定手法により、異なる元素を見分ける方法がいくつか報告されている。しかしながらこれらはいずれも特定の系において元素を見分けるだけの方法であり、またこうした「見え方」は原子の化学的状態に大きく影響を受けることから、汎用性のある方法とは言えない。これは、原理的にSTMがフェルミ準位近傍の価電子のみをプローブしていることによるもので、一般的な元素分析手法として活用するためには、オージェ電子分光やX線光電子分光のように内殻電子に関する情報を得る必要がある。我々は、放射光を照射して内殻励起により放出される光電子をSTM探針で局所的にプローブすることにより原子サイズレベルでの高空間分解能で元素分析を行うことを目的として、放射光照射下でSTM観察を可能とする装置の開発を進めている。最近、放射光照射によりシリコン表面から放出された電子を、STM探針を用いて像観察と同時に検出することに成功したので報告する。

超高真空 STMをKEK-PF19A のビームラインに取り付け、Si $2p$ 吸収端近傍の96eVから106eVの放射光を STM 観察中の Si 試料・探針部に照射し、光電子による電流増加による影響を観測した。その結果、Si $2p$ 吸収端（102eV）を超えるエネルギーの放射光照射により、STM像で観察される高さが見かけ上高くなることが見出された。STMでは、試料探針間に流れる電流が一定になるようにフィードバック制御されることから、上のSTM観察での現象は、探針による光電子検出により電流が増加したためフィードバック制御により探針が引き離されたことによると理解される。Si 吸収端を超えるエネルギーの放射光を照射したときにその量が大きくなることから、増加した電流は Si 表面から放射光照射により放出された電子によると結論される。定量的な議論はこれからの課題であるが、STM観察時のトンネル電流値から推定してナノアンペア程度の電流が探針により検出されており、これまで行われていたX線管による照射実験の場合に比べ、2桁ほど検出される電子量が多いことが判明した。

今後は、STM像観察の性能を高めると同時に光電子量の定量的な測定を行うことが出来るようになる、バイアス電圧変調により検出電子のエネルギー分解を行う、などの点を課題として研究を進めていく計画である。また放射光の偏光特性を生かして、表面の磁場・スピニ測定を高分解能で観察することも試みていく予定である。

Magnetic imaging of nanoscale magnetic structures using synchrotron radiationphotoelectron emission microscopy (SR - PEEM)

Kanta Ono¹, Toshiyuki Taniuchi², Masaharu Oshima², Ernst Bauer³, Hiro Akinaga⁴

¹ High Energy Accelerator Research Organization (KEK),

² University of Tokyo, ³Arizona State University,

⁴ Nanotechnology Research Institute - AIST

1. Introduction

Ferromagnetic materials generally form magnetic domain structures to reduce their magnetostatic energy. However, on a nanoscale, the formation of domain walls is not energetically favored and the behaviors of nanoscale structures of ferromagnetic materials are different from those of macroscopic ones ^{1,2,3}. The domain structures of nanoscale magnetic structures have been extensively studied not only from a viewpoint of fundamental scientific interest but also from a viewpoint of the technological interest since nanoscale magnetic structures have the potential for the applications to the ultra - high density magnetic recording media and nano spintronic devices ⁴. The direct observations of the flux closure domain and/or the single domain of nanoscale magnetic structures were reported recently and have attracted much attention ⁵. Recent development of fabrication technique using nano - lithography enables us to fabricate a ferromagnetic nanoscale structure with various sizes and shapes ^{6,7,8}.

The x - ray magnetic circular dichroism (XMCD) is very powerful to investigate the spin and orbital moments of magnetic materials ^{9,10}. In the XMCD experiment, the absorption intensity at the specific absorption edge of an element depends on the projection of the magnetic moment of an element to the direction of incident light.

On the other hand, the photoelectron emission microscopy (PEEM) is extensively used for the imaging of the surfaces with the sub - micrometer or smaller spatial resolution. The advantage of the PEEM over other spectro - microscopy tools is its simplicity, i.e., neither complicated optics of a light nor a sample scanning system is necessary. The PEEM images the photoemission intensity distribution at the surface based on the differences in work function when a Hg lamp is used as an excitation source ¹¹. In addition, using synchrotron radiation as an excitation source and tuning its photon energy to the absorption edge of the materials, element specific imaging becomes possible ^{12,13}.

The combination of XMCD and PEEM enables the magnetic imaging, since the secondary electron emission intensity is known to be proportional to the photo - absorption intensity. Several methods are used for the imaging of magnetic domains. One technique is magnetic force microscopy (MFM), in which the contrast is obtained by the mapping of the magnetic force acting between the cantilever tip and the sample surfaces and the spatial resolution is about 30 nm. The information obtained by MFM is related to a second derivative of the stray magnetic field and the interpretation of the MFM images is not straightforward. Whereas in the case of synchrotron radiation PEEM (SR - PEEM), the obtained information is directly related to the

element specific magnetic moment of the samples and allows real - space mapping of the spin and orbital moments¹⁴.

The other powerful tool for the research of magnetic domains is a computational micromagnetic simulation. The performance of the personal computer rapidly increased in recent years and a micromagnetic simulation, which was formerly run by a supercomputer, is now run using a personal computer with quantitative results.

In this study, we have observed magnetic domains of nanoscale magnetic structures of Permalloy using SR - PEEM.

2. Results and discussion

Figure 1 shows the schematic diagram of our newly constructed SR - PEEM system. Our SR - PEEM system consists of two chambers (load lock and PEEM measurement chambers). The measurement chamber is pumped by an ion pump, however the ion pump is set apart from the PEEM system to avoid the stray magnetic field from the ion pump. The measurement chamber is equipped with a PEEM (Elmitec PEEM Spector), a Hg lamp, a manipulator with 6 - axis goniometer, and an inlet for synchrotron radiation. Photoelectron images are taken by a slow scan CCD camera (PCO Sensicam). One of the most important factors for sharp images is an anti - vibration system. To exclude vibration from the pumping system during measurements, the chamber is pumped only by the ion pump. The whole SR - PEEM system is mounted on a granite surface plate on an air - damper in order to decouple it from vibrations from the experimental floor.

The nanoscale structures of Permalloy were fabricated using electron - beam lithography combined with a chemical lift - off process. The silicon wafer covered by a 50 nm - thick gold film is used as a substrate. This gold capping layer is important to avoid the charge - up. Permalloy with 40 nm of thickness was deposited onto the substrates using magnetron sputtering. The patterns were fabricated on the substrates by focused ion beam.

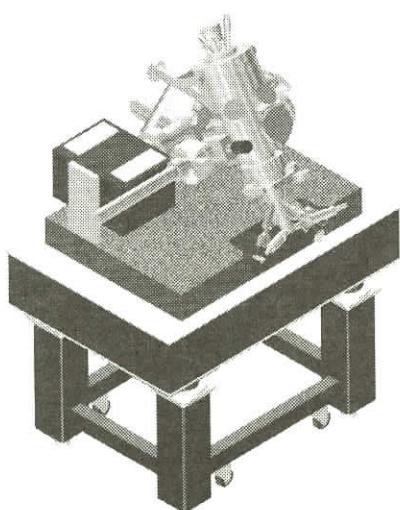


Fig.1 Schematic diagram of our SR - PEEM system.

Prior to the experiment using our SR - PEEM, preliminary SR - PEEM experiments were performed at the Nanospectroscopy beamline of the Elettra, Trieste, Italy. The circularly polarized soft x - rays from the undulator were used for excitation. Before the photoelectron imaging of the sample, x - ray absorption spectra (XAS) were measured by the total electron yield method to confirm the L₃ and L₂ absorption - edge of Fe and Ni. The photoelectron images were obtained at the energies of L₂- edge and L₃- edge, where the large XMCD was observed at the L₂ and L₃- edges of 3d transition metals owing to the large spin - orbit splitting in 2p level and the large exchange coupling in the 3d bands.

For the computational micromagnetic simulation of the Ni mesoscopic structures, the publicly available 2D code OOMMF (Objective Oriented Micromagnetic Framework) developed by NIST was employed. This code is based on Landau - Lifshitz equation 15. This code requires the sample shape and dimensions, the material parameters, cell size, and tolerance criterion as input parameters.

Figure 2 shows the magnetic image of the Permalloy square structure with the field of view of $25 \mu\text{m}$ obtained by SR - PEEM. The magnetic images were obtained by subtracting the image taken at the plus helicity from the image taken at the minus helicity. to emphasize the magnetic contrast and to remove the information on surface morphology. The magnetic contrast obtained by this method is directly related to the intensity of the magnetic moment on the projection to the light axis. The circularly polarized soft x - rays were illuminated as the arrow in this figure. In the magnetic contrast, bright and dark regions correspond to magnetic domains positively and negatively magnetized along the direction parallel to the vertical axis, respectively. The gray regions correspond to domains magnetized along the horizontal axis. From this figure the bright (triangular shape at the left - hand side of the square with an apex at the center of the square) and the dark (triangular shape at the right - hand side of the square) as well as the gray (triangular shape at the upside and downside of the square) regions are clearly observed. The magnetic image of the Permalloy square structure obviously shows the "butterfly" type domain structure. The micromagnetic simulation also reproduces the "butterfly" domain of the square shape Permalloy structures.

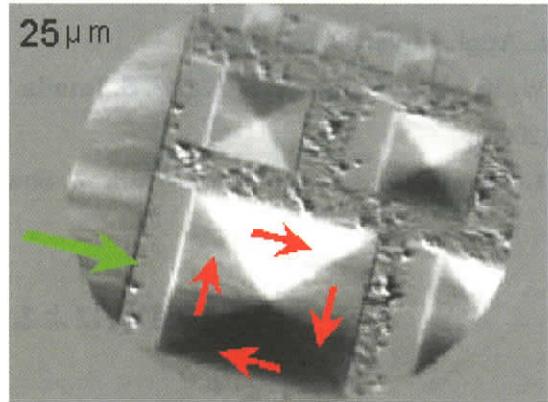


Fig. 2 Magnetic image of the Permalloy square structure with the field of view of $25 \mu\text{m}$ obtained by SR - PEEM.

References:

- 1) R. P. Cowburn and M. E. Welland, Phys. Rev. B58, 9217 (1998).
- 2) J. Zhu, Y. Zheng, and G. Prinz, J. Appl. Phys. 87, 6668 (2000).
- 3) D. K. Koltsov, R. P. Cowburn and M. E. Welland, J. Appl. Phys. 88, 5315 (2000).
- 4) M. Johnson, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 1806 (1998).
- 5) T. Shinjo, T. Okuno, R. Hassdorf, K. Shigeto, and T. Ono, Science 289, 930 (2000).
- 6) E. Gu, M. Rührig, S. J. Gray, C. Daboo, J. A. C. Bland, and L. M. Brown, Phys. Rev. Lett. 78, 1158 (1997).
- 7) R. P. Cowburn, A.O. Adeyeye, and M. E. Welland, Phys. Rev. Lett. 81, 5414 (1998).
- 8) A. Leibib. S. P. Li, M. Natali, and Y. Chen, J. Appl. Phys. 89, 3892 (2001).
- 9) G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik, Phys. Rev. Lett. 58 (1987).

- 10) C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti, Phys. Rev. B42, 7262 (1990).
- 11) M. Mundschauf, E. Bauer, and W. Swiech, J. Appl. Phys. 65, 4747 (1989).
- 12) J. Stöhr, Y. Wu, B. D. Hermsmeier, M. G. Samanat, G. R. Harp, S. Koranda, D. Dunhan, and B. P. Tonner, Science 259, 658 (1993).
- 13) S. Imada, S. Ueda, R. Jung, Y. Saitoh, M. Kotsugi, W. Kuch, J. Gilles, S. Kang, F. Offi, J. Kirschner, H. Daimon, T. Kimura, J. Yanagisawa, K. Gamo, and S. Suga, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 585 (2000).
- 14) W. Kuch, J. Gilles, S. S. Kang, S. Imada, S. Suga, J. Kirschner, Phys. Rev. B62, 3824 (2000).
- 15) L. Landau and E. Lifshitz, Physik. Z. Sowjetunion 8, 153 (1935).

XMCD法による動的磁化過程追跡

分子研 横山 利彦

東京大学・大学院理学系研究科・化学専攻・太田研究室では、KEK-PFのBL7Aを再構築し、SCIENTAを用いた表面化学反応追跡と円偏光を利用したX線磁気円二色性(XMCD)測定を行ってきた^[1]。さらに最近、SCIENTAを用いてone shotでX線吸収スペクトルを測定できるエネルギー分散XAFS法を開発した^[2]。本講演では、磁性薄膜における表面吸着による磁気転移について、エネルギー分散XMCD法を用いた結果を紹介する。共同研究者は、雨宮健太・松村大樹・北川聰一郎・近藤寛・太田俊明の各氏である。現在のところ、主として光源強度の問題で動的追跡にはほとんど至っていないが、高輝度放射光施設が実現した場合の研究計画として動的磁化過程追跡を提案したい。

Cu(001)上のNiエピタキシャル薄膜は10-50 ML程度の広い範囲で垂直磁化を呈する系としてよく知られているが、これにCOやH₂を吸着させることでさらに垂直磁化が安定することが報告されている^[3]。今回、8 ML Ni薄膜をCO、H₂に曝しながらNi-L_{III}吸収端エネルギー分散XAFS測定を行い、吸着量(あるいは温度)と容易磁化軸の関係を詳細に検討した。吸着前は容易軸が面内にあり、CO、H₂吸着によりあるところで急に垂直磁化に転移する様子が観測された。興味深いのは、磁場のない状態で測定しているにもかかわらず、転移後の垂直磁化が完全にどちらか一方に向いていることである。エネルギー分散XAFS法が詳細な吸着量や温度依存性を検討するのに有効であることが示された。

Pd(111)上のCoエピタキシャル薄膜も垂直磁化発現が知られているが、我々はCO吸着により垂直磁化が安定することを見出した^[4]。即ち、面内磁化をもつ3.5-6.5 ML程度のCo/Pd(111)に200KでCOを吸着させると垂直磁化転移が生じることが観測できた。この系でもCO吸着量と磁化方向の詳細な関係をエネルギー分散XAFS法により検討した。やはりある吸着量で突然磁化が回転したが、今度は垂直磁化方向は上下完全にランダムになった。またC1s XPSを並行して測定したが、転移が起きた際に急激に低結合エネルギー側の方が成長し、この低結合エネルギーの吸着サイトが転移を担っていることが明らかになった。

高輝度放射光を用いてエネルギー分散XAFS測定を行えば、ビデオレートで十分良好なS/N比をもつXAFSスペクトル測定が可能である。表面分子吸着による磁気転移で遅い過程は動的な追跡が可能であると考えられる。また、nsあるいはpsレベルの動的磁化過程も、放射光と同期できるレー

ザーを利用することで、レーザーポンプー放射光プローブ法により追跡可能となる。この場合、GMR素子など階層構造を有する磁性体の磁気転写過程や、分子吸着・脱離における磁気転移の伝播などが検討できる。

参考文献

- [1] K. Amemiya, H. Kondoh, T. Yokoyama and T. Ohta, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **124** (2002) 151.
- [2] K. Amemiya, H. Kondoh, A. Nambu, M. Iwasaki, I. Nakai, T. Yokoyama and T. Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) L718.
- [3] R. Vollmer, Th. Gutjahr - Loser, J. Kirschner, S. van Dijken and B. Poelsema, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 6277.
- [4] D. Matsumura, T. Yokoyama, K. Amemiya, S. Kitagawa and T. Ohta, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 024402.

高感度磁気センサー開発に向けた磁気エレクトロニクスの現状と展望

(株)富士通研究所 田中 厚志

ハードディスクの面記録密度は、年率100%に達する勢いで向上してきており、現在150Gbit/in²レベルの技術開発が進みつつある。この面記録密度は、例えば記録媒体上20nm x 200nmの領域に1ビットを記録することを意味する。このような微小領域に記録された微弱な磁気情報を空間的に分離し、2Gbit/secオーダーのデータ転送レートで高速に磁気情報を電気信号に変換することが再生ヘッドに求められる特性である。

ビット面積の減少とともに、磁気センサーの高感度化が求められ、新しい物理現象が導入され続けてきた。1988年にBaibich等により見出された巨大磁気抵抗（Giant magnetoresistance : GMR）効果^[1]は、スピナバルブヘッドとして製品化され、その後積層フェリ構造^[2]、スピニルフィルター層^[3]、鏡面反射効果^[4]の導入などにより、磁気抵抗変化率（MR比）として20%に達する値も報告されている^[4]。

しかしながら、現時点で提案されている物理現象や材料の組み合わせを考える限り、さらなるスピナバルブヘッドの出力向上は難しい。それに代わる技術として期待されるものが、TMR（Tunnel Magnetoresistance）に代表される接合型のセンサーデバイスである^[5]。この構造は、センス電流が多層膜の面に垂直に流れることからCPP（Current Perpendicular to Plane）構造と呼ばれている。CPP構造ヘッドは、再生出力信号の電圧が、素子サイズが小さくなっても減少せず、また、センサーを狭い磁気シールドの間に配置することができるなど高密度化に対して多くのメリットを有する。ただし、素子サイズの減少に伴い素子の抵抗が上昇するため、その抑制が重要な技術課題である。

接合型のCPP構造は、TMRに限らずセンサー構成や材料選択に非常に多くの可能性を与える。ハーフメタルによるスピニル偏極電子を用いた磁気抵抗効果のエンハンスの試み^[6]、トンネル障壁の高さがスピニルに依存する例えはEuSを用いたスピニルタ型のTMR構造^[7]、磁性半導体を用いたヘテロ接合を有するTMR素子^[8]などが既に報告されている。我々も極薄の磁性層と非磁性層とを積

層したフリー層（磁場感知するための磁性層）において、磁気抵抗効果のエンハンスを確認している^[9]。今後このようなスピントロニクスの特徴を有効に活用した高感度センサーが次々に提案されてくることが期待される。

同時に空間的な分解能を上げるため、センサー領域はますます小さくなり、またセンサーの膜厚を薄くしていくことが求められる。このような要求に対して我々が注意を払うべきはセンサーの空間的な磁化状態分布である。例えば、磁性材料においては反磁界の効果から逃れることはできない。特にサイズが100nm以下の150Gbit/in²のセンサーにおいては、反磁界の効果は膜厚5nmの磁性膜で数100Oeに相当する。これにより磁化方向に分散が発生し、デバイスの特性を制約することは十分予想される。例えば、スピントルバブルにおいてもTMRにおいても用いられる反強磁性層による交換結合磁界と反磁界の相対的な大小関係は、センサーサイズ減少とともに逆転し、磁化を固定する機能を失ってしまうことが懸念される。デバイス開発を進める立場からは、10nmレベルの空間分解能で磁化状態を観察しうるツールの実現が期待される。また、センサーの厚さの過半を占める反強磁性材料の厚さの低減、および強磁性層との交換結合の特性向上は再び新たな課題として顕在化してくる。さらに、磁性層と非磁性層との界面における磁化状態の評価と抵抗変化との関係も議論を深めるべき重要な点として浮上してくるであろう。積層状態の交換結合膜、磁性/非磁性層の膜中の界面の磁化状態をそのまま観察でき、また、元素選択性を有するXMCD、XMLDは、評価手法として最適のものであり、既に報告がいくつかなされてきている^[10]。

以上のように、磁気センサーは微細化が進展しているが、センサーの空間分解能の向上を目指すにあたっては、それを上回る分解能の評価解析ツールが不可欠である。また、高感度化に伴い層構成はますます複雑になってきており、個々の層や界面のスピニ状態が設計どおりに配列しているかどうかの解析が重要となってきている。これらの要請に応える高輝度のX線放射光による測定・評価は益々重要な役割を担うものと考えられる。

参考文献

- [1] M. N. Baibich *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, pp. 2473 (1988).
- [2] J. L. Leal and M. H. Kryder, *J. Appl. Phys.*, **83**, pp. 3720 (1998).
- [3] B. A. Gurney *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, pp. 4023 (1993).
- [4] W. F. Egelhoff, Jr. *et al.*, *J. Appl. Phys.* **82**, pp. 6142 (1997).
- [5] T. Miyazaki *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **151**, pp. 403 (1995).
- [6] 例えば C. T. Tanaka *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **86**, pp. 6239 (1999).
- [7] P. LeClair *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **80**Vpp. 625 (2002).
- [8] M. Tanaka *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 026602 (2001).
- [9] H. Oshima *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 140404 (2002).
- [10] 例えば J. Stohr *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, pp. 1862 (1999). A. Scholl *et al.*, *Science* **287** pp. 1014 (2000), H. Ohldag *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 247201 (2001).

ナノ磁性体の光電子顕微分光

大阪大学大学院基礎工学研究科 今田 真

近年、半導体や磁性体から有機固体、生体関連物質に至るまでさまざまな材料によるナノ構造が注目され、それらの多彩なかつナノ構造固有の特性が研究されていることはいうまでもない。ナノ構造の特性や機能は、電子状態に直結しているので、ナノ領域の電子状態を解明するための基礎的な研究が不可欠である。

放射光を用いた顕微分光の例として、サブミクロン分解能で磁性体の電子状態を解明する磁気円二色性顕微分光（XMCD顕微分光）の研究例を紹介する。なかでも分光的側面をフル活用することで微小領域の電子状態を定量的に得た例として、単結晶 Cu 上の Co/Ni 二層膜におけるスピン・軌道磁気モーメントの分布の解明について述べる。

Cu(001) 面上に成長した Ni は、膜厚が10原子層（ML）以上60-70ML 以下のときは膜面に垂直に磁化しやすい。しかしこのような Ni 膜上に数 ML の Co を蒸着することで面内磁化に転移する（磁化容易方向転移）。膜厚依存性を測定するもっとも効率的な方法は楔形に膜厚を連続変化させて顕微分光を行うことである。すなわちまず Ni を x 方向に膜厚を変化させて蒸着し、その上から Co を y 方向に膜厚を変化させて蒸着することで、2 重楔形試料を作製した。この試料について XMCD 顕微分光を行い、微小領域におけるスピンおよび軌道磁気モーメントを XMCD 総和則を用いて見積もった結果、磁化容易方向転移の前後では、Ni 3d 電子の軌道磁気モーメントの大きさが変化することがわかった。この変化から、磁気異方性エネルギーに対するスピン軌道相互作用の寄与を見積もることができた。

さて、高輝度光源は、100eV 前後以下の直線/円可変偏光の光源として理想的である。従って、軟 X 線円偏光を必要とする XMCD 顕微分光を行うより、むしろ、ナノ構造表面についての光電子分光を、ナノオーダーの空間分解能で行うことを目指すべきである。

バルク結晶の電子状態研究において高分解能光電子分光が非常に大きな貢献をしてきたことを考えると、ナノ領域の電子状態研究においても光電子分光は非常に大きな可能性を持っていると考えられる。それにもかかわらず最近までナノ領域の光電子分光があまり注目されていないのは、光電子顕微分光においてエネルギー・空間の両方で十分な分解能を出せていないからである。エネルギー分解能 50meV と空間分解能 20nm を両立させることが当面の課題である。将来的には更に角度分解測定を可能にすることで、ナノ構造一つ一つのバンド分散の解明につながる。

エネルギー分解能と空間分解能を両立する光電子顕微分光は、シエンタ社 SES200 シリーズのように、検出部に MCP を備えることで、1 次元方向の位置分解能を持ち、かつ特定のエネルギー範囲を一度に測定できる同心半球型電子エネルギー分析器を、光電子顕微鏡と組み合わせることで実現できると考えられる。光電子顕微鏡と電子エネルギー分析器をつなぐ電子レンズの設計が重要な開発要素だが、SIMION などのイオン・電子線軌道計算ソフトで精度よく設計できる。

放射光光電子分光による表面化学反応の“その場”観察

日本原子力研究所 放射光科学研究センター 吉越 章隆、寺岡 有殿

近年、固体表面をナノメータースケールで微細加工する技術、いわゆるナノテクノロジーにおいては、空間選択的、元素選択的、結合選択的な微視的表面改質やエッティングやディポジションに至る広範囲の表面現象を利用する必要がある。これらの表面諸現象を原子・分子レベルで理解し表面化学反応を制御することが、新しい物性と機能を有する表面物質系を創製する革新的な材料プロセスの開発につながる。

リアルタイム光電子分光による表面化学反応の「その場」観察は、表面組成、化学結合状態および表面電子状態の情報を得ることを可能にすることから、表面反応解析ばかりでなく反応生成物の物理化学的評価において極めて有効な手法である。極紫外・軟X線放射光源の特徴である高エネルギー分解能は、内殻準位シフトによる表面吸着状態の詳細を明らかにし、エネルギーの可変性は表面検出感度を連続的に変えることを可能にする。しかも、高輝度化およびビームラインの高度化により、放射光ビームサイズを縮小でき、しかも高フラックスを達成できることから測定時間を飛躍的に短縮化することが可能になる。また、放射光の有する高指向性は、実験室光源では実現困難な反応気体分子の存在下および高温固体表面という化学反応中での観察を可能にする。このように高輝度放射光の持つ諸特性は、表面化学反応のリアルタイム光電子分光の実現にとって必要不可欠であり、材料プロセスの見地からもその重要性はますます高まっている。

このような背景に鑑み、我々は、SPring-8の軟X線ビームライン(BL23SU)に表面化学反応解析専用の実験ステーション(SUREAC2000)を建設した。本装置は、反応気体分子の並進運動エネルギーを制御できる超音速分子線(Supersonic Molecular Beam)源を有し、高分解能放射光光電子分光法と組み合わせることにより、分子線照射下での表面化学反応の“その場”観察ができるという特徴を有する。反応気体分子の並進運動エネルギーと表面化学吸着状態との関係から、表面化学反応ダイナミクスに関する研究も可能である。

講演では、SUREAC2000を用いてこれまで行ってきた表面化学反応研究のうち、

- 1) 酸素分子の並進運動エネルギー誘起 Si(001)表面の室温酸化反応の“その場”光電子分光観察
- 2) 酸素分子による Si(001)表面の熱酸化初期過程のリアルタイム光電子分光観察
- 3) 酸素分子による Ti(0001)表面の熱酸化反応のリアルタイム光電子分光観察

に関して報告する。

時間分解軟X線吸収・光電子分光による表面化学反応追跡

東大理 近藤 寛

【はじめに】

最近、我々はエネルギー分散光と位置分解型電子エネルギー分析器を用いて、分光器を掃引することなしにone-shotでNEXAFSスペクトルを測定できるDispersive-NEXAFS法を開発した。従来法と比べて測定時間が大幅に短縮したことにより、表面の動的過程の実時間観測が可能となった。我々はこの手法によって表面反応の進行過程を直接追跡し、反応・生成種の変化を定量的に解析することを通して反応機構を解明する研究を行っている。本講演ではDispersive-NEXAFS法による研究例を紹介した後、マイクロ秒オーダーの時間分解NEXAFSへ向けての改良について述べる。

【Dispersive-NEXAFSの応用研究例】

(1) Pt(111)表面上のCO酸化反応

この反応は最も単純な触媒反応の1つであるが、その反応機構に関してこれまで様々な研究が行われている。近年のSTMを用いた研究 (J. Winterlin *et al.*, *Science* 278, 1931 (1997)) によると、原子状酸素がアイランドをなす表面にCOを導入した時、反応がしばらく開始しない「誘導期」と呼ばれる過程が存在し、その後にアイランドの縁から選択的に反応が進行するとされている。我々はDispersive-NEXAFS法を適用することで、このモデルを分光学的に検証し、反応機構を考察した。図1に反応中に得られたスペクトルの例を示す。これらをカーブフィットすることにより反応中表面におけるO、COそれぞれの被覆率の時間変化を求める。COが吸着はじめると直ちにOの減少が開始しており、「誘導期」は見られない。挿入図は反応速度の時間変化であるが、300秒あたりでカーブが折れ、反応が2つの過程に分けられることがわかる。後の過程はSTMで見られたアイランドの縁から進行する反応に対応し、前の過程はアイランドの間を拡散する酸素原子が関与する反応と推測される。本実験から得られたパラメーターを用いてモンテカルロシミュレーションを行った結果を図3に示す。初めにアイランドの間で反応が起こり、

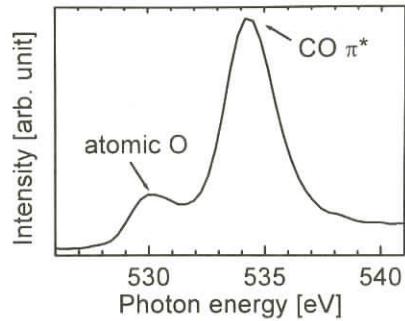


図1；反応中のO-K NEXAFSの例

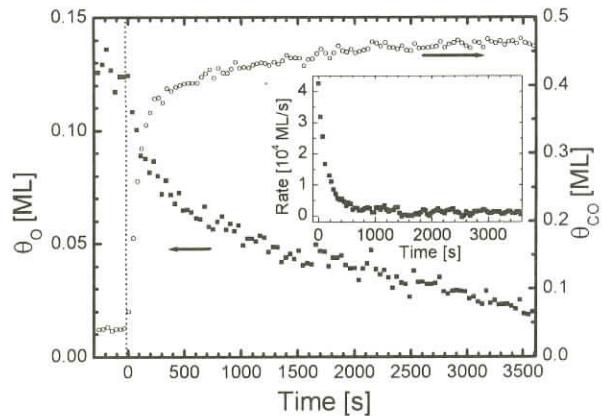


図2；反応中表面におけるO、COの被覆率の時間変化（挿入図；反応速度の時間変化）
CO導入圧は 1×10^{-8} Torr、反応温度は240K。

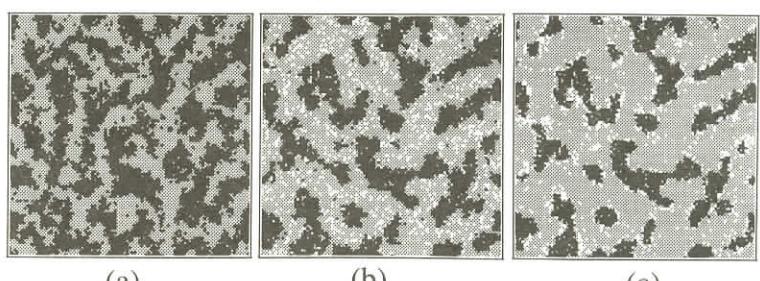


図3；モンテカルロシミュレーションによる反応中表面の再現
黒；酸素原子が存在する点、白；反応の起こった点
a；反応前、b；初期過程終了付近、c；後期過程中盤

その後、アイランドの縁での反応に切り換わるという描像が得られ、このモデルを支持する結果となった。このように、本手法の適用により、STM観察で見落とされていた拡散種の反応への寄与をみいだし、反応の全体像を明らかにすることができた。

(2) Pt (111)表面上の水生成反応

この反応は約180年前に発見された最初の“触媒”反応であり、最近では燃料電池のモデル反応として注目されている。初めに原子状酸素を吸着させた表面に水素を導入すると水が生成していくが、その中間体として一時的に表面に生じるOHの挙動は不明であった。STMによる反応観察により、OHは水のアイランドが拡大するにつれてその周りの酸素との境界に位置しながら広がっていくことが分かった(C. Sachs *et al.* Science 293, 1635 (2001))。連続媒体モデルに基づく反応・生成種の時空間変化の速度論的シミュレーション(Reaction Diffusion法)を行うと、反応中に現れるOHの量は反応開始時の反応核の数に大きく依存することが分かった。酸素を前吸着させた表面に水素を一定圧で流しながらDispersive-NEXAFSを測定し、反応中のO、OH、H₂Oの存在量の時間変化を調べた結果を図4に示す。OHは最大で0.05ML程度現れることが分かった。この結果と前記のシミュレーションとの比較から、反応開始時に存在する反応の核の密度は極めて低く、核の平均間隔は約15 μmであると結論された。このことは、STMの通常の最大走査範囲(1 μm²程度)と比べると、1桁以上大きなスケールで時空間変化する反応系であることを示しており、反応の全体像を理解するには、本手法のようなマクロスケールで表面を見る分光法の適用が重要であることが分かった。

【時間分解NEXAFSへの改良】

これまでのDispersive-NEXAFSの実験はPFの偏向電磁石ビームライン7Aで行っているが、1スペクトルを10秒オーダーで測定できており、第3世代放射光施設のアンジュレータービームラインにおけるfast-XPSと同レベルの測定速度を達成している。この手法をアンジュレータービームラインで行い、検出系を高速MCP検出器に変えれば、マイクロ秒オーダーの時間分解能を持つNEXAFSを実現できる(図5参照)。マイクロ秒の時間分解能はレーザーを用いた高速分光と比較して決して速いものではないが、表面分光としては、ピコ秒オーダーの時間分解能を持つSFGとミリ秒オーダーの時間分解能の高速IRASの間の時間領域を埋めるものであり、これらの振動分光では得られない元素選択性、存在量や配向角の高い定量性などの特徴を生かした

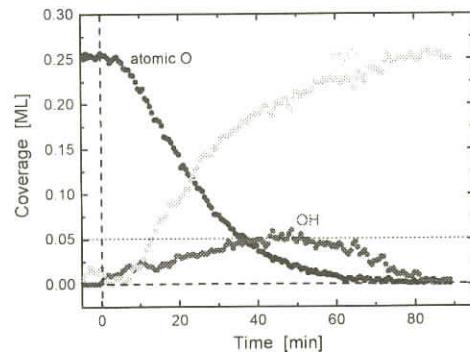


図4；反応中表面におけるO、OH、H₂Oの被覆率の時間変化。H₂導入圧は5×10⁻⁹ Torr、反応温度は130K。

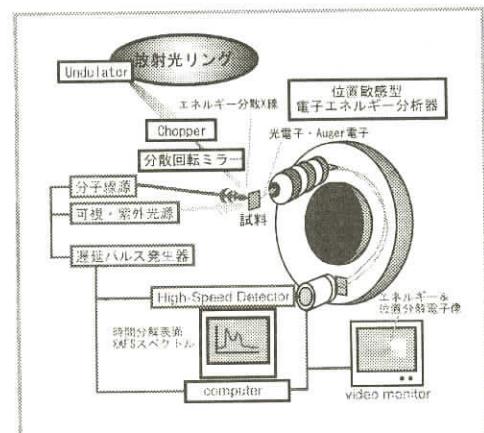


図5；時間分解NEXAFSの測定システム

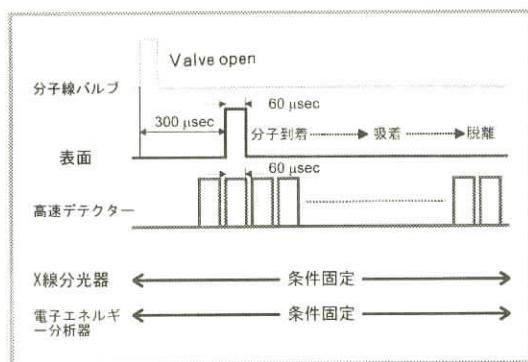


図6；時間分解NEXAFSの測定ダイアグラム

新たな時間分解分光研究を展開できると考えられる。図6の測定ダイアグラムに示すように、開発中の高速MCP検出器を用いれば、 $60\mu\text{s}$ ごとのスペクトル取得が可能であり、ある現象の時間変化を刻々と追った一連のスペクトルセットを100秒程度の積算で一度に得られる。このような時間分解NEXAFSを用いた研究テーマとしては、吸着プレカーサー状態や Eley - Rideal 機構反応のように気相から飛来する化学種が関わる過渡的な表面プロセスを直接観察する研究や、分子凝縮系の外場応答（特に配向応答）のダイナミクスを明らかにする研究などが考えられる。軟X線表面分光が時間分解能を得ることによって、表面現象の研究に新たな展開を与えることを期待している。

金属単結晶表面に配向した基本高分子オリゴマーの分子内バンド分散

名古屋大学 物質科学国際研究センター 吉村 大介

ポリエチレン (PE) やポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は最も基本的な高分子であり、これらは高い化学的安定性や絶縁性等の優れた物性を持つことから、様々な分野で利用されている。また、これらの電子構造に関しては古くから様々な研究がおこなわれてきたが、その興味のひとつに一次元鎖繰り返し構造に由来する分子内エネルギーバンド分散関係がある。この様なエネルギー bandwidth 構造を決定する上でシンクロトロン放射光を用いた角度分解紫外光電子分光 (SR-ARUPS) は非常に有力な手法である。

ARUPS測定においては、分子の配向の違いによって2つの異なる測定モードが存在する。一つは棒状の分子の長軸が基板に対して垂直に配向した膜に対しておこなう励起波長走査の方法、もう一つは分子長軸が基板に平行に配向した膜に対しておこなう光電子検出角走査の方法である。一般に垂直配向した膜は作製が容易で、過去にもSR-ARUPSの垂直放出スペクトルの励起波長依存性からエネルギー bandwidth 構造を決定した報告がある^[1]。しかしながら、この測定モードでは波数 k の表面上に垂直な成分を観測するため、固体内部から真空中へ電子が放出される際に波数保存則が成り立たず、バンド構造を決定する際に内部ポテンシャル V_0 というパラメータを仮定する必要があり、得られるバンド構造に曖昧さがあった。一方、基板上に分子軸が表面に平行配向した場合では、波数の平行成分については保存則が成り立つ為、分子軸に沿った方向で光電子検出角を走査することで、より厳密なバンド構造の決定をおこなうことができるが、基板平面内で特定の方向に分子軸の方向が揃った試料を作製する必要があり、これまであまり報告例がなかった。

そこで我々はPE及びPTFEのモデル化合物である直鎖のアルカン及びパーフルオロアルカン分子の平行配向膜を銅単結晶 (100) 表面上に作製し、SR-ARUPS測定からそれらの分子内エネルギー bandwidth 構造を決定した^[2]。測定にオリゴマー分子を用いたのは、高分子の電子構造はある程度以上の繰り返し単位を持つオリゴマー分子のそれとほとんど変わらないことが知られており、また真空蒸着等により比較的容易に配向した膜作成できる等の利点を持っているためである。

講演では、アルカン及びパーフルオロアルカンの垂直配向膜及び銅単結晶 (100) 表面上に平行配向した試料についておこなったARUPS測定の結果とそれに基づいて決定されたエネルギー bandwidth 構造を比較し、垂直配向膜の測定で仮定された内部ポテンシャル V_0 の値の検証をおこなう。また、分子配向及び表面での構造を仮定しておこなった光電子放出強度の理論計算によるARUPSスペクトルのシミュレーションの結果についても述べる。

参考文献

- [1] T.Miyamae, S.Hasegawa, D.Yoshimura, H.Ishii, N.Ueno, K.Seki, *J.Chem. Phys.* 112, 3333 (2000).
- [2] D.Yoshimura, H.Ishii, Y.Ouchi, E.Ito, T.Miyamae, S.Hasegawa, K.K.Okudaira, N.Ueno, K.Seki, *Phys. Rev. B* 60 9046 (1999).

有機半導体/金属のホール寿命依存電子準位

千葉大院自然科学 解良 聰

<有機/無機界面における諸問題>

最近の有機ELディスプレイの実用化は、今後の有機デバイスの分野における新展開を期待するに十分である。しかし、我々が知る無機半導体研究により培われた種々の結論からは、有機デバイス物性の発現の要因を正しく理解できているとは言い難い。言い換えれば、ようやく有機薄膜特有の現象が認識された段階であり、今後解明すべき様々な基本的課題が山積しているのが現状である。例えばデバイス物性に直接関与する価電子帯電子構造を評価する上で、光電子分光法は非常に有効な手法であるが、観測される光電子スペクトル構造の正しい解釈ということすら問題となってくる現象がいくつか観測され始めている。今回の研究会では、実験室測定により観測された、ホールダイナミクスが関与すると考えられる2つの興味深いデータを中心に報告する。これらをふまえて、有機薄膜に対する今後の高輝度放射光光源の有用性を認知していただければ幸いである。

<ホール寿命に影響される光電子スペクトル構造>

[CASE 1] CuPc/HOPG

グラファイト(HOPG)基板は、極めて容易に平滑な清浄表面を導出でき、また吸着分子との相互作用が極めて弱く、現象論の単純化という観点から、様々な有機薄膜特有の現象を検討していく上で極めて有用な基板である。図1にHOPG基板上に作成した銅フタロシアニン(CuPc)2 Å(被覆率: 単分子層未満)のHeI UPS(21.2 eV)の結果を示す^[1]。理論計算に裏付けられるとおり、CuPcのHOMOバンドは単一のπ電子軌道から構成される。また基板上で分子面を平行に配向していることが、メタステーブル原子電子分光により明らかとなっている。驚くべきことにHOMOバンドが気相のデータと同等の鋭さで検出された。図はスペクトルのバックグラウンドの寄与を差し引き、GaussianとLorentzianの混成関数によりフィッティング

してある。非対称なHOMOバンドは等間隔、等幅の3つのコンポーネントできれいに分離され、各構造の半値幅は各々172 meVとなった。主ピークの高EB側の付随構造は振動構造のカップリングを検知している可能性があり興味深い。さらに、この線幅から装置分解能の寄与を差し引くことで、価電子帯におけるホールの寿命2.2 fsを得た。スペクトルはNormal emissionで測定した結果である

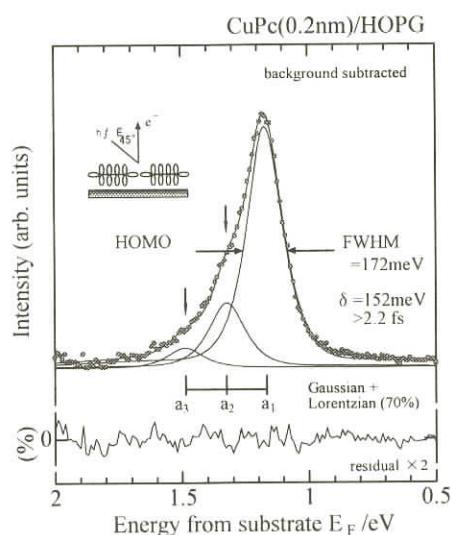


Fig.1 HeI UPS of CuPc monolayer (2 Å) deposited on HOPG substrate measured at 295 K

ので、分子間相互作用によるバンド分散による幅の拡がりの寄与は極力無視できる。その他の構造因子が幅に含まれていた場合には、寿命はこれよりも長いことになる。これまで、有機分子薄膜の紫外光電子スペクトルは30年以上も前から測定が行われており、何百種という分子種（形状・化学構造・集合状態）に関わらず、プロードな価電子帯スペクトル構造が検出されていた。観測の始まった70年代当初はこの点に多くの研究者が関心を示していたが、当時のあるひとつの結論（差分極効果）を終点に、その後議論的的からは外れた存在となっていた。しかし、このように単分子層領域でこれまで無視されていたホール寿命および振動構造が密接に関与した構造が検出されたことにより、有機分子性固体における新たな議論の展開が期待できるといえる。

[CASE 2] Ag overayers /CuPc/Ag(poly)

有機薄膜中への金属ドーピング効果はデバイスにおける電極界面を考える上で避けて通れない課題の一つである。ある種の金属と有機物の間では、強い相互作用によって、新たなギャップ準位形成といった電子構造の変化を伴って、有機物の特定の部位に対して共有結合的な反応を示す^[2]。しかし、例えばAg原子の場合には、有機分子との相互作用はそれほど大きくなく、薄膜内に拡散してナノクラスターを形成する。このように、有機・金属界面はその組み合わせ・作成法により、極めて多様で複雑な状態が形成される。図2にAg基板上に作成したCuPc多層膜(200 Å)上へAgをドープしたときのUPSの結果を示す。Agクラスターによって形成されたフェルミ端近傍のonset構造に注目すると、ドープ量に依存して高EB側へのシフトが観測される。これはクラスターサイズとそのホール寿命に関連しており、光電子スペクトルにおける終状態効果によって説明ができる^[3]。現時点では詳細な定量的検討には問題が多く残っているが、クラスターサイズをフェルミ端onsetから見積もることによって、クラスター内のホール寿命がfsオーダーであると推定した。このように種々の有機薄膜系を対象とした高分解能測定が行われることで、ホール・電子ダイナミクスが密接に関与すると思われる結果をはじめとして、今後も新たな現象を見いだす可能性が期待される。これらの現象を理解していく上で、紫外から軟X線領域で波長可変な高輝度光源と、ステーションとして種々の有機薄膜試料の作製とその場測定が行える環境の実現が早急に望まれる。

参考文献

- [1] S. Kera *et. al.*, Chem. Phys. Lett. 364 (2002) 93
- [2] S. Kera *et. al.*, Phys. Rev. B63 (2001) 115204
- [3] H. Hovel *et. al.*, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 4608

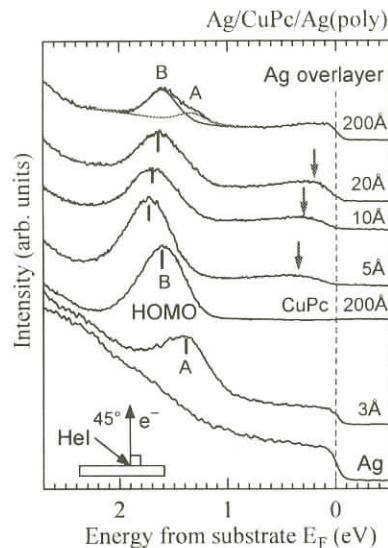


Fig.2 Hel UPS of Ag overayers deposited on CuPc multilayer (200 Å) on Ag polycrystal substrate measured at 295 K

17m長直線部を用いたサブピコ秒パルスの生成

SPring-8/JASRI 熊谷 教孝

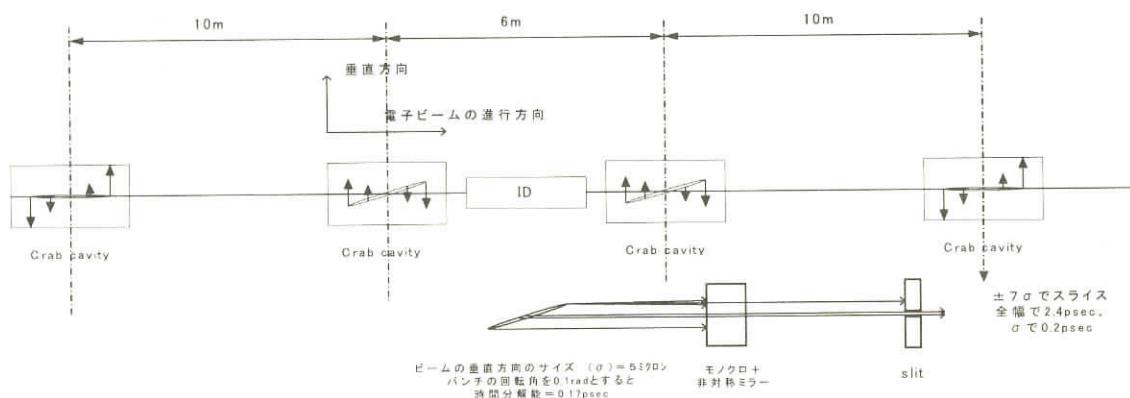
SPring-8 蓄積リングを周回する電子ビームのピーク電流は、バンチ当たりの電流が16mAでバンチ長 80psec (FWHM) の時、約1kAと、現在世界で検討されているライナックを用いた次世代放射光光源 (ERL (Energy Recovery Linac)) 計画とほぼ同程度の値を実現している。その結果として、蓄積リングに設置されている4,5m長の挿入光源でのピーク輝度は、 5×10^{24} の高いレベルにある。一方蓄積リングでの垂直方向のエミッタンスは現在 3pmrd 以下で、これに対応する長直線部でのビームサイズは半值幅で $10 \mu\text{m}$ と非常に小さい。また現在全く行っていないスキュー成分等の補正をすればさらに小さな値が実現可能な状態にある。さらに垂直方向の軌道振動も rms 値で 1 ミクロン程度に抑制されてきている。一方衝突型の加速器では、ルミノシティを改善するために、バンチを進行方向に沿って回転させる超伝導crab空洞の開発が進んでいる。

この高精度ビームと超伝導crab空洞を用いると、挿入光源からの光をスライスし、パルス幅がサブピコ秒、ピーク輝度が 5×10^{24} の短パルス放射光ビームを生成することができる。

この方法は、図に示すように27mの長直線部に設置した4台のクラブ空洞で、バンチ長の進行方向の位置情報（時間情報）を垂直方向の位置情報に変換する回転バンプを作り、その回転バンプの中心に置いた挿入光源からの光をある幅でスライスすることでサブピコ秒の短パルスを生成する方法である。この回転バンプは直線部で閉じさせるため、他のビームラインには原則影響を及ぼさない。

VSXリングの17m長直線部にこのシステムを設置した場合、超伝導空洞でのキック電圧を 2 MV・ μ とすると、期待されるパルス幅は 1σ で 0.5psec 程度、ピーク輝度として 10^{22} から 10^{23} 程度となる。このcrab空洞と長直線部を用いた短パルス生成方法の概要について報告する。

サブピコ秒の短パルスの生成：ビームの進行方向に沿って垂直方向にバンチを回転させスライスする



超短パルス軟X線が開く強光子場分子科学のフロンティア

東京大学大学院理学系研究科化学専攻 山内 薫

〔1〕序

近年のレーザー技術の進歩は、それまでのものとは比較にならないほど大きなものである。それは、単位時間あたりの光子数を格段に向上させたことにある。この技術革新の背景には、超短パルスレーザー光の発振に加えて、チャーピングラス增幅の導入が決定的であった。今や、原子や分子内のクーロン電場に匹敵する程の電場強度 (10^{15} - 10^{16} W/cm²) を持つ光子場を発生させることは、規模の小さな大学の研究室でも極めて容易になった。そして、規模の大きな研究施設では、 10^{21} W/cm² を越える光子場強度が得られるようになっている。さらに光子場強度を増加させれば、電子と反電子の対生成が起こると期待されている。

このように、レーザー工学の進歩はとどまるところを知らない勢いであって、世界中で光子場強度の究極的向上をめざして国家規模での努力がなされている。このような光子場の生成は、レーザー核融合などの実用的な侧面もさることながら、強光子場・超強光子場下での新しい物理に、基礎学問としての展開が期待されている^[1]。

〔2〕分子科学研究としての意義

これまで光は分子を扱う分野においては、「弱い」ものであった。したがって、光と分子の相互作用は摂動として取り扱われ、原子・分子が一つの固有状態から別の固有状態に状態を変化させる際の仲立ちをするだけであった。分子分光学やレーザー分光学という分野においても、そのように光の役割は理解してきた。しかしながら、分子内の電場強度と同程度の大きさを持つ光子場下では、分子内の電子は、外場である光子場によって著しく擾乱を受けるので、そのような状況にある原子・分子系を研究することは、「光と物質の相互作用の本質を理解する」という基礎的な問題の理解を深めることになる。そして、そればかりではなく、分子は「光の衣」を纏い、ドレスト状態を生成し、その実効的なポテンシャル面は光子場によって大きく変形するので、光によって分子の反応を制御するという応用的な観点からも極めて重要であると考えられる。光子場と分子を混合し、「新しい種類の分子」をデザインしながら作ることにより、分子の核運動のダイナミクスを制御すること、すなわち、「分子の光マニピュレーション」も可能となると考えられる。

私の研究グループでは、「質量選別運動量画像法」、「コインシデンス運動量画像法」、「タンデム質量分析運動量測定法」、そして、「超短パルス時間分解電子回折法」などの新しい実験手法を開発することによって、光子場下での分子の配向現象や構造変形のダイナミクスを明らかにする努力を続けている。

〔3〕短パルス軟X線・X線の強光子場科学への応用

超短パルスレーザー光の高次高調波として真空紫外域から軟X線領域の光を生成する技術は、すでに確立している。実際、軟X線領域において、特定の次数の高次高調波を選択し、強光子場を生成することも可能となっており、この短パルス軟X線と近赤外・可視・紫外領域の短パルスレーザー光を同期させる実験も容易に行うことができる。もちろん、放射光施設によって得られる短パルス軟X線と短パルスレーザーを同期させることによっても同様の実験を行うことができる。

〔光電子分光への応用〕

このような組み合わせを用いた場合、最も有望な実験の一つは、光電子分光計測である。強光子場内

では、分子の電子状態は、光子場によって大きく影響を受けることになるが、その影響下にある分子に、軟X線パルスを照射し、光電子を放出させ、その運動エネルギーを観測することによって、強光子場下の分子の電子構造を知ることが可能となると期待されている。価電子は光子場によって大きく影響をうけるものの、内殻電子は光子場の影響を受けにくく、その影響の大きさから、以下に分子の電子状態が光子場による擾乱を受けているかを知ることができると考えられる。この際、強光子場の存在下で光電子を放出させた場合、動重力ポテンシャルによる効果を考慮する必要があるが、十分に高いエネルギーを持つ光電子を放出されれば、その効果を相対的に押さええることができると考えられる。

〔X線回折への応用〕

強光子場下における分子ダイナミクスを研究する場合、回折法が威力を発揮することは、近年のわれわれの研究グループによる超短パルス電子回折実験が示す通りである。短パルスX線の場合には、X線回折を行うことができる。回折能は電子線に比べればはるかに小さいため、気体分子をターゲットとすることは困難であると考えられるが、X線の強度を増加させることができれば、分子内の電荷分布を時々刻々追跡することが可能となると期待される。

このような短パルスX線は、強光子場と固体との相互作用によって生成することができる、実際に、そのようにして生成された短パルスX線によって、結晶構造の変化の実時間観測が行われるようになっている。X線領域の自由電子レーザーの短波長化と高輝度化が実現すれば、それは、短パルスX線源として、強光子場下の分子追跡に威力を発揮するものと考えられる。

参考文献

1. Yamanouchi, K. The next frontier. *Science* **295**, 1659 - 1660 (2002).

フェムト秒レーザプラズマ軟X線による時間分解吸収分光

日本電信電話株式会社 NTT物性科学基礎研究所 *東北工業大学
中野 秀俊、西川 正、小栗 克弥、上杉 直*

高強度フェムト秒レーザ光によって固体表面近傍に生成される高密度プラズマは、広い波長領域をカバーするテーブルトップサイズの高輝度短パルスX線源として有望である。フェムト秒レーザ励起X線源からの短パルスX線は、パルス幅が短いのみならず、レーザパルスと同期している。こうした特長を有するX線源は、高時間分解能のX線回折、吸収分光などを容易に可能とし、光励起物質の状態構造に関するフェムト秒～ピコ秒領域での動的過程を原子スケールで解明する有力な道具となることが期待される。ここでは、フェムト秒レーザ生成プラズマからの軟X線発光特性ならびに、ピコ秒軟X線パルスを用いたポンププローブ法による時間分解吸収分光に関する我々の実験結果を紹介する。

1. 金属ターゲット表面に生成されるフェムト秒レーザプラズマからの広帯域X線パルス

レーザプラズマからのX線発光スペクトル、強度ならびにパルス幅は、使用するターゲット材料、形態、ならびに励起レーザパルスの条件（パルス波形、強度）によって制御可能である。次章で述べるような応用では、スペクトルに微細構造のない広帯域X線が必要である。このためには、原子番号の大きな材料（例えば金）がターゲットとして適している。波長 790nm、パルス幅100 fsのレーザパルスを集光強度 $1.4(10^{16} \text{W/cm}^2)$ にて金ターゲットに照射すると、ほぼ連続な発光スペクトルを有す

る短パルス軟X線（パルス幅～5ps）が得られ、8nmにおける軟X線発光量は 10^9 ph/(A sr)程度であった。

2. レーザプラズマ軟X線による時間分解吸収分光

2.1 光イオン化Krによる軟X線パルス波形計測

Krにフェムト秒レーザ光を集光照射すると、光電界によってKrがイオン化され、中性のKr原子密度が減少し、 Kr^+ イオン密度が瞬時に増加する。15.6nm近傍に現れる Kr^+ イオンの吸収線に着目し、この波長における軟X線透過率の変化を光パルスに対する軟X線パルスの遅延時間 τ_D の関数として計測することによって、ピコ秒～フェムト秒領域の軟X線パルス幅を計測するための相互相関法が実現される。この手法を、100fs、 10^{15}W/cm^2 のレーザ光によって生成されるWプラズマからの軟X線パルスに対して適用したところ、軟X線パルス幅は約4psと計測され、ストリーカカメラによる計測結果と良く一致した。また、この手法を51次高調波に対して適用したところ、パルス幅として約60fsが得られ、レーザパルス幅より高い時間分解能を実現し得ることがわかった。

2.2 光励起シリコンの時間分解軟X線吸収分光

Taプラズマからの広帯域ピコ秒軟X線パルスをプローブ光としてフェムト秒レーザ励起SiのL吸収端近傍の時間分解吸収分光を行った。強度 $3(10^{10}\text{W/cm}^2)$ のレーザ光で照射したとき、 $L_{II, III}$ 吸収端近傍で吸収端の下方シフトに伴い、10%以上の吸収変化を観測した。吸収変化を明瞭にするために差分スペクトルを求めると、光励起による吸収変化は99.5 eV近傍における鋭い谷として観測され、明瞭な構造は99.5 eV近傍以外では観測されなかった。この谷の深さをプローブ遅延時間の関数として測定した結果から、吸収変化の回復時定数は16psであることがわかった。この吸収変化は、レーザ光によりSiの価電子が強励起された結果、bandgap renormalizationによってバンドギャップエネルギーが低下、内殻電子の伝導帶への遷移エネルギーが変化したものと考えられる。この結果は、レーザ光による価電子励起が内殻電子の励起準位に変化を及ぼすことを示しており、内殻と価電子帯とを結合した新たな非線形光学現象の可能性を示唆している。

2.3 Alプラズマの時間分解軟X線吸収分光

790nm、100fs、 10^{14}W/cm^2 のレーザ光で生成されたAlプラズマの軟X線吸収の時間発展を、100fsレーザパルスにて生成された金プラズマからの軟X線をプローブとして測定した。その結果、プローブ遅延が50ps以上において、 $L_{II, III}$ 吸収端が6.5 eV高エネルギー側にシフトした吸収スペクトルが明瞭に観測された。140 eVにおける吸収率から、アブレーション粒子の密度は 10^{18}cm^{-3} 程度と推定された。また、プローブ遅延1nsにおける空間分解計測の結果、粒子密度分布が特性長 $100\mu\text{m}$ の指数関数に近いことが分かった。これから粒子の拡散速度は 10^5m/s と推定された。

3. まとめ

フェムト秒レーザ生成プラズマが広い波長領域をカバーする超短パルスX線源であることを示し、X線パルスがレーザパルスと同期している特徴を活かし、ポンププローブ法による時間分解X線吸収分光への応用例を紹介した。フェムト秒レーザをベースとしたテーブルトップ超短パルスX線源（レーザプラズマX線、高次高調波など）が、X線光学技術、X線計測技術の進展と相俟って、物質の状態ならびに構造の変化を原子スケール、フェムト～ピコ秒の時間分解能で解明する物性研究での中心的役割を担ってゆくものと期待される。

光電子回折による分子吸着シリコン表面の構造解析

静岡大学電子工学研究所 下村 勝

DNAチップやナノスケールの分子エレクトロニクス等、単結晶基板上に良く配列した有機分子を用いた素子の研究が盛んに行われている。本研究では、放射光を用いた光電子回折を用いて有機分子が吸着したシリコン表面の構造解析を行い、このような分野において光電子回折が極めて重要な構造解析法の一つであることを示す。

実験はKEK-PFにおけるアンジュレータビームライン BL-13C に光電子回折専用エンドステーションを搬入、接続して行った。光電子回折専用エンドステーションには VG-CLAM4 アナライザが固定され、試料は自動制御の二軸回転マニピュレータに取り付けられる。今回は、一定エネルギーの励起光を用い、内殻準位の光電子スペクトルを検出角の関数として測定する角度スキャンを採用した。試料には極めてフラットな Si(001) 基板を用い、超高真空中でのフラッシングとアニーリングによって単分域 2x1 表面が得られたことを LEED により確認した。有機分子ガスはリークバルブ(または高速パルスバルブ)を介して、直接測定チャンバーに室温で導入した。

エチレンは 10L 程度の供給で、Si(001) 表面上で擬飽和する^[1]と言われている。光電子の運動エネルギーがおよそ 100eV の条件で、このような表面の光電子回折を測定し、シミュレーションと比較した結果、p(2x2) や c(4x2) 構造を仮定したシミュレーションパターンは実験と良く一致したが、最近接のダイマー上に吸着すると仮定したモデルでは、実験との一致が良くなかった。これは、一部 p(2x2) や c(4x2) 構造が観察されている STM の結果^[1]と良く一致する。

ベンゼンの吸着構造についてはバタフライモデルと呼ばれる 2 つの炭素のみによって下地と結合した構造^[2]が提案されているが、最も安定な構造は 4 つの炭素が下地と結合した構造であるという報告もある^[3]。ここでは、完全に飽和吸着させた条件で光電子回折の測定を行い、シミュレーションとの比較を行った。この結果、異なる励起光のエネルギーで測定した光電子回折パターンがいずれもバタフライモデルのシミュレーションと良く一致した。

ピロールは導電性等の特性に優れた有機分子であり、ナノ分子エレクトロニクスへの応用が期待される。これまで、振動分光によって窒素とシリコンが結合していることが報告されている^[4]が、詳しい構造解析が未だなされていない。光電子回折実験の結果、N 1s は非常に明瞭な異方性を持つパターンが得られたが、C 1s の光電子回折パターンの異方性はすべての成分で小さかった。これより、炭素が基板に固定されていないモデルが妥当であると考えられ、これは窒素のみで下地と結合するモデルを支持する。

参考文献

- [1] A.J. Mayne *et al.*, Surf. Sci. 284 (1993) 247; M. Shimomura *et al.*, Surf. Sci. 504 (2002) 19.
- [2] U. Birkenheuer *et al.*, Surf. Sci. 409 (1998) 213.
- [3] P. L. Silvestrelli *et al.*, Phys. Rev. B 62 (2000) 1596.
- [4] M. H. Qiao *et al.*, Chem. Phys. Lett. 325 (2000) 508.

二次元光電子分光

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 松井 文彦

はじめに

角度分解光電子分光はバンド構造を直接測定する手段である。従来は、立体角の小さな分析器を用いて色々な位置でその方向の電子の運動量とエネルギーを測定する方法で行われてきた。しかし、この方法で全立体角の情報を得ようとすると時間がかかるので、通常は対称性の良い方向でのみ測定が行われている。それに対し、全立体角の情報を一度に得よう、というのが二次元分析器である。

我々はこれまで二次元検出器を用いて価電子帯の光電子の放出角度分布像を集成し、電子のエネルギー・バンド構造を三次元的 [$E - k_x - k_y$] に測定してきた。こうして得られる二次元のバンド構造の情報は、これまでよりはるかに豊潤である。さらに、励起光源に放射光の直線偏光を用いることで、バンドを構成している電子がどのような電子であるか（原子軌道の帰属）、また、どのように結合しているか（結合の係数）などまで詳しく知ることが可能になる。そうして原子軌道の形や電子の動きを立体的に「観る」ことで、表面の電気的・磁気的・光学的・化学的な諸性質を議論することができるようになる。

現在、立命館大学SRセンターBL-7に二次元検出器を設置し、グラファイトのバンド構造、Si 表面上の吸着種の電子状態、金属表面・薄膜の原子軌道の測定を行っている。本研究会ではグラファイトと銅表面の二次元光電子分光の測定例を紹介する。他方、奈良の研究室にて新たに高分解能の二次元検出器を開発した。あわせてその成果について報告する。

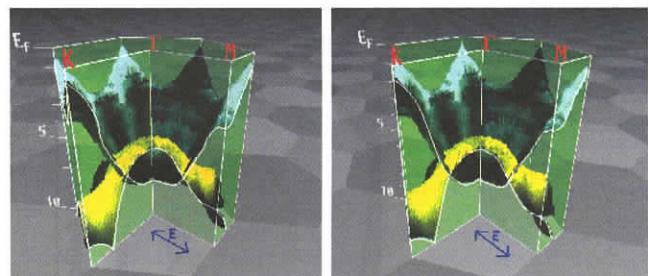
1. グラファイトの価電子帯

二次元検出器で測定する光電子パターンは価電子帯の断面に相当する。多数のパターンを積み重ね、光電子放出強度の強いところを抽出してつなぎ合わせると、価電子帯分散の立体的な面を取り出すことができる。右はグラファイト価電子帯の立体図である。放物面状の π (上部) 及び σ (下部) バンドがM点で鞍状になる様子が分かる。

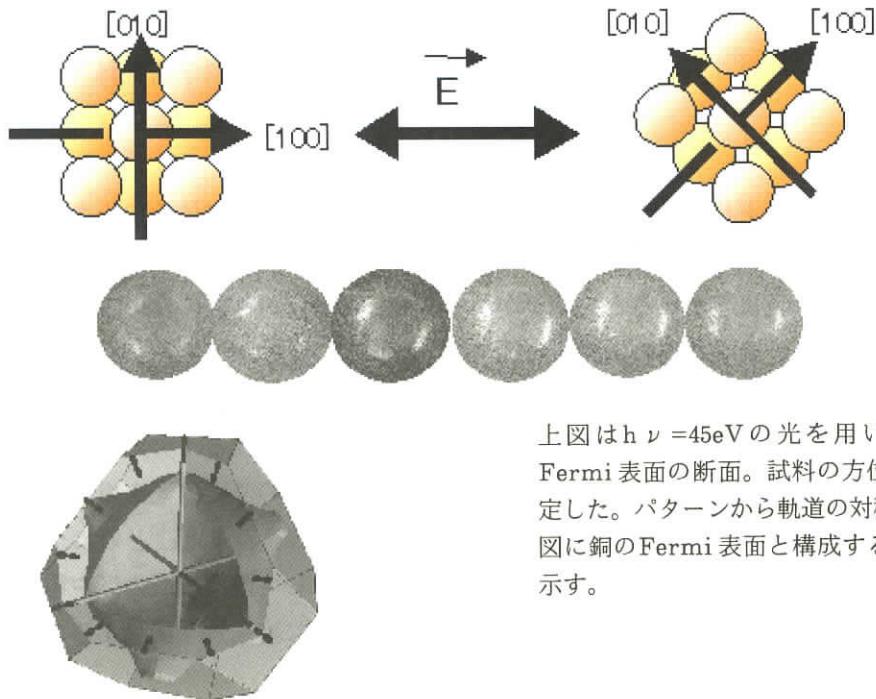
また、光の電場ベクトルと光電子強度角分布から各バンドを構成する原子軌道が特定できる。例えば π バンドは電場ベクトル方向に強く光電子が検出されるが、これはバンドが C_2p_z 軌道で構成されていることを示唆する。

2. 銅のFermi面マッピングと軌道解析

光エネルギーを変えながら光電子の二次元パターンを測定すると Fermi 面の 3 次元的な全貌を可視化することができる。これに軌道解析法を適応し、銅 Fermi 面を構成する原子軌道の特定とその向きについて解明した。



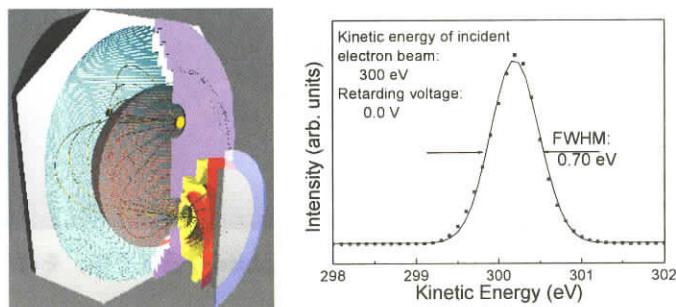
単結晶 graphite の価電子帯。それぞれ左右の目で見ると立体像になる。



上図は $h\nu = 45\text{eV}$ の光を用いて測定した Cu Fermi 表面の断面。試料の方位を回転させて測定した。パターンから軌道の対称性を求めた。左図に銅の Fermi 表面と構成する軌道との関係を示す。

3. 高分解能二次元検出器の開発

現在の二次元表示型電子分析器の分解能は約 1 % (21.2 eV にて 250 meV) である。当初の目的はこの分析器の高分解能化であった。下図は新たに開発した分光器の模式図と弾性散乱電子のスペクトルによる分解能評価である。分解能の一桁向上を達成することができた (300 eV にて 300 meV)。



高分解能二次元表示型電子分析器の概略図（左）と弾性散乱電子のスペクトルによる性能評価（右）。スペクトルには電子銃の自然幅 0.4 - 0.5 eV 含まれている。

超高分解能光電子分光による超伝導体の電子構造

東京大学物性研究所 横谷 尚睦、木須 孝幸、辛 埼

光電子分光装置の高分解能化と測定温度の低温化により、フォノンを電子対媒介の力とする超伝導体の電子状態(エネルギー-scale~数meV)の光電子分光研究が可能になった。これまでに我々は、状態密度を反映する角度積分光電子分光測定から、様々な種類のフォノン型超伝導体の超伝導電子状態を研究し、光電子分光がエネルギー-scaleの小さな電子構造の研究についても信頼性の高い結果を与えることを示してきた。その一方、等方的なギャップが仮定されることの多いフォノンフォノン型超伝導においても、同一フェルミ面上でのギャップの異方性や、ギャップのフェルミ面依存性の重要性を示唆する結果を得てきた。本講演では、超伝導ギャップの異方性やフェルミ面依存性についての超高分解能角度分解光電子分光結果を、2H - NbSe₂を例にして紹介する。

2H - NbSe₂は、転移温度7.2Kの層状超伝導体である。角度分解光電子分光から3枚のフェルミ面形状を確定し、各フェルミ面でのギャップの大きさを測定した。その結果、超伝導ギャップの値がSe4pとNb4dに起因するフェルミ面で大きく異なることを見いだした。一方、Nb4dに起因するフェルミ面上においても、ブリルアンゾーンのG-K方向のギャップがG-M方向に比べて大きいことを見いだした。これらの結果は、2NbSe₂におけるフェルミ面依存性や超伝導ギャップの異方性を示しており、フォノン型超伝導体においても運動量に分解したギャップ測定の重要性を示している。2H - NbSe₂の角度分解光電子分光は、インドプラズマ研のA. Chainani、東大新領域の野原実、花栗哲朗、高木英典各氏との共同研究である。

参考文献

- [1] A. Chainani *et al.*, Phys. Rev. Lett. 85, 1966 (2000).
- [2] T. Yokoya *et al.*, Phys. Rev. Lett. 85, 4952 (2000).
- [3] S. Tsuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. 87, 177006 (2001).
- [4] T. Yokoya *et al.*, Science 294, 2518 (2001).

リアルタイム光電子分光によるⅢ-V化合物半導体表面過程の解析

NTT物性科学基礎研究所 前田 文彦

はじめに

Ⅲ-V族半導体の結晶成長温度領域における表面現象を解析する手段として内殻準位光電子分光をベースとしたリアルタイム解析法の確立を進めている。しかしながら、通常の光電子分光では、ウエハ上の広い面積の平均情報を拾っているので、真に原子同士の反応を観測することはできない。このような手法で、秒から100秒のオーダーで相転移が完了する時間領域で、どんな情報が得られるのか、解析手法の可能性を検証するため、GaAsに関する表面過程の解析を行った。GaAsはⅢ-V族半導体の中で最も結晶成長に関する研究が進んでおり、多数の研究により成長時の表面過程がよく理解されているが、原子単位の議論となると未だに不明な点が多い。そこで、従来の実時間評価手段である

RHEEDとの比較も含めて解析手法としての可能性を検証した。

実験 実験装置¹⁾は、MBE成長装置と光電子分光器で構成され、結晶成長中に光電子分光による実時間解析を行うことができる。この装置をNTT SOR 常伝導リングのビームラインABL-3Bに接続して実験を行った。実験では、基板温度を420~580°Cに保った後、GaまたはAsの供給を制御している最中に0.5秒毎に連続して光電子スペクトルを測定した。なお、励起光のエネルギーは90eVに設定した。

実験結果

1) 交互供給成長過程の観察²⁾

GaAs(001)における交互供給成長過程についてマイグレーションエンハンストエピタキシー(MEE)成長の典型的な条件で実験を行った。

図1に供給元素であるGaとAsの3d内殻準位光電子強度について時間変化をまとめた。供給に対応した強度の変化が観測できた。ただし、常にGaとAsがそれぞれの供給フェーズで層状に1層成長してGa面、As面が形成されているということを仮定すると、実験結果にはいくつかの矛盾する点がある。特にGa供給時の光電子強度がリニアではなく複雑な曲線で、基板温度が高い場合には変曲点があるよう見える。そこで、この過程について詳細に調べるためにGa供給過程に注目して実験を行った。

2) Ga供給過程の解析

図2は、基板温度560°CでGaを10秒から80秒(1/4から2原子層に相当)供給した場合のRHEED強度とGa 3d 強度の時間変化である。参考のため同じ条件で測定したRHEEDの鏡面反射ビーム強度の時間変化もその上に示した。図からこの基板温度でGaは40秒(1原子層相当)まで層状に成長するが、それ以上供給されたGaは光電子強度の増加に寄与しない、すなわち3次元成長して(凝集して)いることが判る。これは、RHEEDの強度変化からは読みとれない情報である。さらに、この実験を行った目的である1原子層までのGa供給過程を注意して見ると、確かに0.5原子層供給したところで変曲点があるのが判る。そこで、内殻準位スペクトルの形状変化を調べたところ、As 3dについては、

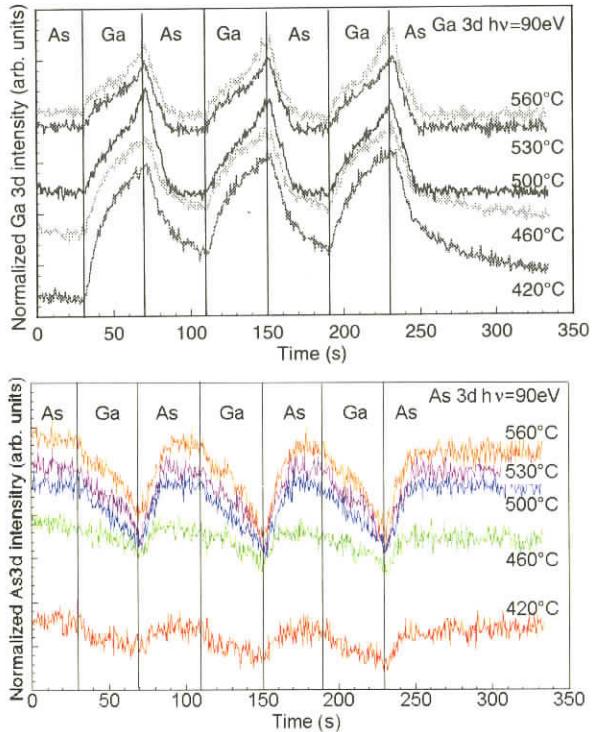


図1 交互供給成長時の Ga3d 及び As3d 光電子強度の時間変化

1) 交互供給成長過程の観察²⁾

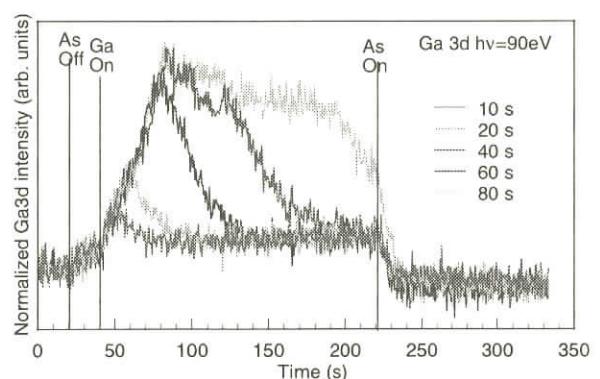
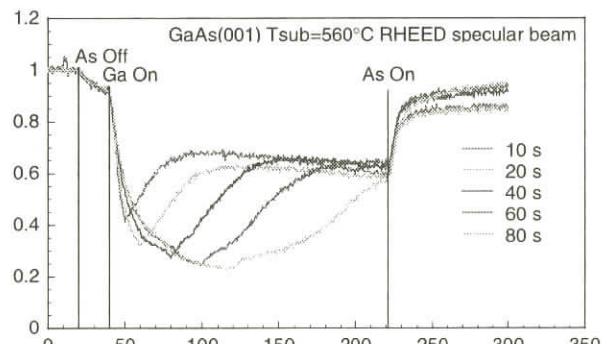


図2 GA供給量が0.25~2MLの場合のPHEED強度とGa3d 光電子強度の時間変化

大きな変化はないが、Ga 3dについては、この変曲点の前後で変化分の差分スペクトルでピーク位置が異なることを見出した。これは、Ga原子が吸着するサイトが異なることを示し、理論的に予測がされているGa原子の成長にサイト選択性がある描像について、支持する実験結果を得ることができた。

3) 超構造相転移過程

基板温度を580°CとするとGa供給とAs供給の切り替えによって明瞭な $2\times 4 \leftrightarrow 4\times 2$ の表面相転移が観測できる。この基板温度で前述の実験と同じ条件でGa 3d光電子を測定したところGa供給停止後何も供給していない状態でGa 3d光電子の強度が増加するという興味深い現象を見出した。この過程を詳細に調べた結果、光電子回折による角度依存性であることが判明した。そこで、この角度依存性につ

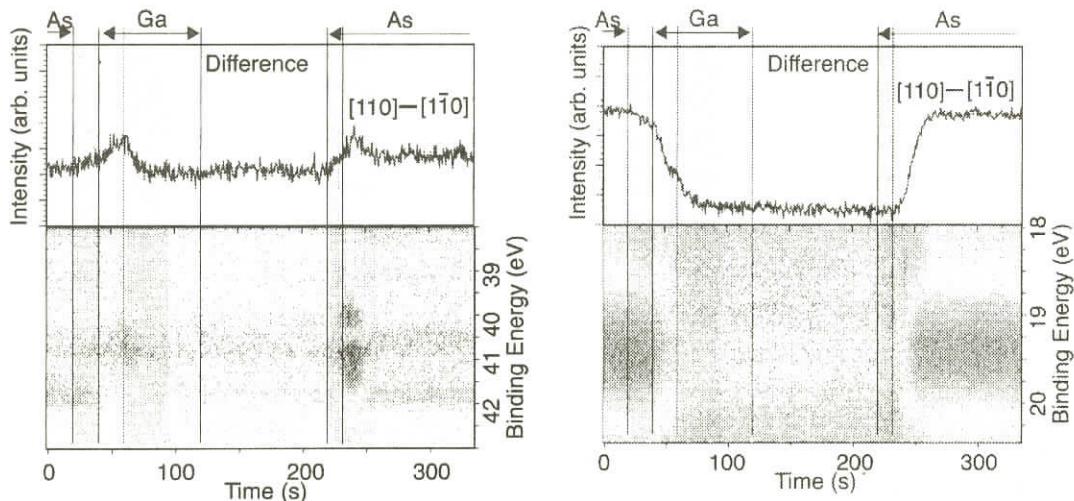


図3 [110]、[1-10]方向から測定したGa 3d及びAs 3dの強度及びスペクトルについての差分の時間変化

いて詳細に調べた。図3に[110]方向から測定した光電子スペクトルから[1-10]方向から測定したスペクトルを差し引いたものについて、Ga 3d及びAs 3d光電子強度の時間変化とスペクトル形状の時間変化を示した。このように内殻準位スペクトルの強度・形状が変化するのは光電子回折の効果によるものである。強度差についてはGa 3dでは、 2×4 から 4×2 に変化するに従い単調に減少しているが、As 3dでは $2\times 4 \leftrightarrow 4\times 2$ 両相転移の途中で一時的に増加する傾向がある。このAs 3d強度差の一時的な増加は、それぞれの変化でAs原子の原子配列が一時に 2×4 や 4×2 と異なる中間状態が生じていることを示している。このときのスペクトル形状の差は強度差の下に示してある。この結果を比較すると、強度差のピークに対応する部分で、 $2\times 4 \rightarrow 4\times 2$ の中間状態では40eV付近にピークがあり、 $4\times 2 \rightarrow 2\times 4$ の中間状態では、40eV付近の谷と41eV付近のピークがある。これらの結合エネルギーはAs 3dの表面シフトのピーク位置と一致しており、異なるスペクトルは表面原子の配列が異なることを意味している。すなわち、前者と後者の表面相転移では、原子配列が異なる中間状態を経ることを明らかにした。

以上得られた結果は、従来の手法では得られなかったものであり、時間分解内殻準位光電子分光によるリアルタイム解析法の表面反応解析法としてのポテンシャルを示すものである。今後、構造解析法と組み合わせて詳細に解析することにより、原子レベルでの結晶成長機構の解明が進められることが期待される。

参考文献

- 1) F. Maeda, Y. Watanabe, Y. Muramatsu and M. Oshima, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 4457.
- 2) F. Maeda and Y. Watanabe, Appl. Surf. Sci., 162 - 163 (2000) 319.

遷移金属及び希土類化合物の高分解能軟X線光電子分光によるバルク電子状態の研究

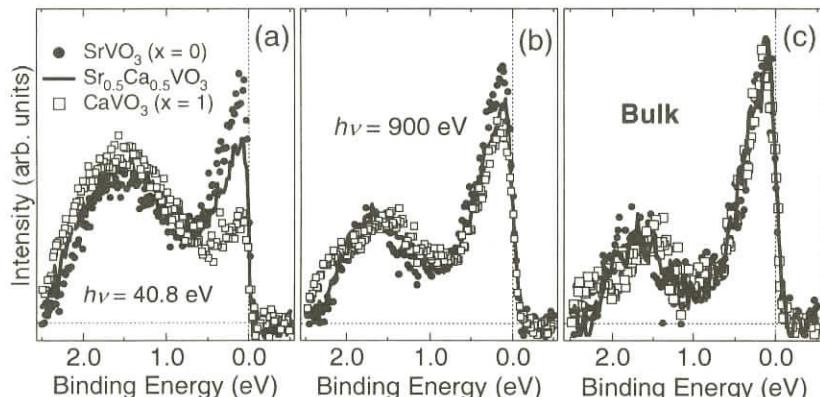
阪大基礎工 物性 関山 明

一般に固体のバルクと表面では電子状態が異なり、従来の低エネルギー高分解能光電子スペクトルが本当にバルク電子状態を反映していたかどうかが、必ずしも明らかではなかった。我々はフェルミ準位近傍のバルク電子状態を直接観測する事を目標にバルク敏感な高分解能軟X線光電子分光を進めてきた。Ce化合物で得られた高分解能 Ce 3d - 4f 共鳴光電子スペクトルの形状は従来得られていた、表面電子状態を強く反映した低エネルギー光電子スペクトル形状と大きく異なり、バルクCe 4f 電子状態を議論するのには高分解能軟X線光電子分光が不可欠であることが判明した^[1-4]。

この高分解能軟X線光電子分光は遷移金属酸化物のバルク電子状態研究でも重要な手段となる事が明らかになりつつある^[5]。下図はSr_{1-x}Ca_xVO₃ のV 3d 光電子スペクトルである。表面敏感なスペクトル(a)では形状がxによって大きく変化するのに対し、バルク敏感な $h\nu = 900\text{ eV}$ のスペクトル(b)ではあまり変化せず、我々が見積もったバルクスペクトル(c)はxで殆ど変化しない事が分かる。この結果は帯磁率や比熱測定の結果とよく対応し、バルクV 3d 電子状態及びスペクトル関数がxによらず殆ど同じであることが初めて明らかになった。

References

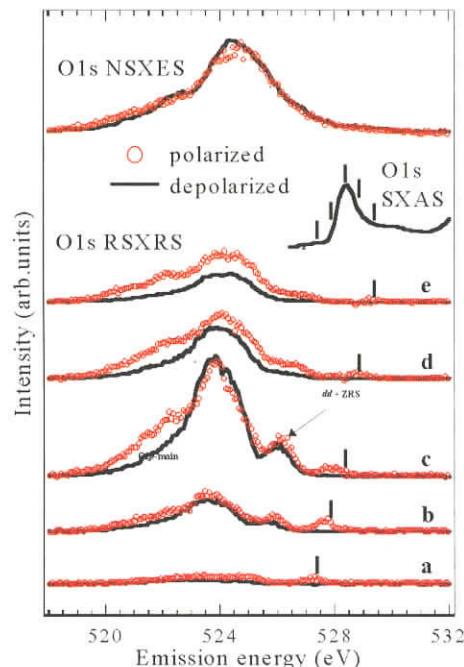
- [1] A. Sekiyama *et al.*, Nature **403**, 396 (2000).
- [2] A. Sekiyama *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 2771 (2000).
- [3] A. Sekiyama *et al.*, Solid State Commun. **121**, 561 (2002).
- [4] A. Sekiyama and S. Suga, Physica B **312 - 313**, 634 (2002).
- [5] A. Sekiyama *et al.*, cond-mat/0206471.



軟X線発光実験による Zhang - Rice1 重項励起の観測

理研播磨研^A、岡山大理^B、東大物性研^C、東大新領域^D
原田 慈久^A、岡田 耕三^B、小谷 章雄^C、高木 英典^D、辛 増^{A, C}

強相関電子系の軟X線共鳴発光分光は、 $3d$ 電子系の $2p$ 内殻や $4f$ 電子系の $3d$ 内殻の多くが軟X線領域に位置するという利点から、主に金属イオンの内殻励起によって d 電子、 f 電子状態が観測されている。一方、最近Dudaらによって銅酸化物系の O1s 励起発光スペクトルの中にCuの dd 励起に相当する構造が観測されるという報告がなされた^[1]。これは例えば酸化物であれば必ず存在する“O1s 内殻”を共通に用いることで、遷移金属の d 電子状態に関する情報が得られることを意味する。岡田らは、Cu - O 2次元面を形成するcorner - sharing 及びedge - sharing の銅酸化物系において、O1s 内殻共鳴励起による軟 X 線ラマン散乱によって dd 励起と Zhang - Rice1 重項 (ZRS) 励起が分離できるということをマルチクラスター計算で示した^[2, 3]。我々は Cu - O 面内にのみ酸素原子を持つ $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ を用いて、このことを実験的に確認した^[4]。実験は KEK Photon Factory BL - 2C において、軟 X 線共鳴発光の偏光依存性及び温度依存性について行った。図は O1s 励起の低温 (40K) における O1s 吸収(SXAS)、600eVで励起した O1s 蛍光スペクトル(NSXES)、及び矢印の位置で励起した軟 X 線ラマン散乱スペクトル(RSXRS)の偏光依存性の結果を示す。偏光保存(polarized)配置で $O2p$ - main 及び $dd + ZRS$ と記した構造が強く出ている。また、弾性散乱は極めて小さく、0.5eV程度のエネルギーを持った素励起の偏光依存性もはっきりと観測されている。これらの実験結果は、岡田らの計算結果とほぼ一致しており、O1s 励起軟 X 線ラマン散乱が d 電子の関与する電子励起の観測に適していることを示すものである。



参考文献

- [1] L. - C. Duda. et al., Phys. Rev. B **61**, (2000) 4186
- [2] K. Okada and A. Kotani, Phys. Rev. B **63**, (2001) 045103
- [3] K. Okada and A. Kotani, J. Synchrotron Rad. **8**, (2001) 243
- [4] Y. Harada et al., Phys. Rev. B **66**, (2002) 165104

UVSORにおける放射光とレーザーの組み合わせ実験の現状

分子研・東 純平、大阪歯大・辻林 徹、京大総人・渡辺 雅之、
岡大理・有本 收、信大工・伊藤 稔、香川大工・中西 俊介、
香川大工・伊藤 寛、佐大SLセンター・鎌田 雅夫

1. はじめに

放射光 (SR) はX線～赤外の全ての領域をカバーする高輝度の光源である。この特徴を生かした様々な分光法が開発され、物質を調べる上で強力な手法となりつつある。高輝度であること以外にSRには常用光源にないもう一つの特徴がある。光速に近い速度をもつ電子バンチから放射される光はパルスレーザーと同等のパルス性を有しており、X線管等の常用光源では困難な時間分解測定が可能となっている。加えて、SPring-8やUVSORといった施設では市販のMode-lockedレーザーと電子バンチを完全同期させることができるのである。近年、レーザーとSRを組み合わせた新しい分光法や興味深い研究例が報告されるようになってきており、今後この種の実験は大きな発展をするものと思われる^{1, 2)}。そこで、UVSORにおいて現在行われているレーザーとSRの組み合わせ実験の現状について報告する。

2. レーザーとSRの組み合わせ手法

レーザーとSRの組み合わせにはいくつもの方法が考えられるが、現在我々が行っている手法は大別すると2つに分けられる。一つはVUV領域のSRとレーザーを用いた内殻の二光子分光法である。通常のVUV分光では一光子遷移可能な電子状態についての知見が得られるが、レーザーとの二光子励起によって異なるパリティを持つ電子状態を調べることが可能であると考えられる。また、レーザーとSRパルスのタイミングを制御することで中間準位として用いている内殻準位の緩和過程に関する情報が得られることも期待される。

もう一つの分光法はレーザーをポンプ、SRをプローブとして用いるポンプ・プローブ分光法である。レーザーのみ用いた可視領域でのポンプ・プローブ分光は、光励起状態の緩和過程を調べる上で非常にめざましい成果をあげているが^{3, 4)}、SRの特徴を生かして赤外や真空紫外領域に測定可能領域を広げてやることが主な狙いである。

3. 二光子励起実験の測定例

二光子励起の実験配置図を図1に示す。まず、分光器で単色化されたSR光とレーザーをサンプルに同時に入射する。二光子遷移が起きた場合、一光子励起で生じているサンプルの発光強度が変化するはずなので、シャッターでレーザーをON/OFFしながら二台のTACシステムでレーザーONとレーザーOFFの発光強度を同時にモニターする。レーザーのON/OFFによる発光強度の差をSRのエネルギーを変えながら測定することで二光子励起スペクトルを測定する。以上の手法で得られ

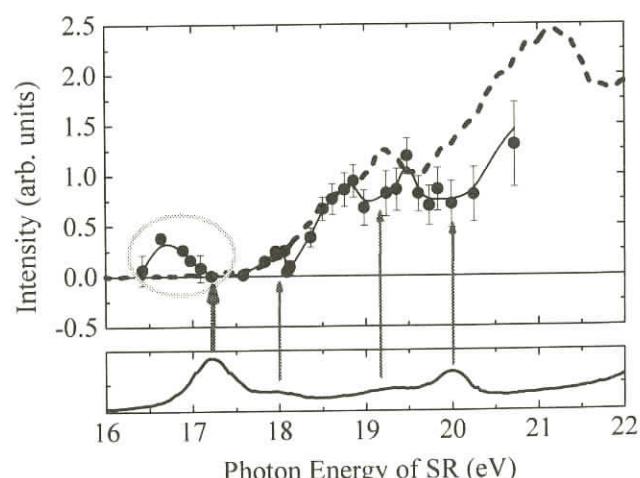


図1；二光子励起実験の実験配置図

た内殻二光子励起スペクトルを図2に示す。黒丸が二光子励起、点線が一光子励起によるBaF₂のオージェフリー発光(AFL)の励起スペクトルである。AFLが二光子励起によって増加していることがわかる。下図は参考の為に挙げた一光子の反射スペクトルで、矢印で示す位置に内殻励起子準位が存在している。一光子励起と二光子励起共に18 eV付近から励起効率が急激に増大するが、大きく異なる点が2つある。1つ目は内殻励起子のエネルギー位置で二光子励起の励起効率が一光子の励起効率に比べ相対的に悪くなっている点で、もう1つは17.2 eV付近の内殻励起子の低エネルギー側に一光子励起には存在しないピークが見られる点である。前者の結果から、内殻励起子準位を中間準位として経由した場合、内殻励起子の消滅が速すぎて十分な二光子励起ができないものと考えられる。また、後者の結果から内殻励起子の低エネルギー側にRelaxed 内殻励起子の存在が示唆される。これが本当ならば、一光子励起では見られなかった電子状態を測定できたことになる。

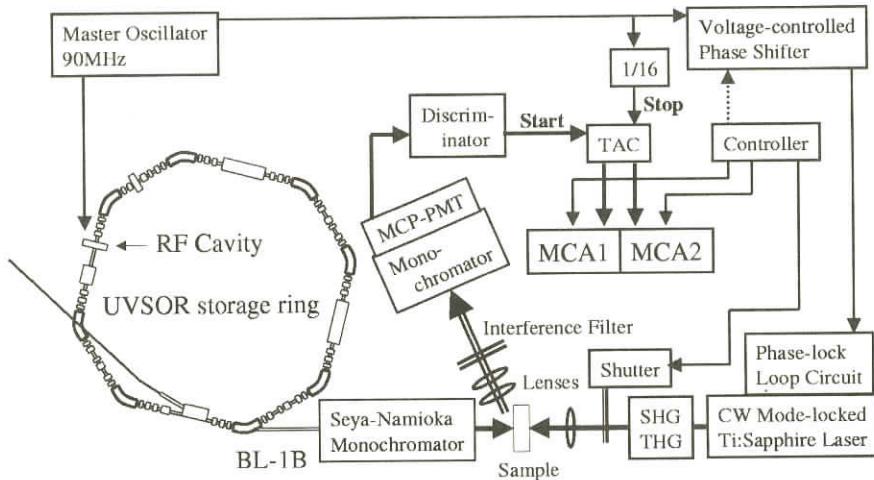


図2 ; BaF₂ の AFL の二光子励起スペクトル

まとめ

現在、BaF₂ の二光子励起スペクトルを更に詳細に調べるため、レーザーとSRの偏光を制御した二光子励起スペクトルの測定が進行中である。又ここでは割愛したが、レーザーとSRの赤外光を組み合わせたポンプ・プロープ実験を行うことで、通常の光源では観測できなかった光による物質の変化を調べることが可能になりつつある。現在のUVSORの時間分解能はナノ秒が限界であるが、超短パルスの放射光などが利用できレーザーとの組み合わせ実験が実現できれば、光によって生じる物質の超高速現象の研究が飛躍的に進むことが期待される。

参考文献

- 1) V. Saile : Appl. Optics **19**, 4115 (1980).
- 2) T. Luty, H. Cailleau, S. Koshihara, E. Collet, M. Takesada, MH. Lemee - Cailleau, M. Buron - Le Cointe, N. Nagaosa, Y. Tokura, E. Zienkiewicz and B. Ouladdiaf : EUROPHYSICS LETTERS, **59**, 619 (2002)
- 3) T. Kobayashi, T. Saito and H. Ohtani : Nature **414**, 531 (2001).
- 4) S. Iwai, S. Tanaka, K. Fujinuma, H. Kishida, H. Okamoto and Y. Tokura : Phys. Rev. Lett. **88**, 057402 (2002).

物性研究所談話会

日時：2002年11月22日（金） 午前11時～

場所：物性研究所 6階 A615号室

講師：Dr. Karel Prokes

(Hahn - Meitner - Institute(Berlin, Germany) 研究員)

題目：Neutron Scattering Studies in High Magnetic Fields

要旨：

In this presentation neutron scattering experiments performed in magnetic fields up to 17 T (presently the highest static magnetic field in the world) will be the main topic. Basics of the neutron scattering and high magnetic field research will be provided as well. Orthorhombic antiferromagnets UNiGe, ferromagnetic superconductor URhGe, hexagonal antiferromagnet UNiAl and tetragonal U₂Pd₂In will be mentioned as examples and discussed in details. We also report on new insights regarding the hidden order in the heavy - Fermion compound URu₂Si₂. It will be shown that neutron scattering can lead to a substantial new information that cannot be obtained otherwise. For instance, neutron scattering in magnetic fields on UNiAl reveals details of the field induced change of the AF structure that takes place around 8T, i.e. below the metamagnetic transition(at 11.4 T)above which is UNiAl forced to be ferromagnetic. Using the neutron diffraction we have been able to prove that the field - forced ferromagnetic structure of UNiGe is not simple ferromagnetic but that a significant hard axis AF component exists. We will report also on a project proposed to German authorities to build Neutron Magnetic Field Laboratory(NMFL)at HMI Berlin. The NMFL will for the first time combine a neutron source and a high magnetic field laboratory. A state - of - the - art continuous high magnetic field technology of up to 30 - 40 Tesla will enable experiments that were up to now unthinkable. Restrictions imposed by the neutron scattering and their technical solutions will be discussed.

日時：2002年12月2日（月） 午後1時30分～3時

場所：物性研究所6階 A615号室

講師：Prof. S. Brazovskii

（フランス国立科学研究中心）

題目：TOPOLOGICAL CHARACTER OF EXCITATIONS IN STRONGLY CORRELATED ELECTRONIC SYSTEMS: CONFINEMENT AND DIMENSIONAL CROSSOVER.

要旨：

Topologically nontrivial states are common in symmetry broken phases at macroscopic scales. Low dimensional systems bring them to a microscopic level where solitons emerge as elementary excitations. They have been observed in conducting polymers, spin - Peierls chains and molecular metals. In the quasi 1D world the 3D confinement emerges resulting in spin - charge recombination. The topologically and symmetrically defined nature of this process allows to generalize it to strongly correlated systems in general. The combined symmetry originates the spin- or charge- roton like excitations with charge- or spin- kinks localized in the core, correspondingly for systems with attraction and repulsion. Thus for superconductors we find a Pi- vortex ring with the spinon bound to its center; here the spinon functions as the single electronic Pi- junction. For the doped AFM insulator the spin - roton complex is a nucleus of the melted stripe phase. For Spin Density Waves as prototypes of doped antiferromagnets, an unusual topological complex appears: a hymer composed by a half - integer dislocation combined with a semi - vortex of a staggered magnetization. (In collaboration with N. Kirova)

日時：2002年12月2日（月） 午後4時～5時

場所：物性研究所6階 A615号室

講師：Prof. V. G. STANKEVICH

（ロシア国クリチャトフ研究所放射光施設長）

題目：SR INVESTIGATIONS AND APPLICATIONS IN KURCHATOV SR CENTER(KSRC)

要旨：

The Kurchatov Synchrotron Radiation Center (KSRC) is in operation since 2000.

It is the first dedicated SR source of Russia intended for experiments in the 4eV - 100KeV energy range in the fields of solid state physics, chemistry, surface science, material science, protein crystallography, medicine nad new high technology. The scientific program for 2002 - 2004 is giving priorities to material. science in which there are 8 beam - line in operation (3 - VUV and 5 - Xray).

The examples of the SR investigations and application in optics, material science, medicine and deep X - ray lithography are presented.

日時：2003年1月6日（月） 午後2時～3時

場所：物性研究所6階 A615号室

講師：Dr. Natalia Kirova

(POMA, Angers University, France)

題目：MODERN PROBLEMS IN POTICS OF CONJUGATED POLYMERS

要旨：

The interdisciplinary science of conducting polymers is still seeking its identity between fundamentals and applications, chemistry and physics, molecular and condensed matter physics, quantum chemistry and solid state theory, fields of semiconductors and strongly correlated systems. Thus the major dispute on basic parameters and the very nature of the principle light emitting exciton has not been resolved during the last decade of intensive studies. After a review, we report on the recent progress in the unified theory for electronic and optical properties of conducting polymers. Bringing together languages of the solid state theory for polymers and the quantum chemistry of oligomers allows us to take into account strong electronic correlations upon the semiconductor type approach. Our model combines the long range electron-hole Coulomb attraction with a specific strong on-site e-h repulsion. The theory operates with a few parameters which can be determined experimentally or from ab initio calculations. The model explains, exploits and organizes various experimental and numerical findings. E.g. we connect such different questions as coexistence of shallow singlet and deep triplet excitons in phenylenes, crossing of potentially allowed and forbidden transitions in polyenes, common 1/L energy dependencies in oligomers. We can interpret several observed time delay regimes in luminescence, fluorescence and phosphorescence due to conversion between various types of excitons.

日時：2003年1月21日（火） 15時30分～17時

場所：物性研究所6階 A615号室

講師：稻垣 剛

(奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 助手)

題目：光励起高密度電子正孔系における光学応答

要旨：

光によって半導体中に励起された電子と正孔は、励起光強度や振動数を変化することによって、励起子ガス・励起子分子ガス・電子正孔プラズマ等様々な状態に変化することが知られている。また、この系は電子と正孔の束縛状態である励起子が低密では Bose 粒子として振る舞うことから、励起子の Bose - Einstein 凝縮(BEC)状態や電子正孔BCS 状態などといった巨視的量子状態が低温で実現される可能性があるために古くから調べられている系である。

近年の実験技術の進歩により、高密度かつ低温の電子正孔系を生成することが可能となり、高密度電子正孔系における電子相関の効果や相図を精密に調べることが可能となってきた。

本講演では、光励起高密度電子正孔系における励起子BEC 状態から電子正孔BCS 状態へのクロスオーバーを発光スペクトルの観点から議論する。この問題は、高温超伝導体における擬ギャップの生成機構とも関連した問題であることが知られている。また、励起子モット転移や、電子と正孔の有効質量の違いが巨視的量子状態の安定性にどのような影響を与えるかも議論し、従来の研究の問題点を指摘する予定である。

アンダーソン教授来所



東京大学における名誉博士の制度は平成13年度に創設されましたが、その第2号が自然科学分野としては初めてプリンストン大学のフィル・アンダーソン教授に授与されることが決まり、昨年12月8日から12日にかけて名誉博士称号授与式出席のため、アンダーソン教授が来日しました。不規則系に対する「アンダーソン局在」、金属中の磁性不純物に対する「アンダーソン・モデル」など、いまさら説明するまでもなくアンダーソン教授は20世紀後半の物性物理学における驚くほど広範囲の基礎的問題に対し新しい概念を提唱し、1977年のノーベル物理学賞を受けています。一方で、アンダーソン教授はまだ20歳代のときに、故久保亮五・東大理学部教授の招きでフルブライト交換学者として1953年から54年にかけて東京大学に滞在し、戦後間もない日本の物性物理学研究の発展に大きな影響を与えたことを考えると、今回の名誉博士称号授与は大変意義深いものと言えるでしょう。

今回の滞在期間中アンダーソン教授は12月9日に柏キャンパスの物性研究所を訪問し、所内外の研究者との活発な議論が交わされました。午後には大講義室にて「RVB Plain Vanilla」と題した講演を行い、高温超伝導発見直後に提唱したResonating Valence Bond理論およびこれに基づいた相図が、最近の実験結果とどのように整合するかについて述べ、また超伝導状態への転移は2次元のコスタリッツーサウレス転移であるという見解を示しました。翌10日の本郷キャンパス安田講堂における名誉博士称号授与式の後には、「More Is Different - One More Time」というタイトルで一般向

けの講演を行いました。1972年に雑誌「サイエンス」に掲載された有名な論文「More Is Different」が書かれた経緯と後日談に始まり、これがきっかけとなって生物や複雑系の分野の研究者との交流が深まり興味の対象が広がっていったいきさつが述べられ、さらに現代の科学的知識体系の構造をどう捉えるかというテーマに話が及びました。この講演の翻訳は東京大学学内広報の1月22日号に載っています。翌11日には朝日新聞のインタビューに応じた後、奈良の国際高等研究所を訪れ12日には帰国の途につきました。

これを記念して物性研究所では記念植樹を計画しました。当初はアンダーソン教授ご自身が参加して行う予定でしたが、当日はあいにく季節外れの雪が降ったため延期され、年が明けた1月8日に所内外研究者の多数参加のもと、柏キャンパス内に桂の苗木の植樹が行われました。(文責 滝川)



退官記念講演会

日 時 2003年3月11日（火） 午後1時より
場 所 物性研究所 大講義室（A632）

プログラム

1:00～1:10 所長挨拶
1:10～1:25 小谷章雄先生業績紹介（今田正俊）
1:25～2:55 小谷章雄先生講演
「内殻電子の光物性」

休憩

3:15～3:30 三浦登先生業績紹介（長田俊人）
3:30～5:00 三浦登先生講演
「超強磁場物性の歩み」

記念パーティ

開宴時間 5時半より
場 所 東京ケータリング 柏カフェテリア

人事異動

【研究部門等】

○ 平成14年12月1日付け

(採用)

氏名	所属	職名	異動内容
杉野修	物性理論研究部門	助教授	新規採用

○ 平成14年12月31日付け

(辞職)

氏名	所属	職名	異動内容
中島健次	附属中性子散乱研究施設	助教授	日本原子力研究所副主任研究員へ

○ 平成15年1月1日付け

(採用)

氏名	所属	職名	異動内容
前橋英明	物性理論研究部門	助手	新規採用
富田裕介	附属物質設計評価施設	助手	新規採用

東京大学物性研究所の教官公募の通知

下記により助教授の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

1. 研究部門名等及び公募人員数

附属中性子科学研究施設* 助教授 1名

当施設は日本原子力研究所研究用原子炉（JRR-3M）を用いた中性子散乱実験の全国共同利用研究施設であり、茨城県東海村に設置されている。そのため主たる勤務地は同設置場所である。

(*本施設は、平成14年度末で廃止・転換される中性子散乱研究施設に替わって、平成15年度に新設されるものである)

2. 研究内容

中性子散乱により、物理・化学あるいはそれらの境界領域分野における構造物性研究を中心になって強力に推進し、かつ同実験法の開発研究にも意欲のある30~40歳代前半の研究者を希望する。なお、本所は全国共同利用研究機関であるため、共同利用実験に関する業務（実験設備の維持管理改良、共同利用者の実験支援等）を分担していただく。また、本所は日米科学技術協力事業「中性子散乱」の実施機関であるため、これに関連する業務もある。

3. 任期

任期は10年とする。ただし、再任は可とし、1回を限度とする。

4. 公募締切

平成15年5月30日(金) 必着

5. 就任時期

決定後なるべく早い時期を希望する。

6. 提出書類

(イ) 推薦の場合:

- 推薦書（健康に関する所見を含む）
- 履歴書（略歴で結構です）
- 業績リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷（5編以内）
- 研究業績の概要（2000字程度）
- 着任後の研究計画書（2000字程度）

(ロ) 応募の場合

- 履歴書（略歴で結構です）
- 業績リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷（5編以内）
- 研究業績の概要（2000字程度）
- 着任後の研究計画書（2000字程度）
- 健康診断書
- 所属の長などによる本人に関する意見書（宛先へ直送）

7. 書類提出先

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉5丁目1番5号 東京大学柏地区庶務課人事掛

電話 04 (7136) 3205 e-mail jinji-kakari@issp.u-tokyo.ac.jp

8. 本件に関する問い合わせ先

〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方106-1

東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設 吉澤 英樹

電話 029 (287) 8902 FAX 029 (283) 3922

e-mail yoshi@issp.u-tokyo.ac.jp

9. 注意事項

「附属中性子科学研究施設助教授応募書類在中」、又は「意見書在中」の旨を朱書きし、郵送の場合は書留で郵送のこと。

10. 選考方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

平成15年1月27日

東京大学物性研究所長
福山秀敏

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

1. 研究部門名等及び公募人員数

物性理論研究部門電子構造物理領域（杉野研究室） 助手 1名

2. 研究内容

電子・イオンダイナミックスや（励起）反応の第一原理的計算手法の発展とその（固液）界面等の現実系への応用に意欲的に取り組む人材を希望する。当研究所共同利用スーパーコンピュータシステムの管理運用にも協力できる方が望ましい。

3. 応募資格

修士課程修了、又はこれと同等以上の能力を持つ人。

4. 任期

任期は5年とする。ただし、再任は可とし、1回を限度とする。

5. 公募締切

平成15年4月30日(水) 必着

6. 就任時期

決定後なるべく早い時期を希望する。

7. 提出書類

(イ) 推薦の場合:

- 推薦書（健康に関する所見を含む）
- 履歴書（略歴で良い）
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷（5編程度）

(ロ) 応募の場合

- 履歴書（略歴で良い）
- 業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）
- 主要論文の別刷（5編程度）
- 所属の長又は指導教官等の本人についての意見書（宛先へ直送）
- 健康診断書

8. ①書類提出先

〒277-8581 千葉県柏市柏の葉5丁目1番5号 東京大学柏地区庶務課人事掛
電話 04 (7136) 3205 e-mail jinji-kakari@issp.u-tokyo.ac.jp

②問い合わせ先

東京大学物性研究所 物性理論研究部門
助教授 杉 野 修
電話 04 (7136) 3290 e-mail sugino@issp.u-tokyo.ac.jp

9. 注意事項

「物性理論研究部門（杉野研究室）助手応募書類在中」、又は「意見書在中」の旨を朱書し、郵送の場合は書留で郵送のこと。

10. 選考方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

平成15年1月31日

東京大学物性研究所長
福 山 秀 敏