

低次元有幾何体の表面構造と相転移

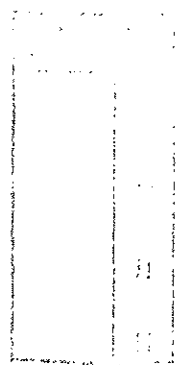
1999年9月

石川 真澄

低次元有機伝導体の表面構造と相転移

1999 年 3月

石田 真彦



99012369

目次

第一章	序論	1
第二章	背景と目的	3
2-1	表面構造の発現	3
2-2	結合と表面構造の関係	4
§	共有結合	4
§	イオン結合	6
§	金属結合	8
§	ファンデルワールス結合	8
2-3	分子性結晶の表面構造	9
§	走査型トンネル顕微鏡(STM)	9
§	TTF-TCNQのSTM観察	10
§	BEDT-TTF ₂ XのSTM観察	11
§	有機伝導体表面構造の異常	14
2-4	低次元伝導性の起源	16
2-5	低次元電子系の性質	17
§	パイエルス転移	18
§	超伝導転移	21
2-6	低次元有機伝導体	21
§	TTF-TCNQ	21
§	TMTSF ₂ X	23
§	BEDT-TTF ₂ X	24
2-7	表面の電荷密度波	26
2-8	β -(BEDT-TTF) ₂ PF ₆ の物性	28
2-9	目的	36

第三章	実験装置と試料	37
3-1	走査型トンネル顕微鏡	37
3-2	原子間力顕微鏡	39
3-3	光電子分光	41
3-4	実験方法	43
3-5	試料の準備	43
第四章	有機伝導体の表面構造	45
4-1	アニオン層の表面構造	45
4-1-1	ステップ構造の観察	45
4-1-2	STMによるアニオン層表面の構造解析	48
4-1-3	AFMによるアニオン層表面の構造解析	50
4-1-4	極性表面の補償電荷	51
4-1-5	アニオン層の安定性	52
4-2	カチオン層の表面構造	55
4-2-1	カチオン層表面のSTM観察	55
4-2-2	STM像の解釈	56
4-2-3	表面安定化構造の発現	58
4-2-4	カチオン層表面のAFM観察	60
4-2-5	BEDT-TTF化合物のカチオン層表面	60
4-3	X線光電子スペクトルの解析	63
4-4	考察	66
4-4-1	ダイマー間局在モデル	66
4-4-2	ダイマー内局在モデル	67
4-4-3	分子構造緩和モデル	69
4-5	まとめ	75

第五章	表面電荷密度波	76
5-1	実験方法	76
5-2	低温STM	76
5-2-1	I-V特性の温度依存性	77
5-2-2	低温STM観察	77
5-3	理論的考察	82
5-3-1	分子性伝導体のバンド計算	82
5-3-2	Tight Binding 法	82
5-3-3	表面バンド構造の計算	84
5-3-4	β -(BEDT-TTF) ₂ PF ₆ の分子間相互作用	85
5-3-5	β -(BEDT-TTF) ₂ PF ₆ の表面バンド構造	86
5-3-6	フェルミ面の構造	87
5-3-7	電荷密度波の応答関数	89
5-4	考察	93
5-5	まとめ	95
第六章	表面構造の揺らぎ	96
6-1	相境界のピン止め	96
6-2	準安定相の構造	98
6-3	まとめ	99
第七章	コヒーレントフォノンの生成	100
7-1	実験方法	100
7-2	結果及び考察	101
7-3	まとめ	103
第八章	結論	104
	謝辞	105
	参考文献	106
	研究業績	109

第一章 序論

結晶の表面では、結晶内部から続く周期構造の終端、つまりは結合の切断によってもたらされる表面エネルギーの増加を軽減する目的で、結晶内(バルク)とは異なる構造が形成されることがある。実際に、多くの無機結晶の表面では、表面再構成、表面緩和等として、表面特有の構造(表面構造)が形成されることが、むしろ一般的な事実として広く認識されている。

一方、結晶には分子を構成要素とする分子性結晶と呼ばれるものも少なからず存在する。ところが、この分子性結晶では、個々の分子が独立して安定な構造を作っている上、分子間の結合が弱いために、表面において化学結合の切断等の表面エネルギーの増加に直接影響する要因が少ない。従って、表面構造形成の必然性は極端に低く、これまでも分子性結晶において表面に特異な物性が議論の対象になった例はほとんど無いに等しい。

しかし、これらの分子性結晶の中には、分子がイオン化することによって、イオン結晶的な性質を有するものが少なくない。例えば、低次元伝導性を持つ物質として研究されている BEDT-TTF 系の有機分子錯体は、錯体の名の通り異なる種類の分子間で電荷移動が起こり分子がイオン化していることが知られている。従って、これらの材料の表面では、無機結晶で確認されているように、イオン結合の切断に関する表面エネルギーの増加が、表面特有の構造を形成する要因になる可能性がある。

最近ではナノスケールでの物性を利用したデバイスの開発も進められており、表面構造の有無は、基礎的にも応用上も非常に重要な問題である。そこで、本研究では、無機結晶で見られる表面構造の形成機構を、分子性結晶、ひいては有機結晶を含めて一般化することを目的に、上記の BEDT-TTF 系の有機錯体を対象として、表面構造を含めた表面物性について詳細な検討を行った。

以下第二章では、本研究の背景として、種々の表面構造や、導電性分子結晶にみられる低次元伝導性に関する研究について紹介した後、本研究の目的を述べる。

続いて第三章では、実験装置の原理や、実験で用いた試料の解説などを行う。

そして、第四章以降で本研究の実験結果及び考察を述べる。先ずその表面について、バルクとの比較から、実際に構造安定化が起きているか否かについて詳細に検討を行った。この結果をふまえ、続いては、低次元伝導体特有の現象として電荷密度波に注目し、物性面での表面の特異性を明らかにしていく。さらに、BEDT-TTF系の有機伝導体に特有の表面構造の揺らぎの解明や、コヒーレントフォノン生成の試みなどを行った結果についても述べる。

そして第八章において、得られた結果をまとめ、本研究の結論を述べる。

第二章 背景と目的

第二章では本研究の背景として、前半では、結晶の表面構造とその発生メカニズムについて紹介し、さらに分子性結晶においては表面構造が発現しないとされる原因や、関連する実験結果について述べる。後半では、分子性結晶の中でも、導電性を示す物質に多く見られる低次元電子系の物性に関して、これまでの研究の流れについて簡単な説明を行う。さらに前半の表面構造の発現に関連して、表面におけるこれらの物性についてこれまでの実験結果などの検討を行い、最後に本研究の目的を述べる。

2-1 表面構造の発現

物質は、原子や分子の集合体である。そして、これらはある一定の条件下で凝集し固体を作る。固体とは、原子や分子の各要素がある結合力によって結びつくことで、お互いの位置的关系を固定した状態を意味している。この位置的关系には、必ずお互いの距離や向きなどについてある決まった最適な関係が存在する。そのため、固体の構造を原子や分子レベルで調べると、規則的に各要素が配列している状況がしばしば実現している。このような固体は結晶と呼ばれ、本質的な物理学の対象として盛んに研究されてきた。結晶は、物質の性質を原子や分子のレベルで突き詰めていく上で、最も理想的な状況を与えるからである。そして、その理想的な状態に、より現実的な性質を与えるには、結晶の連続的な構造が途切れる部分として表面の存在を考える必要がある。本来は、実際に見たり触ったりすることができるという意味で、表面は重要な研究対象であったはずである。しかし、表面の本質的な性質を原子や分子レベルで解明するには、結晶内部(バルク)の性質を調べるのとまた違った様々な困難があったため、研究対象として現実的になったのは最近のことである。そして、これまで表面について様々な研究が行われた結果分かったことは、表面にはバルクとは全く違った独自の性質を持っているということである。その中で、表面とバルクの“構造”の違いは、最も特徴的なものの一つである。現在では、表面の原子や分子の配列は、ほとんどの場合バルクとは全く違った様相を示すことが知られている。バルクの構造と区別する意味で、以後これらの構造をまとめて“表面構造”と呼ぶことにする。

これまで、表面構造には非常に複雑なものからごく簡単なものまで様々な種類のものが観察されており、またその原因も多種多様であるが、大別して表面再構成や表面緩和の二通りの呼び方がある。これは、表面で構造変化による安定化が起きた結果、バルクとどの様な違いが生じているかを、現象的に見た分類である。表面再構成は、表面で実際に結合が切れたりつながったりする劇的な変化によって、表面の周期性をも変える様な現象を指す。一方表面緩和は、バルクと同様の配位や結合を保ちながら、結合の距離や方向を微妙に変化させ、表面で新たに最適な状態を形成するとことを指している。このように現象の性質から大きく二種類に分類できるのと同様に、なぜ表面構造が表れるのかを、その原因から調べることもできる。結晶の表面で不安定な状態が生じる根本的な原因は、バルクから連続している結合が途切れていることである。つまり、その結合の種類によって、どの様な表面の安定化が起こるべきかを、ある程度予想することができる。そこで、一般的に知られている結合について、その性質と表面構造発現の関係を調べてみた。

2-2 結合と表面構造の関係

§ 共有結合

共有結合は、原子間で互いに共有電子対を作る非常に強い結合である。また、その他の特徴として、結合が異方性を持っており、結晶の充填率が比較的低いことがあげられる。このような結合を持つ結晶の表面では、ダングリングボンドと呼ばれる不対電子の存在が表面の安定化に大きな影響を与える。

共有結合性結晶の場合、構成元素の価電子は全て隣り合う原子と共有結合を形成し安定化している。しかし、表面では当然結合する相手がいない不安定な価電子、ダングリングボンドが生まれてしまう。表面では、必然的にこのようなエネルギー的に不安定な状況が生じるため、しばしば、このダングリングボンドの密度を減少させるために表面の構造が変化する。その代表的な例として、Siの(100)面と、(111)面の表面再構成を紹介する。

図2-1は、Si(100)のダイマー構造の形成を模式的に表したものである。Si(100)面の理想表面、つまり表面が結晶を切断したそのままの構造を保っている状態では、原子一つ当たり二つのダングリングボンドが存在している。しかし、実際は隣り合う原子が一つずつのダングリングボンドを提供しあって共有結合を作る二量体(ダイマー)化と呼ばれる現象が

起こる。共有結合には特定の結合角が存在するため、この性質に反するダイマー化には大きな歪みを導入する必要があるが、逆にダングリングボンドの密度は一気に半分まで減少することで電子系のエネルギー

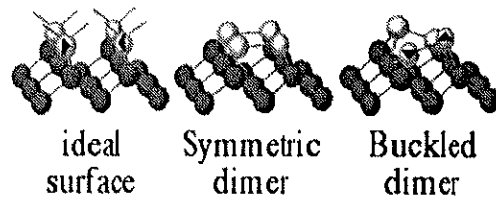


図2-1 Si(100)表面の再構成構造.ダイマーの形成とバックリングによる安定化.

が下がり、結果的に表面の安定化が実現している。そして、ダイマー化したSiは、対称な構造を崩すことでさらに安定化していることが知られている(図2-1 Buckled dimer)。これは、ダイマーの上側と下側で、それぞれ結合角の異なる混成軌道(それぞれ sp^3, sp^2)を持つことで、歪みがある程度緩和されるためである。また、混成様式の違いから、それぞれに残っているダングリングボンドの準位にも差が生じ、両準位間で電荷移動が起きていること等も知られている。

一方、図2-2はSi(111)面の7×7再配列構造の模式図である。(111)面でも、同じようにダングリングボンド密度を減少させるために、劇的な構造変化を起こす。この構造は、表面層だけではなく、第二、第三層まで含めた非常に大がかりな変化で、一ユニット当たり100個以上の原子が再構成に関与している。その結果、ダングリングボンドの密度は、理想表面の19/49に減少している。このように、非常に大規模な構造変化を起こしてまで、ダングリングボンド密度を減らそうとする理由は、共有結合が非常に強い結合であることに他ならない。強い結合であるために、完全な結合を作れない表面では逆に大きな不安定

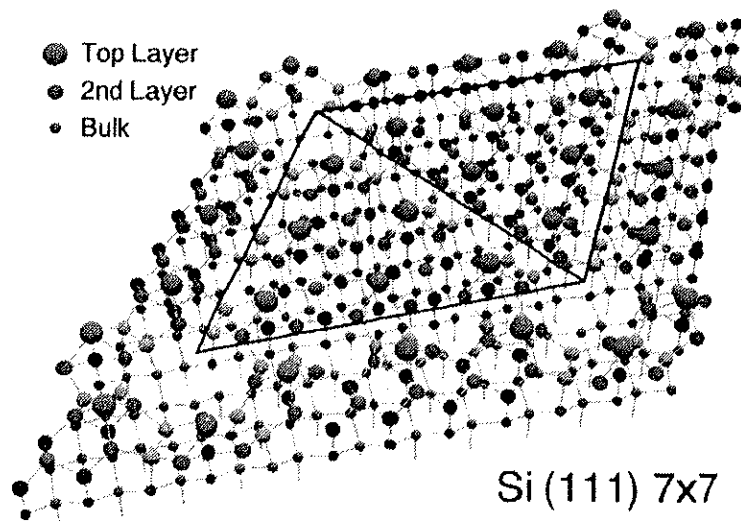


図2-2 Si(111)の7×7表面再構成構造のユニットセル鳥瞰図. 第三層のダイマー形成, 第二層への積層欠陥層の導入, 最表面層のアドアトムなどからなる.

性を引き起こしてしまう。このような場合では、たとえ多少の構造的な歪みを伴ったとしても、とにかくダングリングボンドの数を減らすために構造変化を起こす。新しい結合を作れば、その結果として再び電子系は大きく安定化して、エネルギー収支も折り合いが付くためである。

§ イオン結合

イオン結合は、異符号の電荷を持つ原子や分子間に働く静電相互作用による結合である。その力は、各イオンの電気的な性質の違いにもよるが、基本的に共有結合程強くはない。また、結合の方向性も存在しない。しかし、イオン結晶の中には、要素間の結合を静電相互作用だけに頼っていないものが多々ある。化合物半導体のように、共有結合とイオン結合の両方の性質を持つ結晶がその例である。これらの結晶の結合は、イオン結合だけの場合よりは強くなっている場合もある。このような、結合のイオン性を持つ結晶の表面再構成については、表面ランプリング、周期的欠陥構造などが知られている。

イオン結晶の表面には、(110)面などのように正負のイオンが等量存在する面と、(100)面や(111)面のようなどちらか一方のイオンだけが存在する面があり、両者では表面の性質が全く異なってくる。通常は前者の中性表面が安定で存在しやすい。この中性表面で起こる再構成が、表面ランプリングである。図2-3に、その現象を説明するモデルを示す。イオン結晶の中性表面では、理想的には各イオンが一直線に並んだ構造をとるはずである。しかし、図に示すように一般的なアニオンとカチオンでは、イオン殻の半径に大きな違いがある。そのため、表面の電荷分布をより平坦化することに伴って、カチオンは上向きの力を、アニオンには下向きの力が働く。また、イオンが感じるポテンシャルの対称性が結晶表面で崩れていることも、この傾向を強める方向に大きく影響する。その結果、各イオンは図に示すように、ジグザグの構造を示すことが知られている。

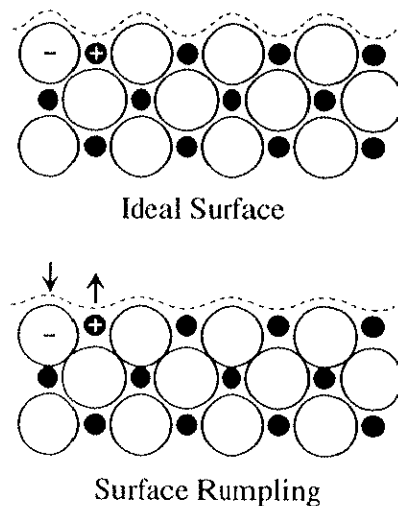


図2-3 イオン結晶の中性表面で見られるランプリング構造の模式図。結果的に表面電荷分布の平坦化が起こる。

一方、どちらか一方のイオンだけが存在する表面では、また違った表面構造が現れ

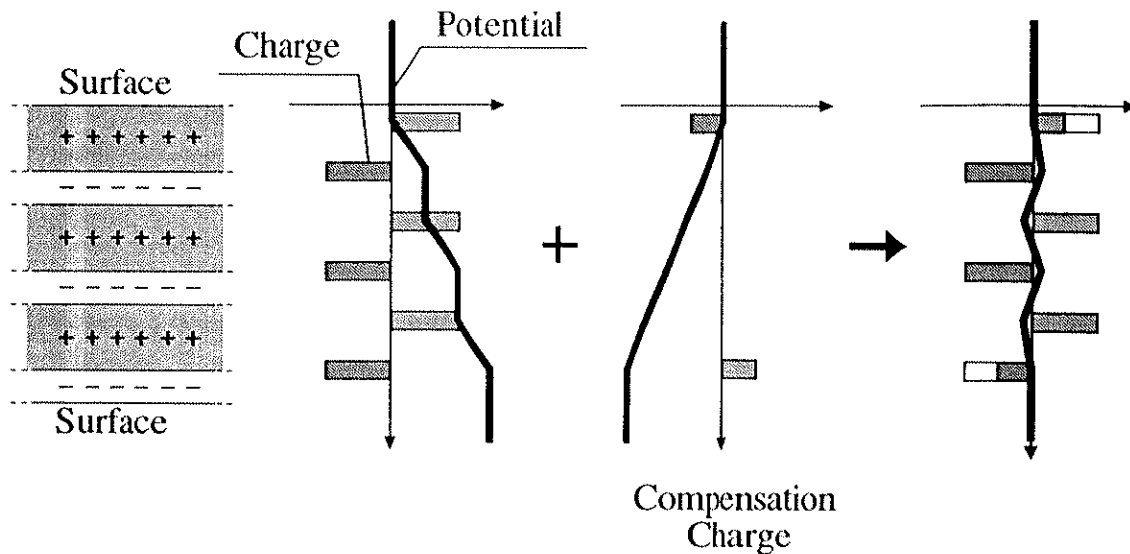


図2-4 イオン結晶の極性表面に生じる電荷補償。イオンの並びが作る結晶全体の静電ポテンシャルに関連して、表面に補償電荷を導入する必然性が生まれる。その結果、表面では周期的に欠陥を導入するような表面構造が現れることが多い。

る。それは、周期的欠陥構造と呼ばれる表面構造である。図2-4は、その発生原理を模式的に表したものである[1,2]。どちらか一方のイオンだけで終端されている表面は、ある一定の極性を持つという意味で極性表面と呼ばれる。純粋なイオン結晶の場合は、このような表面は現れにくい。結晶構造などに特徴がある場合など、ある種の結晶はこのような極性表面が現れている。

極性表面に特有の表面不安定化のメカニズムを考えるためには、表面に垂直方向の電荷の分布を考える必要がある。さらに、この電荷分布によって作り出される静電ポテンシャルを単純に計算すると、表面層の電荷がバルクと同じ理想的な量だけ存在した場合、結晶内部には不自然な傾きを持ったポテンシャルが生まれる。そして、結果的に結晶の表裏でポテンシャルの差が生まれてしまう。そのため、表面に補償電荷と呼ばれる特別な電荷を新たに導入することで、この傾きをキャンセルするための別のポテンシャルを作り出す必要が、極性表面には付随している。この補償電荷は、表面層の電荷とは逆の極性を持つので、結果的に表面の電荷が減少しなければならない。そこで、一定量のイオンが脱離することでその条件を満たそうとするのが、周期的欠陥構造が現れる原因である。この場合の構造安定化は、結晶表面だけの微視的な最適化ではなく、結晶全体の静電ポテンシャルを安定化するために起こる点で非常に特殊である。この現象は、特に化合物半導体の(100)面のダイマー脱離や、(111)面のトライマー形成などとして実際に観察されている。

§ 金属結合

金属結合は、自由電子と呼ばれる結晶中を自由に動きまわる電子と、イオン殻との相互作用によるものである。その強さは、イオン結合に比べてもかなり小さい。また、結合の方向性が全く存在しないのが特徴である。

金属結晶表面の構造安定化は、面間隔が微妙に変化するだけのものもあれば、充填率の高い構造を作るため対称性までも変化させる大規模なものまで非常に多様である。基本的には、ほぼ表面一層だけの中で、理想的な原子間距離や、充填率を実現するために構造変化を起こす性質がある。これは、結合の方向性がないために実現するものである。

§ ファンデルワールス結合

ファンデルワールス結合は、ファンデルワールス-ロンドン相互作用と呼ばれる、原子や分子内に誘起された双極子モーメント間の相互作用によるものである。従って、既述のいわゆる化学結合と呼ばれるものと違って、要素間の電荷密度の重なりを必要としない。また、その強さも他の結合に比べて非常に小さい。この結合を有する結晶としては、希ガス結晶や、種々の分子性結晶があげられるが、これらの結晶の表面では、一般的に構造安定化と呼べる現象は観察されない。これは、結合が非常に弱いために、結合の連続が途切れることによる不安定化や、表面における更なる安定化が起きる必然性がほとんど生じないためである。従って、ファンデルワールス結晶の表面で起こり得る構造変化は、分子性結晶などに置ける分子構造の緩和によるものなどに限られる。

ここに述べたように、結晶の要素間の相互作用、いわゆる結合は、表面構造の形成に大きく影響する。そのメカニズムは多種多様であるが、一般的な傾向として、結合が強い程、逆に表面での不安定性を誘起し、表面安定化の必然性を高める性質がある。これは、ここにあげていない結晶についても当てはまる、表面構造発現の指標となる要因である。

2-3 分子性結晶の表面構造

結晶における要素間の結合が、表面構造の発現に与える影響を調べた上で、改めて結晶の種類と、観察される表面構造の関係を考えてみると、次のようなことが言える。それは、表面構造は原子を構成要素とした結晶、一般に無機結晶と呼ばれている物質で観察されやすいということである。これは、無機結晶を構成する元素は、いわゆる化学結合と呼ばれる比較的強い結合が存在するためである。実際、これまで行われてきた表面構造の研究は、無機結晶を対象としたものがほとんどである。逆に、弱い結合しか持たない結晶、例えば有機、無機を問わず分子で構成される結晶等は、当然分子間に化学結合は存在せず、表面構造が表れる必然性も低いと考えられてきた。そのため、分子性結晶の表面について、表面構造の発現を意識した本質的な研究が行われた例は少ない。

しかし、近年では、より複雑な性質を持つ分子性結晶の研究が重要性を増すと共に、特に走査型トンネル顕微鏡(STM)のような表面構造解析の強力な手段が開発されたことも手伝って、幾つか分子性結晶の表面構造の観察が行われている。そこで、先ず簡単にSTMについての説明を行ったあと、これらの結果について述べる。

§ 走査型トンネル顕微鏡(STM)

走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy, STM)は1982年、Binnig, Rohrerらによって、初めて物質表面を原子オーダーで直接観察できる手段として発表された[3]。それまで、原子オーダーの構造を直接解析するためには、電界放射顕微鏡などのようにサンプルの形状に特殊な条件が必要であったり、また間接的な方法として電子やX線を用いて得た逆格子空間の像の複雑な解析を行う必要であった。しかし、STMは伝導体であれば直接その表面構造を原子レベルで決定することができる。その優位性によって、これまで不明だった様々な物質の表面構造が明らかにされた。

有機伝導体も例外ではなく、早い時期から観察が試みられた[4]。しかし、有機伝導体は分子によって構成されるため、分子同志が複雑に配置した結晶構造を示すのが一般的である。従って、当初から観察された有機伝導体のSTM像をどのように解釈するかが大きな問題であった。STMでは、観察される像が表面のどの軌道を反映したのかを直接決定することができず、この問題は有機伝導体に限らずSTMを用いた研究すべてに当てはまる。そこで、TerhoffらはSTM像は何を表しているものなのかについて、理論的な説

明を試みている[5]。それによると、STM像は次式で表されるような特定のエネルギー準位における表面電荷密度の分布を三次元的に表したものに等価であると提案している。

$$\rho(\vec{r}_0, E_F) \equiv \sum_{\mu, \nu} \left| \psi_{\nu}(\vec{r}_0) \right|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad \text{式 2-1}$$

ここで、 ψ_{ν} は表面の波動関数、 \vec{r}_0 は探針の位置である。右辺は表面の局所状態密度 (Local Density of States : LDOS) と呼ばれるもので、トンネル電流の大きさが、表面波動関数の広がり、表面準位と探針のフェルミ準位のエネルギー差のデルタ関数に比例することから導いている。

§ TTF-TCNQ の STM 観察

Sleator らは、TTF-TCNQ 表面の STM 観察を試み、この理論をもとに行った計算結果との比較を試みている[4]。それまで、有機分子を STM で観察しようという試みは、高分子伝導体や、たんぱく質、DNA などで行われていた。しかし、単体の有機分子は、グラファイトなどの導電性の基盤に付着させて観察することが必要である。この場合、分子がランダムに配列するのが一般的であるために、個々の分子の解釈が非常に困難になるという問題が生じていた。それに比べ、TTF-TCNQ のような有機伝導体は、結晶化しているため個々の分子を識別しやすいという利点がある。また、大気中でも比較的安定であるので、STM に適した扱いやすい材料であると言える。図2-5に STM 像、及びその理論

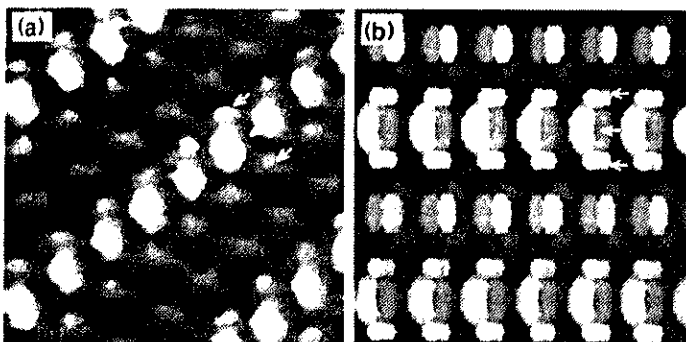


FIG. 2. (a) A $25 \times 25 \text{-}\text{\AA}^2$ scan with a total height range of 9 \AA . Lighter regions are higher. Arrows indicate a row of triplets of balls assigned to individual TCNQ molecules. (b) A $25 \times 25 \text{-}\text{\AA}^2$ simulated image. Arrows indicate a row of TCNQ molecules along the b direction.

図2-5 (a) TTF-TCNQ の STM 像 (Tip bias -10 mV , トンネル電流 1.0 nA). (b) フェルミ準位における局所状態密度の分布 ($\rho(r_0, E_F) \sim 1.3 \times 10^{-3} \text{ au}^{-3}$ の等電子密度面を表す。これは炭素の p_z 軌道の原子核から z 方向に約 2 \AA の距離における電子密度に等しい)。

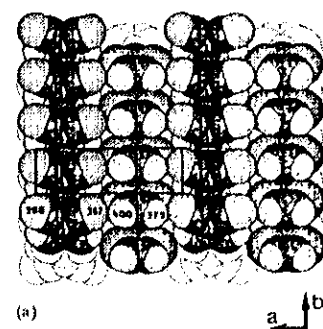


図2-6 TTF-TCNQ の表面構造の模式図。右から TCNQ, TTF の順になっている。

計算の結果を、また、図2-6には TTF-TCNQ の表面構造の模式図を示す。

(a)図は、室温大気中で観察された TTF-TCNQ の a - b 面である。また、(b)は、表面フェルミ準位での電荷分布を表したものである。Tight-Binding 近似によれば、STM でのトンネル電流に寄与する TTF-TCNQ の分子軌道は、TTF の HOMO 軌道と、TCNQ の LUMO 軌道の線形結合で表すことができるので、それぞれの分布を組み合わせると等電子密度面を二次元的に表している。これらの図中で、矢印で示した部分が TCNQ 末端の二つの N と、 $C=C$ の $p\pi$ 軌道に起因する LUMO 軌道に対応すると主張している。また、STM 像において、輝点の列方向の軸に対して対称性が損なわれているのは、探針の形状を反映しているためであると示唆している。しかし、この実験においては表面構造と呼べるような特異な構造は見られず、ほぼバルクと同じ分子配列が観察されている。

§ BEDT-TTF の STM 観察

また、BEDT-TTF 系有機伝導体についても、多くの STM 観察が行われ、表面における分子配列の解析に関連して、分子像の理論的な解釈が試みられている。

先ず、Yoshimura らは、BEDT-TTF の六員環の S の軌道に起因する HOMO の配置が STM 像をよく説明するという提案をしている[6,7](図2-7)。しかし、Sleator らのような、実際の表面における電荷密度は算出されておらず、観察された構造の具体的な説明は

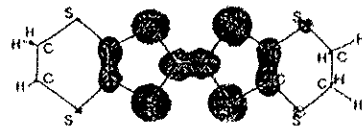


FIG. 3. HOMO structure of BEDT-TTF molecule at $|\phi|^2=0.081 \text{ bohr}^{-2}$ calculated by the *ab initio* method. The shape of the hexagonal ring on the right-hand side is more distorted than on the left-hand side.

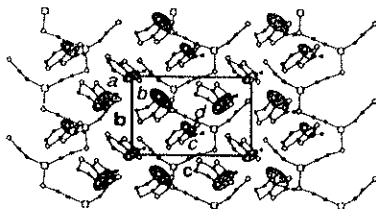


FIG. 5. Molecular arrangement of the crystal projected on the crystal b - c plane (\square : Cu; \circ : S; \bullet : C; \circ : N).

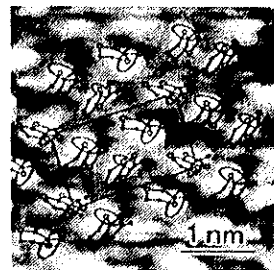


FIG. 6. STM image of the crystal b - c plane superimposed on the molecular structure drawn in Fig. 5 ($V_t = -20.8 \text{ mV}$, $3.7 \text{ nm} \times 3.7 \text{ nm}$).

図2-7 Fig. 3 *ab initio* 法によるBEDT-TTF の HOMO. Fig. 5 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の b - c 面の表面分子配列と HOMO. Fig. 6 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の b - c 面の STM 像.

されていない。また、分子配列はバルクと同様の構造を示すと報告している。

一方、Magonovらは、実際に表面フェルミ準位の電荷密度を算出することによって、 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TIHg}(\text{SCN})_4$ [8]、 α - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{IBr}_2$ [9]、 α - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ [9]、 β - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ [10] などについて得られた STM 観察の結果を説明する試みを行っている。その中で、 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TIHg}(\text{SCN})_4$ (図2-8) について、STM 像の理論的解釈を試みている。

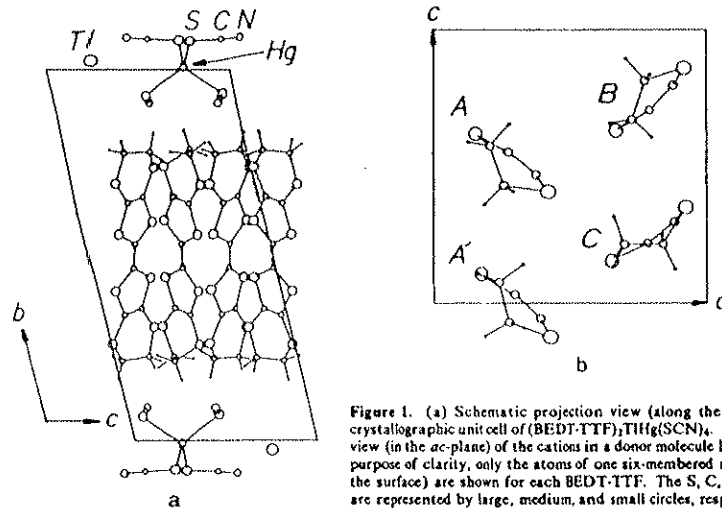


Figure 1. (a) Schematic projection view (along the a -axis) of a crystallographic unit cell of $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TIHg}(\text{SCN})_4$. (b) Projection view (in the ac -plane) of the cations in a donor molecule layer. For the purpose of clarity, only the atoms of one six-membered ring (closer to the surface) are shown for each BEDT-TTF. The S, C, and H atoms are represented by large, medium, and small circles, respectively.

図2-8 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TIHg}(\text{SCN})_4$ の結晶構造の模式図。ユニットには四つの分子を含む。

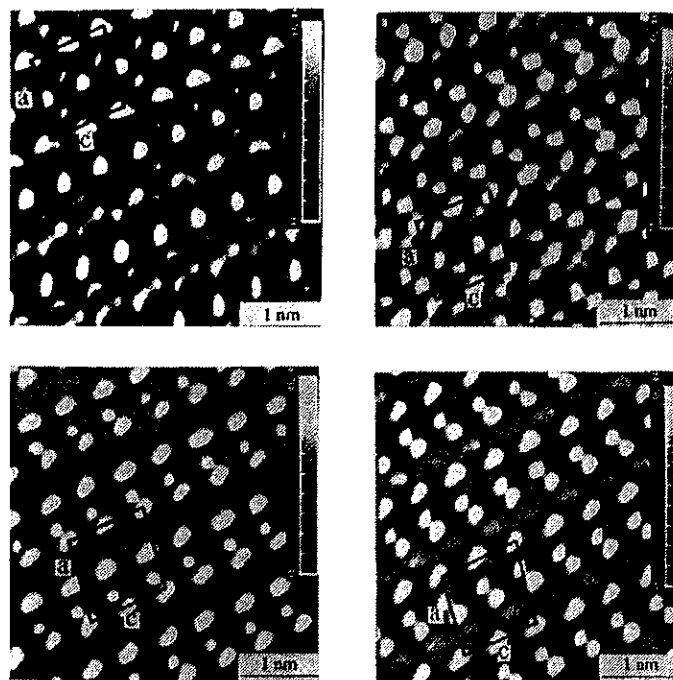


図2-9 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TIHg}(\text{SCN})_4$ の STM 像。(a), (b) 電流一定モード $I_t = 2 \text{ nA}$, $V_{\text{bias}} = 15 \text{ mV}$. (c) 電流一定モード $I_t = 3 \text{ nA}$, $V_{\text{bias}} = -15 \text{ mV}$. (d) 電流一定モード $I_t = 2 \text{ nA}$, $V_{\text{bias}} = -15 \text{ mV}$.

図2-9に STM 像の例を示す。

それぞれの STM 像のユニットセルは、ほぼ四つの明るい輝点と、幾つかの小さな輝点で構成されている。しかし、印加電圧/トンネル電流で定義されるトンネリングギャップ(探針と試料表面の距離に対応する)や、バイアスの極性などによって、観察される像が変化することを示している。そして、これらの構造を説明するために、表面の局所電荷密度 $\rho(r_0, E_F)$ を算出している。まず、分子の軌道を、C と S の s, p 軌道を用いた拡張ヒュッケル法により求め、フェルミ準位から 0.1 eV 以内のエネルギーを持つ電荷の空間分布を算出する。そして、最も探針に近い原子から 0.5 Å の距離の電荷密度をプロットしている[9]。また、探針の形状は考慮せず、これを点で表現している。図2-10にその結果を示す。

(a), (b) は、それぞれ BEDT-TTF 分子、また BEDT-TTF の末端のエチレン基を除いて水素で終端させたモデル分子、がそれぞれ表面に存在した場合の $\rho(r_0, E_F)$ プロットである。ここで、(a)の通常表面について行った計算の結果、表面電荷密度は BEDT-TTF 末端のエチレン基(-CH₂-CH₂-)、特に表面に最も突出している水素の部分に高い電子密度を示し、これは観察された STM 像でのスポットの位置によく一致すると説明している。しかし彼らは、エチレン基を構成する C-H や S-C 間の σ, σ^* 軌道の HOMO への寄与は、あまり強くないと予想されることを指摘している。そこで、計算で得られた電荷密度が分子のどこの軌道に起因するかをより明らかにするため図中に示したような、BEDT-TTF のエチレン基を除いて水素で終端したモデル物質が同じように配列した表面を考え、同様の計算を行った。その結果が(b)である。ここでは、(a)で見られた電荷密度のほとんどが消失しており、これらが明らかにエチ

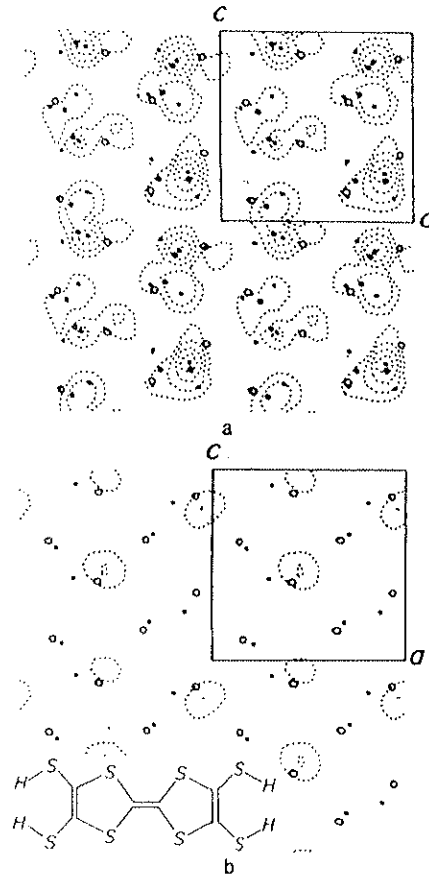


Figure 7. Two-dimensional contour representation of the $\ln[\rho(r_0, E_F)]$ plots calculated for (a) the cation layer of $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TlHg}(\text{SCN})_4$ and (b) the cation layer of $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TlHg}(\text{SCN})_4$ after replacing BEDT-TTF with the hypothetical donor molecule 3. The plot area consists of four unit cells, and a unit cell is indicated by a rectangle. The hydrogen, carbon, and sulfur atoms of the dithioethylene group are represented by the small, medium, and large circles, respectively. The contour values used for the $\rho(r_0, E_F)$ plot are 350, 135, 50, 18, and 6.7×10^{-4} electrons/ au^3 in (a) and 18 and 6.7×10^{-4} electrons/ au^3 in (b).

図2-10 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TlHg}(\text{SCN})_4$ についての $\rho(r_0, E_F)$ プロット。(a)は通常表面の BEDT-TTF の表面。(b)は図中に示したモデル物質で構成される表面である。

レン基に起因する状態であると主張している。

これらの結果から、BEDT-TTFのSTMで観測される状態は、明らかにエチレン基に起因したものであると主張し、Yoshimuraらの説に対して否定的な立場を取っている。これら二つの提案をまとめると、Magonovらの提案は、フェルミ準位での電荷密度は少ないが、より表面に近いエチレン基がSTM像を支配するというものであり、一方、Yoshimuraらは、表面から遠い位置に在るが、フェルミ準位により大きい電荷密度を持つSのHOMOが観測されると主張しており、これらの意見は、まったく相反するものであることがわかる。しかし、どちらの主張がより妥当であるのかについては、断定することは難しく、実際は両方の要因が混在していると考えるのが妥当である。

§ 有機伝導体表面構造の異常

このように、BEDT-TTF化合物のSTM観察においても、得られた像を理論的な解釈を進めた結果、いずれもほぼバルク構造に近い分子配列が観察されるという報告がなされている。しかし、このBEDT-TTF化合物をはじめとする有機分子性結晶でも、理論的に導くには困難であると思われるような、表面特有の構造を示すという報告が多く存在する。

図2-11は、 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TIHg}(\text{SCN})_4$ 表面で観察されたSTM像である[8]。図中に示されてあるユニットには、 c 軸方向に配列した分子列が二列存在している。結晶構造からは、これらの分子列は同等の高さを持って観察されると予想されるが、STMで観察される限り、明らかに隣り合う分子列間に輝度の偏りがみられる。つまり、STMの原理から、これらの列間には構造的、電子状態的な差異のどちらか、もしくは両方が存在していることを示していると考えられる。しかし、その原

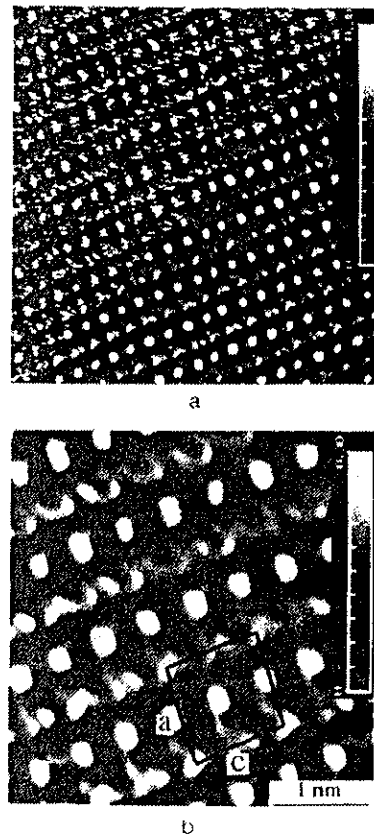


Figure 4. (a) STM current image obtained for the ac -plane surface of $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TIHg}(\text{SCN})_4$ at $I_{\text{tun}} = 2 \text{ nA}$ and $V_{\text{bias}} = 30 \text{ mV}$. Half of the image is shown after FFT filtration. (b) Zoomed part of the filtered image of (a). The vertical gray-scale bar indicates the image variations proportional to $\ln(I)$ in the direction perpendicular to the examined surface.

図2-11 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TIHg}(\text{SCN})_4$ 表面で観察された分子列の明暗を含むSTM像。

因については、BEDT-TTF分子末端のエチレン基の変位などによって説明が試みている例もあるが、未だ明らかでないと言ってよい。また、このような現象は、他のBEDT-TTF系の有機伝導体でも観察されている(図2-12[11], 2-13[12], 2-14[13])ことから、この現象は本質的な要因によって引き起こされている可能性が示唆される。

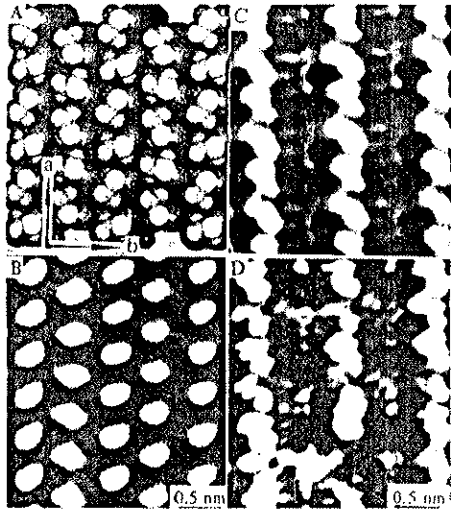


Fig. 5. a) The molecular arrangement (cup model) of BEDT-TTF cations in the *ab* plane of κ -(BEDT-TTF)₁, b) AFM image, recorded on the same plane, c, d) Two zoomed parts of the STM image, Figure 4f. The perfect part of the STM image (d) is shown after filtering.

図2-12 β -(BEDT-TTF)₂I₃ 表面の場合。(a)は構造模式図。(b)はAFM像。(c),(d)がSTM像である。STMでは明らかに分子列が一行置きに暗く観察されている。AFMで一様に観察されている原因はコンタクトモードAFMにみられる分解能の問題がある。



FIG. 1. STM image of the $7.0 \times 7.0\text{-nm}^2$ area ($V_{tip} = 50\text{ mV}$, $i_{tunnel} = 1\text{ nA}$, from Ref. 14) superimposed with the projection of the molecular structure of the anions indicating the positions and heights of the terminal sulfur atoms of the Cu(NCS)₂ anions parallel to the *bc* plane (approximate heights of the S atoms with respect to the *bc* plane are as follows: A, +0.2 Å; B, +0.1 Å; C, -0.1 Å; D, -0.2 Å).

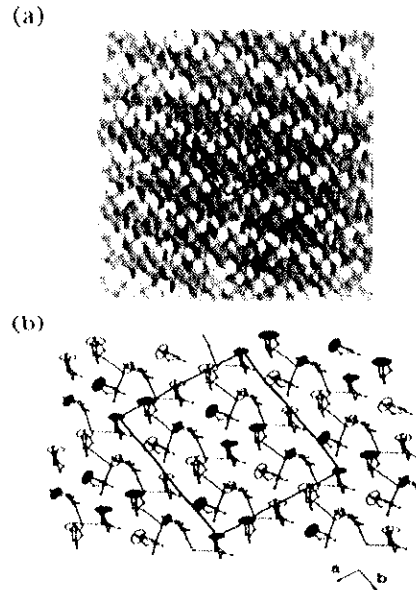


FIG. 6. (a) STM image of α -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ crystal with periodic modulation in charge density ($V_{tip} = 23\text{ mV}$, $I_{tip} = 2.7\text{ nA}$, $9 \times 9\text{ nm}^2$). (b) Molecular arrangement of α -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂. A 2×2 unit cell with modulated charge density on the BEDT-TTF molecules is indicated by hatched and open ellipses.

図2-13 (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ 結晶中の α 相で観察された格子周期異常。

図2-14 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の絶縁層で観察された分子列間の明暗。伝導層のみならず、絶縁層においても同様のコントラストが観察されている。

2-4 有機伝導体の起源

プラスチックなどのように、有機材料は絶縁性を持った物質であるという認識があるが、これは一概に誤っているとはいえない。一般に有機材料は、安定に存在できる有機分子の集合体である。通常、有機分子の結合性軌道と反結合性軌道の間には、5~10 eV 程度のエネルギーギャップが開いている。安定に存在できる有機分子の場合の多くは、電子が全ての結合性軌道を満たした、典型的な絶縁体のバンド構造を示すことになる。従って、その集合体も絶縁体になる。

しかし、Siなどの半導体のように絶縁体に近い性質を持った物質でも、キャリアを提供するような不純物を添加(ドーピング)することで伝導性の制御が可能であることがよく知られている。実際、ポリアセチレンなどのある種の有機化合物も、本来は絶縁性を持った物質であるが、ドーピングによって伝導性を発現させることが可能である。そしてもう一つ、現実に伝導材料として用いるために必要な条件がある。それは、伝導を担う電子が有機分子間を自由に移動できなくては、分子が集合体になったときに伝導性を発揮できないという点である。有機分子が結晶のような固体を作っても、分子間には化学結合のような直接的なつながりが存在しないために、通常は電子が局在化してしまう。しかし、この点も分子の構造などを操作することで解決することができる。

例えば、古くからよい伝導体として広く使用されているグラファイトは炭素原子が sp^2 混成軌道によって結合し、それがシート状に広がり、これが層状に積み重なった構造をしている(図2-17)。また、各炭素原子には $p\pi$ 軌道が存在している。この π 軌道は、原子間に局在する σ 軌道とは異なり、隣接する原子の軌道との相互作用を持っているため、全体としてシートに平行に二次元的な広がりのある分布を形成する。グラファイトが良い伝導性を示すのは、この π 軌道のネットワークによってキャリアの移動が起こっているためであるといえる。

有機伝導体でも、このような π 共役系軌道のネットワークを利用することで、伝導

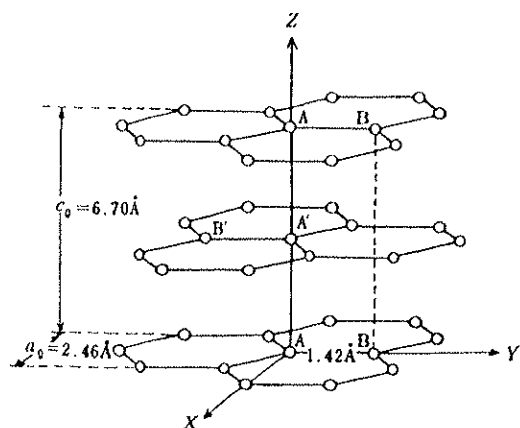


図 3.16 黒鉛の結晶構造。炭素原子は○印の位置に存在し、その大きさは半径が約0.7Åの球である

図2-17 グラファイトの層構造の模式図。

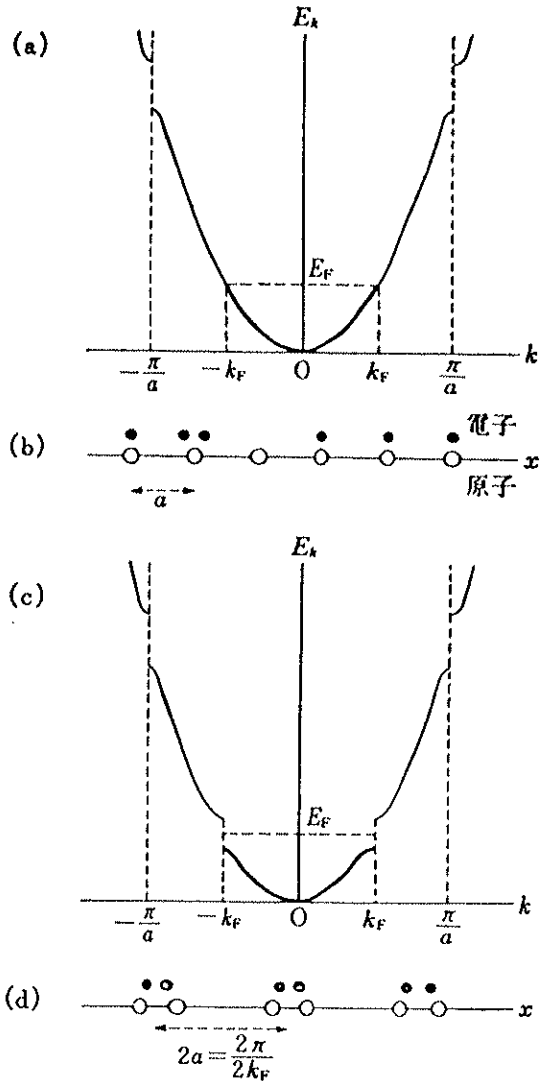
性を生み出すことができる。そして具体的には、大きくわけて二通りの方法が存在する。一つは、ポリアセチレンの様な π 共役系を持った高分子を作ること、分子自体の広がりを利用して軌道の広がりを形成する方法である。もう一方は、有機分子を結晶化し、分子の間で π 軌道の重なり(オーバーラップ)を作ることによって、伝導に関与する軌道の広がりを形成する。現在、実用化されているのは前者の方法で、実際に金属に近い伝導性を持つ有機物が作られている。そして、後者は実用化よりも、その物理的な性質の面白さから盛んに研究されている物質群であり、本研究でとりあげる有機伝導体のこの種類に属する。その特徴とは、伝導の異方性が非常に強いという点である。つまり、伝導バンドが分子間の軌道の重なりによって作られているために、実際の軌道の重なりが分子のある方向にしかできていなかったとすれば、電子もその方向にしか動くことができなくなってしまう。そして、実際の結晶のそのようになっている場合が非常に多い。このような性質から、これらの有機結晶は、低次元伝導体と呼ばれることもある。

2-5 低次元電子系の性質

通常の伝導体では、物質中である限り、電子はいろいろな方向に動くことができる。従って、電子の動ける範囲は、三次元的に広がっているということになる。しかし、例えば媒体が二次元的なシート状に広がっている場合や、また原子レベルで線状の形状をしていた場合、当然電子の動ける範囲は、二次元的、一次元的になる。このように、電子の動ける範囲が制限されてくると、いわゆる一般的な三次元伝導体では見られない、特別な現象が起こる可能性が、理論的な考察によって古くから指摘されていた。そして1970年代に入って、実際にそのような低次元電子系を擬似的に実現している物質が開発され、その後、盛んに研究されるようになった。擬似的と表現したのは、これらの物質では低次元伝導性が実現しているものの、実際には三次元的な大きさを持ち、伝導軸(面)方向以外への電子の移動もゼロではないためである。しかし、現実的には、結晶中のある方向への平均自由行程が格子間距離よりも十分大きく、一方、それ以外の方向については逆に小さい条件を満たしていれば、厳密な低次元伝導体と変わらない性質を持つことが知られている。そして、現在でも低次元電子の振舞いについては、分子性伝導体や半導体超構造等の様々な分野で多くの研究がなされている。

§ パイエルス転移

低次元電子系で見られる特徴的な現象の一つに、パイエルス不安定性に関連した絶縁体相転移があげられる。これは、低次元の伝導バンドは、必然的に平面的で単純なフェルミ面の構造を持つことが多くなるために、ある周期のフォノンに対して極端に影響されやすくなってしまふことに起因する。これをパイエルス不安定性と呼ぶ。その結果、ある一定温度以上では、金属的にふるまっていた電子が、低温では電荷密度波 (Charge density wave: CDW) やスピン密度波 (Spin density wave: SDW) のような状態を誘起して絶縁体に相転移してしまう現象がしばしば観察される。図2-18は、一次元のバンド図を用いて CDW のメカニズムを模式的に表したものである。一次元金属のモデルを考えると、エネルギーの分散は波数 k の二乗に比例し、伝導電子は格子中に一様に分布した (b) のような状態を示す。CDW とは、一様に分布していたキャリアと格子がフェルミ波数の 2 倍、 $2k_F$ の周期で局在化し、電荷密度のうねり (波) ができる現象である。CDW の発生によって現れた各ピークには、(d) のようにスピンを考慮した二つのキャリアが占める。また、局在したキャリアの電荷に引きつけられることによって、格子が同じ周期で歪んでしまう。このように新たな周期が結晶中に生まれた場合、当然その周期に相当する波数の位置にエネルギーギャップが生じる。その結果、フェルミエネルギーの位置にギャップが生じ絶縁化する。このとき、格子歪みを生じることには当然エネルギー的には損であるが、ギャップを生じることによる電子系の安定



1-5 図 一次元電子系のパイエルス転移
 (a) 金属状態のバンド・モデル
 (b) 局在電子モデル
 (c) パイエルス転移を生じた絶縁体状態のバンド・モデル
 (d) 局在電子モデル

図2-18 一次元モデルを用いた電荷密度波発生概念図。

化がそれを補う。この電子系の利得が、相全体を安定化する要因になっている。

また、スピン密度波も同様のメカニズムによって起こる類似の現象である。ただし、スピン密度波の場合電子の分布

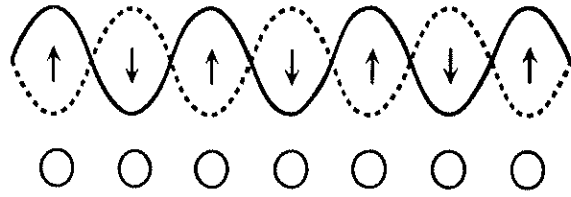


図2-19 スピン電荷密度波の概念図.

は、図2-19に示すように、up, downのスピンが独立して周期構造を作る。この違いは、一つのサイト(分子性伝導体の場合は分子)に、二つのキャリアが存在した場合のクーロン反発の強さによってきます。このオンサイトクーロンと呼ばれるエネルギーが小さい場合には電荷密度波が、大きい場合はスピン密度波が観察される。

そして、このような現象が実際にどのようなメカニズムで発生するかについては、フォノンが大きな役割を果たしていることが知られている。結晶中には、様々な波数のフォノンが存在しており、フェルミ面近傍の電子は、このようなフォノンの一つに散乱されることがある。すると、電子の空間分布には、その波数に対応した新たな成分が生まれることになる。また、電子がある周期的な分布を示した場合、今度は逆にその周期のフォノンが影響を受けて、振動数の減少等が起こる。このように、電子とフォノンが互いに作用しあうことで、結果的にある特定の周期で電子は局在化し、また同じ周期のフォノンは振動数をゼロにする、つまり構造が固定することで安定な状態を作る。従って、金属-絶縁体相転移は臨界温度近傍で急激に起こる訳ではなく、金属状態にあるうちから、徐々にその兆候が現れてくる。また、転移温度以下でも、徐々に密度波の振幅や、エネルギーギャップが増大して行くことが知られている。次に、このような現象がなぜ低次元系に限って起こるのかを簡単に説明する。

結晶中にある周期 Q のポテンシャルを考える。このようなポテンシャルが存在したとき、当然電子はそのポテンシャルに影響されて、存在確率のばらつきを生じる。これを、

$$V(r) = V_Q \exp(iQr) \quad \text{式2-2}$$

のような周期ポテンシャルによって、電子密度 $\rho(r)$ が摂動を受け、

$$\rho(r) = \rho_0 + \rho_Q \exp(iQr) \quad \text{式2-3}$$

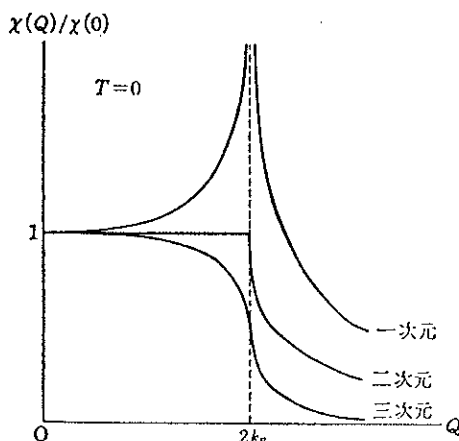
のように、波数 Q の成分が現れると考えると、そのフーリエ係数 ρ_Q は、 V_Q の一次関数であり、次のように表すことができる。

$$\rho_Q = -\chi(Q)V_Q \quad \text{式2-4}$$

$$\chi(Q) = \sum_Q \frac{f(E_k) - f(E_{k+Q})}{E_{k+Q} - E_k} \quad \text{式2-5}$$

ここで、 $f(E)$ はフェルミ分布関数、 $\chi(Q)$ は分極関数と呼ばれるものである。図2-20に各次元の場合について計算された $\chi(Q)$ のグラフを示す。一次元の場合 $\chi(Q)$ は $Q \rightarrow 2k_F$ について発散している。つまり、結晶中に $2k_F$ の波数のポテンシャルが存在すると、電子は同じ波数で局在化する傾向を示すことがわかる。一方、二次元、三次元の場合、分極関数は発散していない。このことから一次元系で電荷密度波ができやすいことがよく表されている。

しかし、実際の物質中では完全な一次元系が実現されることはまれで、少なからず三次元的な性質を持ち合わせる。従って、実際の系を考える場合、その効果も考慮に入れる必要がある。一次元分極関数が発散する条件は、言い換えれば、 $k \rightarrow k + 2k_F$ のとき $E_k \sim E_{k+2k_F}$ であるような状態が存在することと考えられるので、実際にはこの条件を満たすような Q が密度波に寄与する。図2-21に二次元系の具体的な例を示す。(a)のような円形のフェルミ面の場合、 Q だけ移動しても $E_k \sim E_{k+2k_F}$ を満たすのはフェルミ面同志が接する点でしかない。しかし、フェルミ面が(b)に示すような形を持っていた場合、図で示した Q によってフェルミ面を平行移動させることによって、かなり広い部分で上の条件を満たしている。これをフェルミ面がネスト(帰巢)すると言い、この部分に限れば、一次元分極関数をあてはめて考えることができる。つまり、電荷密度波が発生するかどうかはフェルミ面がネスティングに適しているかどうかによって強く依存する。



1-2 図 各次元における絶対零度での分極関数 $\chi(Q)$

図2-20 各次元における分極関数の変化。一次元においてのみ発散がみられる。

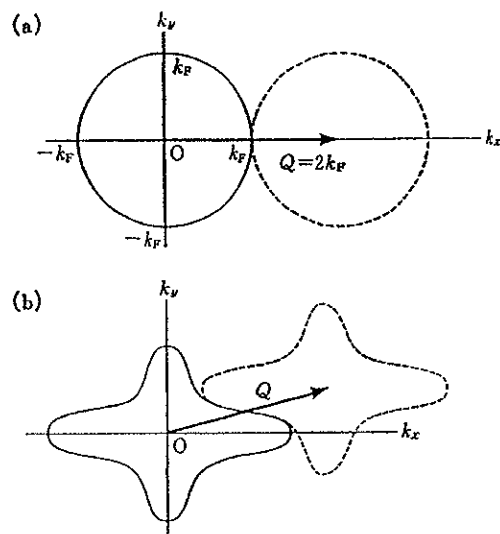


図2-21 フェルミ面のネスティングの概念図。

§ 超伝導

低次元伝導体の中には、低温で超伝導体に相転移するものがある。通常、低次元伝導体は、電子-格子間相互作用が大きく、またオンサイトのクーロン反発が小さいという、BCS理論で説明されるような超伝導に適した性質を持つことが多い。そこで、フェルミ面のネスティングによる、絶縁体相転移を何らかの方法で抑えることができれば、逆に超伝導体に相転移することが期待された。そして、実際に TMTSF や BEDT-TTF と呼ばれる分子を使った有機分子性結晶で、結晶構造等を意図的に操作することで、ネスティングしにくいフェルミ面を持つ結晶を合成し、超伝導性を確認している。現在では、BEDT-TTF系の有機超伝導体で 12 K 程度、 C_{60} 系の超伝導体では 40 K 近い転移温度が報告されている。

2-6 低次元有機伝導体

この節では、有機伝導体の中でも、これまで述べてきたような低次元性を持つ結晶について、実際に例を挙げて簡単に説明する。

§ TTF-TCNQ

有機伝導体の研究が、精力的に行われるようになったきっかけは、TTF-TCNQ (Tetrathiafulvalene - tetracyano quinodimethane) [14] と呼ばれる物質において、超伝導の前駆現象ではないかと考えられる結果が得られたという報告である [15]。図2-22にその結果を示す。ここで、TTF-TCNQ の伝導度は 80 K 辺りから発散的に増大し始め、約 58 K では室温の 500 倍、具体的には少なくとも $10^6 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ 程度の伝導度に相当することを示している (銅の室温での伝導度: 約 $6 \times 10^5 (\Omega \text{ cm})^{-1}$)。また、更に温度を下げると今度は急激に伝導度が低下し絶縁体に転移してしまう。この報告では、伝導度の増大は、超伝導の揺らぎに起因するもので、また、絶縁体に転

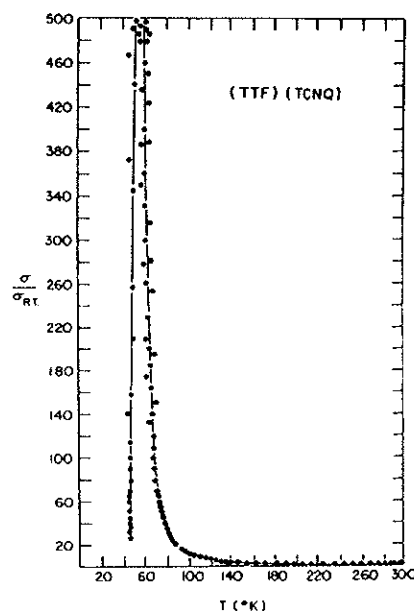


FIG. 1. Temperature dependence of the conductivity of (TTF)(TCNQ) single crystal.

図2-22 TTF-TCNQ における伝導度の異常な増大。

移した原因は低次元電子系特有のパイエルス転移によるものであると結論され、更に、この絶縁体転移を抑えることができれば、かなり高温での超伝導の実現が期待できると示唆された。当時、超伝導転移温度の記録は Nb_3Ge の 23.2 K であったことを考えると、TTF-TCNQ の $T_c \sim 50$ K という温度は非常に大きなインパクトを与えた。しかし、追試の結果、伝導度の発散的上昇は、異方性の強い物質における電気抵抗測定上の問題が指摘され[16]、超伝導の実現は成らなかった。

TTF-TCNQ は、TTF と TCNQ の 2 種類の分子で構成される結晶である。結晶中では、TTF から TCNQ に平均 0.59 個の電子が移動しているため、電子とホールの二種類のキャリアが存在する。このように、TTF 系の有機伝導体では、ドナー分子とアクセプター分子を組み合わせた電荷移動錯体を形成することで、両者もしくはどちらかにキャリアを生成するという方式が一般的である。図2-23に、TTF-TCNQ の結晶構造を示す[17]。平面的な形状を持つ TTF, TCNQ が、図中 b 軸方向に積み重なり、分子カラム構造と呼ばれる分子が柱状に配位する構造を形成している。この分子カラム方向に沿って π 軌道を介した擬一次元的な伝導を示す(図2-24[18])。

このような低次元電子系においては、三次元系では見られないような、伝導電子同志の相互作用を反映した物性が現れることが古くから予想されていた[19,20]。しかし、実際に低次元電子系を実現するよい物質が発見されなかったため、それほど注目されていなかった。ところが、TTF-

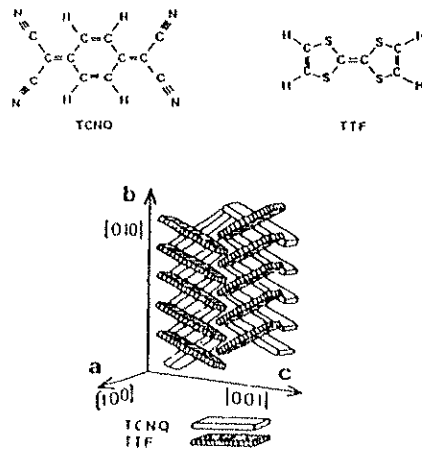


Fig. 1. (a) Top view of the planar TTF and TCNQ molecules. (b) Schematic crystal structure of TTF-TCNQ. Each small rectangular box corresponds to one planar molecule.

図2-23 TTF-TCNQ の結晶構造の模式図。

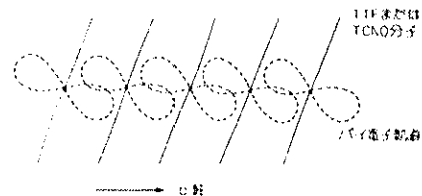


図 13 TTF-TCNQ の電子軌道の重なり

図2-24 有機伝導体の分子カラムにおける一次元伝導性の原因。

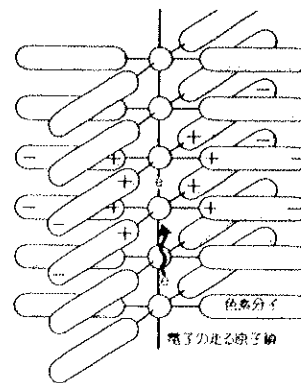


図 66 リトルの高温超伝導のモデル物質

図2-25 Little による高温超伝導のモデル物質. 銀のような伝導性の良い金属の一次元鎖を、電気分極の強い分子、例えば色素分子で取り巻くことにより超伝導を実現する。

TCNQの絶縁体転移の原因は、低次元電子系に特有の性質を反映したものであることが明らかとなり、低次元物質の研究がにわかに現実的になった。低次元電子系の基底状態には、TTF-TCNQのように電荷密度波(Charge density wave: CDW)や、スピン密度波(Spin density wave: SDW)を発生して絶縁体に転移するものの他に、クーパー対形成による超伝導状態への転移も起こり得ることが予想されている[21]。また、Little Model (図2-25)と呼ばれる、低次元伝導体における電気分極による超伝導誘起モデルによって1000 K以上の転移温度が期待できるという提案が成されている[22]。このように、有機伝導体の研究は超伝導と深い結び付きをもって行われてゆく。

従ってその後の注目は、まず如何にして絶縁体転移を抑えるかという点に集まった。絶縁体転移の原因は、ネスティングと呼ばれるフェルミ面の特殊な構造に起因した現象であることは解っていたので、加圧や、伝導分子の構成元素の置換によるフェルミ面の形状変化を誘起するなど、様々な試みがなされた。その結果、金属-絶縁体転移の臨界温度が非常に低温側に移行するなど、ネスティング抑制の効果が顕著に表れることが報告されている。そして1980年には、TMTSF(Tetramethyle-tetraselenafulvalene)を伝導分子に用いて、加圧下ながらTMTSF₂PF₆によって有機伝導体で初めて超伝導が実現した[23]。

§ TMTSF

図2-26に、TMTSF₂PF₆及びそのフェルミ面の構造を示す[24]。この物質も分子カラム

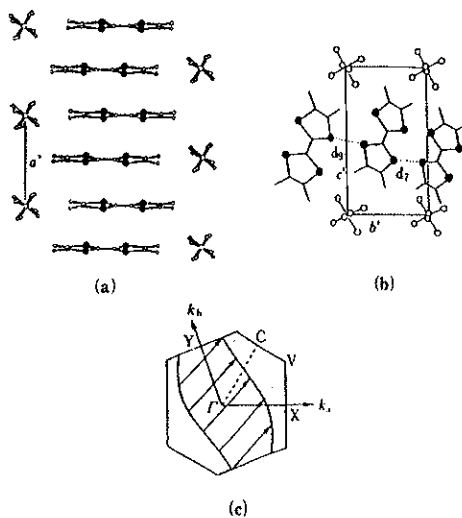
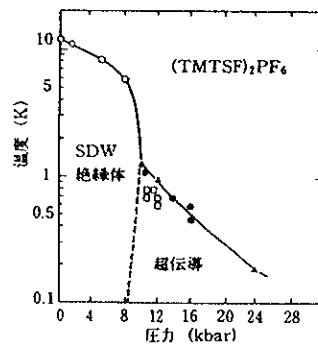


図2 (TMTSF)₂Xの構造 (a: X = ClO₄, b: X = PF₆)と計算によるフェルミ面(c). ●はSeを示す。

図2-26 TMTSF₂Xの結晶構造, 及びフェルミ面の構造.



第7図 (TMTSF)₂PF₆の圧力-温度平面上での相図.

図2-27 TMTSF₂PF₆の相図. 常圧では, SDWを伴った絶縁体に, また圧力下では超伝導体に転移することを示す.

構造を持った電荷移動錯体であり、TMTSF 一分子当たり 0.5 個の電子が PF_6 に移動している。ただし、TTF-TCNQ の場合とは異なり、伝導を担うのはドナーである TMTSF であり、一方の PF_6 は電子を受け取って絶縁化している。結晶中ではそれぞれの分子が二次元的にシートを形成し、これが交互に積層した構造になっている。この伝導分子 2 : 絶縁分子 1 というスタイルは、この後の有機伝導体全般に共通するもので、Half-filled のバンドを持った金属的な性質を導くことが多い。また、フェルミ面はネスティングベクトル $(a^*/2, b^*/2)$ (図2-26(c)) で示される通り一次元的な性質を残しており、常圧では、およそ 12 K での SDW を発生して絶縁化する。しかし、加圧することで徐々に転移温度は低下し、12 kbar 程度で SDW は抑えられ超伝導相に転移することが見出された(図2-27[25])。更に、 PF_6 の代わりに ClO_4 を用いた $\text{TMTSF}_2\text{ClO}_4$ では、常圧での超伝導も観察された。この、 ClO_4 塩では、降温の速さによって転移する相が SDW を伴った絶縁相に変わるなど、物性研究においては非常に興味深い物質であった。しかし、いずれも転移温度は 1 K 程度と低く、材料として実用的とは言えず、より転移温度の高い物質の探求が模索された。

§ BEDT-TTF

より高い超伝導転移温度を得るには、次元性を高めることで、よりネスティングしにくいフェルミ面を持つような物質であることが必要条件であることが推察された。TTF から TMTSF へ移行した理由には、分子外側のカルコゲン原子によりファンデルワールス半径の大きな原子を用いることで、カラム間の分子間相互作用を助長するといった目論見があり、実際良い結果を得た。従って、更に大きな Te の使用が考えられたが、精製や結晶成長に困難が生まれ良い結果が得られなかった。そこで、TTF の外側に更に S を付加することで、その効果をねらったのが、この BEDT-TTF (bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene, 図2-28) である[26]。この BEDT-TTF とこれまでの物質との比較を図2-29に示す[26]。まず、イオ

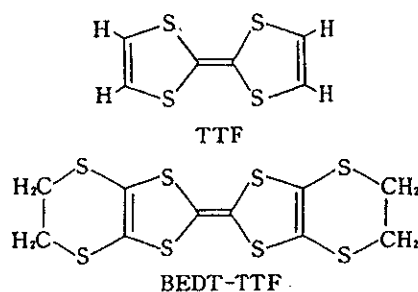


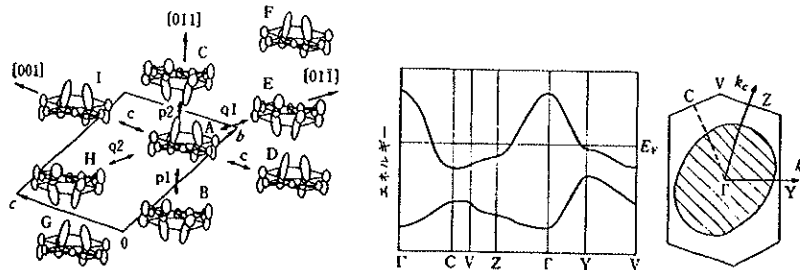
図2-28 TTF と BEDT-TTF の分子構造.

第2表 よく用いられるドナーのイオン化電圧 I_p , 分子分極率 α および第一, 第二酸化電位差 $\Delta E^{(1)}$.

	I_p (eV)	α (10^{-30}m^3)	$\Delta E^{(1)}$ (V)
TTF	6.4	16.5	0.36
TMTTF	6.03	21.0	0.49
TMTSF	6.27	30.7	0.39
BEDT-TTF	6.21	37.9	0.24

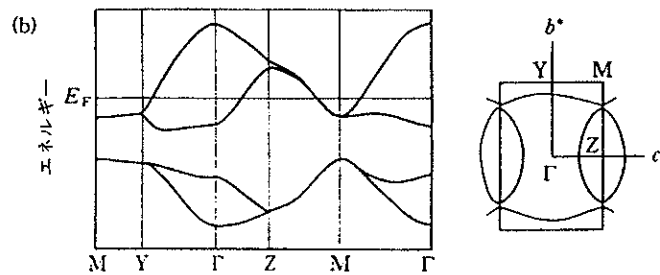
図2-29 有機伝導体用いられる一般的なドナー分子の性質.

ン化率 I_p はほぼ、TMTSF と等しく良いドナー性を示している。また、S 付加により分子分極率 α は大幅に増加している。第一、第二酸化電位差 ΔE は、on-site のクーロン反発の目安となるが、これは分子自体が大きくなったことによるキャリアの非局在化の効果が見られ減少している。これらのデータからも BEDT-TTF はよい伝導分子として他に比

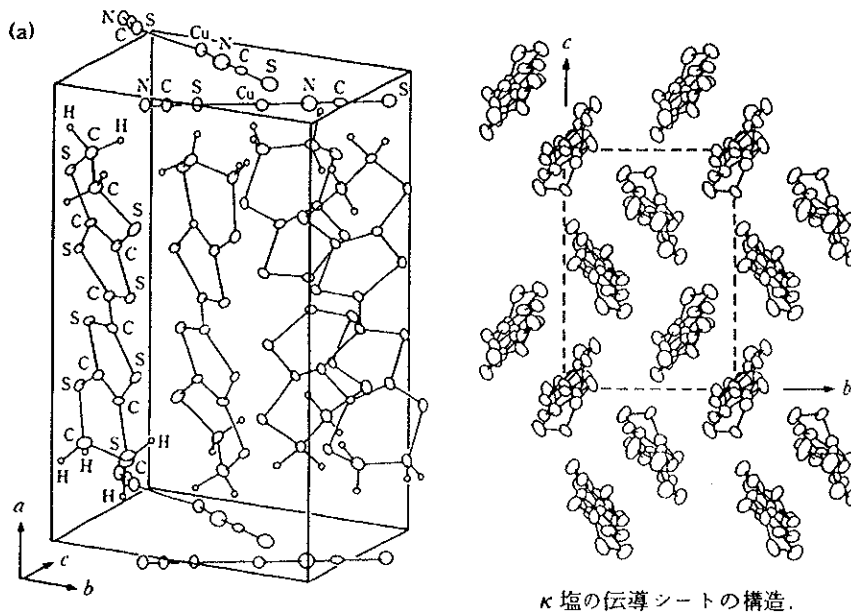


(a) EH 法によるバンド計算に用いられた β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の結晶構造とフェルミ面¹³⁾.

図2-30 β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の結晶構造, エネルギーバンド図, フェルミ面の構造. 分子カラム構造を持つが, フェルミ面は二次元性を示す第一ブリルアンゾーンで閉じた構造になっている.



第 3 図 EH 法によるバンド構造.



κ 塩の伝導シートの構造.

図2-31 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ の結晶構造, およびバンド構造. κ 塩の伝導層の構造には, 全く一次元性がみられない.

べても遜色ないことが解る。

まもなく期待通りに、 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{ReO}_4$ [27] や β - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ [28]において超伝導が発見された。後者では少しの加圧で、転移温度が 8 K にも達することがわかり注目を集めた。図2-30にその構造などを示す[29]。結晶構造は、TMTSF などと同様に分子カラムを形成する構造であるが、それらに比べ横方向の相互作用が大きく、フェルミ面は二次元的な伝導性を表す円形の構造を持つことがわかる。また更に、より高い超伝導転移を実現するため、様々な陰イオンとの組み合わせが試され、 κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ (図2-31[29])などのように、構造的にもまったく二次元性を示さない結晶が合成され、転移温度も常圧で 10.4 K と初めて 10 K を越える物質が生まれた[30]。これらBEDT-TTF系化合物の大きな特徴としては、分子横方向の相互作用が無視できないことや、分子末端のエチレン基(-CH₂-CH₂-)が構造的自由度を持ち、分子同志のは配位に影響を与えるなどの原因から、組み合わせる陰イオンや、成長条件によっても様々に異なる結晶構造、物性を示すことが挙げられる。

2-7 表面の電荷密度波

TTF-TCNQが合成されたことをきっかけに、低次元伝導性に関連する物性が盛んに研究されるようになった。その中でも、電荷密度波は、伝導率や磁化率の変化や、新たな周期構造の発生等が顕著に現れることから、実際にはこれらの現象を調べることで議論されてきた。しかし、近年ではSTMのような、表面の形状を分子・原子レベルで明らかにすることができる技術も確立されたことから、電荷密度波の発生を直接観察する試みがなされている。また、STMで観察される構造は表面性質を反映することから、当然バルクとの比較を行う意味でも非常に興味深い実験である。

初めて、STM観察で電荷密度波の観察を行った報告は、1985年のColemanらによる1T-TaS₂の低温STM観察によるものであるとされている[31]。TaS₂は、遷移金属ダイカルコゲナイド(MX₂)と呼ばれる層状物質で、その低次元伝導性から電荷密度波などを発生させることが知られている。また、転移温度が室温以上のものもあることから、古くから電荷密度波のSTM観察の対象とされてきた。しかし、この結果を含め、MX₂の表面では概ねバルクと同じ様な周期の構造が観察された。この点について、Burkらは表面とバルクの違いについて、X線回折などのデータと照らし合わせて検討を行っているが、両

者は同一のものであるという結論に至っている[32]。また、近年では Kawazu らのグループが、TTF-TCNQ の電荷密度波のSTM観察に成功したと報告している[33]。これは、有機伝導体では初めて、恐らく MX_2 類以外の物質としても初めての例である。しかし、この結果も、得られた周期構造はバルクと同じ周期の構造であった。

一般に、結晶の表面には、特異な安定化構造が形成されることについては先述の通りである。そのような場合は、当然表面の物性についても何らかの影響が出るのが普通である。それにもかかわらず、電荷密度波についてはバルクと表面で全く同じ現象が観察されるということは、ある意味不思議な現象である。しかし、これには理由がある。電荷密度波を発生させるような低次元伝導性を示す一般的な物質は、大抵層状物質であることが多い。層状物質の層間相互作用は、ファンデルワールス結合のような弱い結合で説明されるため、表面構造が現れる必然性が低い。しかし、これらの物質は同時にイオン性を有する場合が多く、 MX_2 や、TTF-TCNQ もその例外ではない。そこで、イオン性に関連した表面物性の発現を検討する必要がある。しかし、この場合もやはり表面構造が現れる必然性は高くないことが分かる。 MX_2 は、遷移金属原子とカルコーゲン原子の間で多少の電荷移動が起きている。また、各原子は表面に対して平行に分布しているため、表面は極性を持っていることが予想される。従って、通常の極性表面では、欠陥構造などが現れるはずであるが、 MX_2 ではそのような現象は報告されていない。これは、 MX_2 のイオンの並びに関係している。通常のイオン結晶では、極性表面に垂直方向のイオンは、正負正負・・・のように交互に並んでいる。しかし、 MX_2 ではこれが、負正負負正負・・・のように交互の並びではないために、表面で電荷が減少する必要がなく、表面物性も現れなくて当然なのである。一方、TTF-TCNQ の表面は正負のイオンが等量存在する中性表面である。この場合、表面ランプリングが起きている可能性が考えられる。しかし、問題はその程度である。つまり、構成要素が分子であるために、静電ポテンシャル変化の実質的な影響がかなり縮小されてしまうことが予想される。その結果、実際にランプリングが起きている可能性は非常に高いが、それが物性に影響を与える程の変化はもたらしけていないと考えるのが妥当である。

2-8 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の物性

ここで、BEDT-TTF 化合物の一般的な性質について、本研究で主に用いた β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ [34-40]の物性を中心に説明する。

β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ は、BEDT-TTF [bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene] と呼ばれる π 共役系軌道を持った有機分子と、正八面体構造を持った PF $_6$ と呼ばれる分子が 2 対 1 の割合で合成した有機分子性結晶である。これらの分子は TMTSF $_2$ PF $_6$ [TMTSF: Tetramethyltetraselena-fulvalene] や β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ などの、有機化合物で超伝導を実現した物質に含まれていた分子であった。従って、超伝導性の発現が期待されたはずだが、結果的にこの組み合わせで合成された物質は、これまでの TTF 系伝導体とは一風異なる伝導性を示す擬一次元伝導体であった。また、297K と TTF 系の有機錯体としては非常に高い温度で金属-絶縁体相転移を起こすことも解った。以下にその物性を示す。

図2-32に X 線回折などによって明らかになっている β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の結晶構造と、併せて、BEDT-TTF と PF $_6$ の分子構造を示す。 β は結晶を表す記号である。同じ構成分子であっても成長条件によって、結晶構造が異なる場合があり、(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ には α と β と呼ばれる二つの相が存在することが知られている。この β 結晶は Orthorhombic

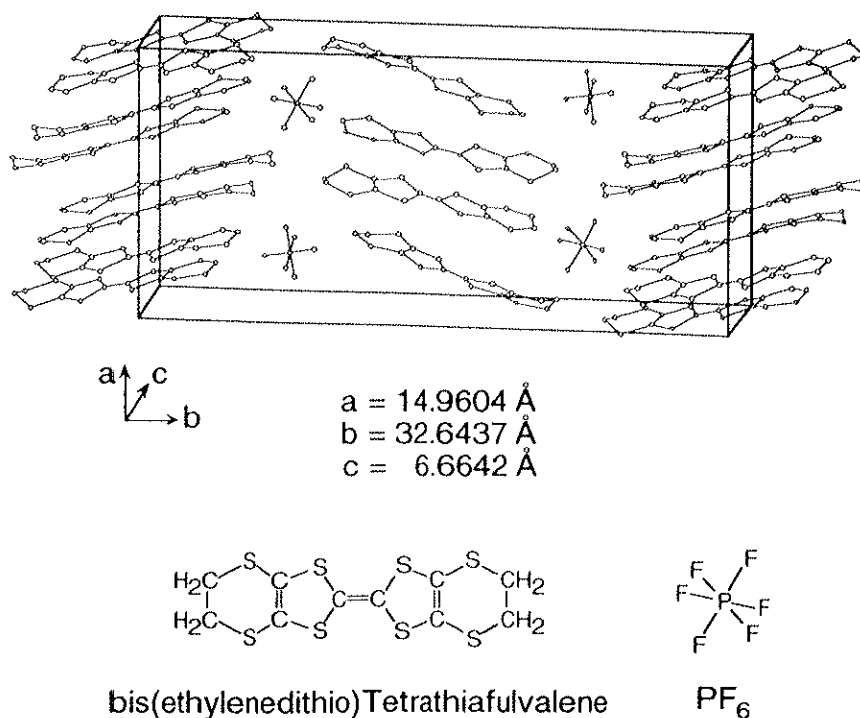


図2-32 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の結晶構造, 及び BEDT-TTF と PF $_6$ の分子構造.

(正方晶)で、各軸の長さは $a = 14.960(4) \text{ \AA}$, $b = 32.643(7) \text{ \AA}$, $c = 6.664(2) \text{ \AA}$ である。BEDT-TTF と PF_6^- はそれぞれ a - c 面に平行にシート状に広がっており、それらが b 軸方向に交互に積層する構造になっている。また、BEDT-TTF 層は一層おきに反転した構造になっているため、 b 軸方向に通常の BEDT-TTF 系化合物に比べ 2 倍の周期になっている。この他、陰イオンの PF_6^- の代わりに P と同様の V 族元素の As, Sb を用いた、 β -(BEDT-TTF) $_2$ AsF $_6^-$ 、 β -(BEDT-TTF) $_2$ SbF $_6^-$ などが構造、物性などほぼ同様の性質を持っている。

また、この β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6^-$ を始めとする BEDT-TTF 系有機伝導体の物性の中で特筆すべきは、その伝導方向である。一般に有機分子性結晶は異方性が強く、低次元的な伝導性を示すことが多い。分子性結晶では、その伝導性が各分子がどのように配位し、相互作用しているかに大きく依存しているためである。また、自己を構成する分子が対称性の低い構造であるため、結果的に結晶自体も異方性が強い性質を持つようになる。実際、 C_{60} などの等方的な構造を持つ分子で構成される結晶では等方的な伝導を示している。しかし、TTF-TCNQ や TMTSF_2X などで見られるように TTF 系有機伝導体では、一般に伝導分子は短冊状であり、これらが縦に積み重なる(積層する)分子カラムと呼ばれる構造をとることが多い(図2-33[41])。伝導分子の $p\pi$ 軌道は分子平面に垂直に大きく広がる傾

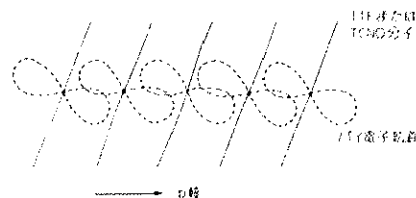
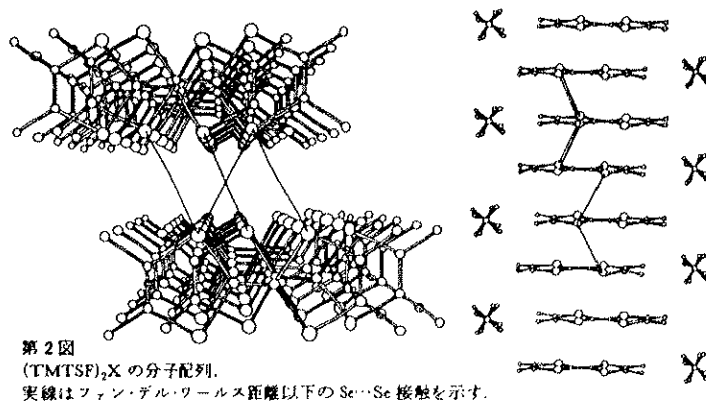
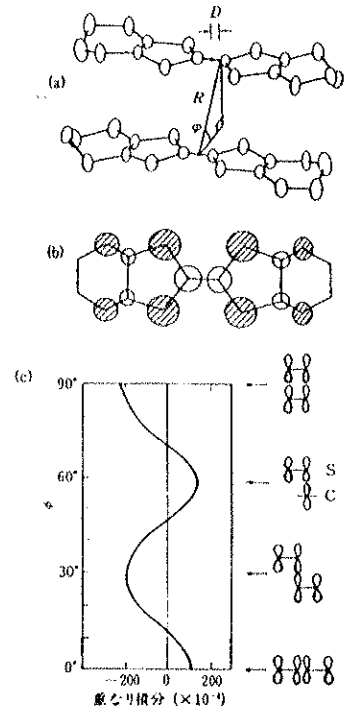


図2-33 有機伝導体にみられる分子カラム構造の概念図, 及びそれによって起こる一次元伝導のメカニズム.

向があるので、分子カラムの方向に分子間の相互作用が強まる。従って、これらの結晶はカラム方向に一次元的な強い伝導を示すことが多い。

一方、伝導分子に BEDT-TTF を用いた場合、多少状況が異なる場合がある。この BEDT-TTF は、TTF-TCNQ や TMTSF で超伝導への転移の妨げとなるパイエルス不安定性を低減するため、分子平面に平行、つまり、分子カラムを形成した場合の横方向の相互作用を強めるという目的で合成された分子である。従って、この β -(BEDT-TTF)₂PF₆ に限らず、BEDT-TTF 系有機伝導体の伝導性は、分子カラムのような結晶構造から、一意的に決定することはできない。

以下に、具体的にその横方向の伝導性を示唆する結果を示す。図2-34[42], 図2-35[43] に、平行な二つの BEDT-TTF の相対的位置が変化した場合、交換積分(重なり積分)の値がどのように変化するかを計算した結果を示す。 D 及び ϕ の定義は図2-34(a) の通りである。また、BEDT-TTF は電子供与体(ドナー)分子であるため、伝導は HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) を介したホールの移動によって起こる。その HOMO の重なりモード図、及び ϕ についての交換積分値の変化を表したのが図2-34(c)である。ここで、重なり積分の ϕ 依存性のグラフは、図2-35の $D = 1.6$ の場合のクロスセクションである。ここで特徴的なのは、図から交換積分の値が 0° か



(a) 2つの BEDT-TTF の相対配置を定義する円筒座標。
 (b) BEDT-TTF の HOMO。
 (c) 分子間ベクトルと分子平面との間の角 ϕ に対する 2つの BEDT-TTF の HOMO 間の重なり積分変化。

図2-34 二つの BEDT-TTF の相対的位置の変化に伴う分子軌道の重なりの変化。

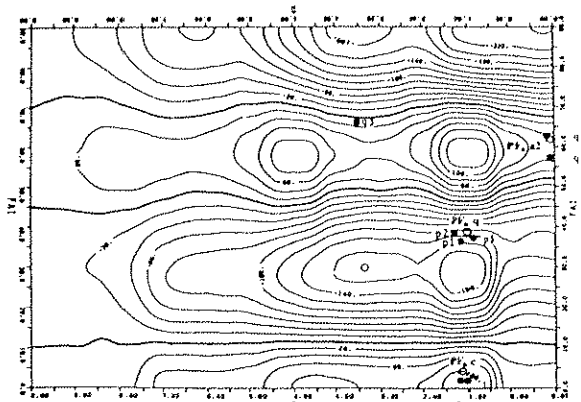


Fig. 3. Overlap integral ($\times 10^{-4}$) of the HOMO between two BEDT-TTF molecules as a function of the slipping D and the relative angle ϕ (FAI). The symbols #1, #2, etc. correspond to the interactions in (BEDT-TTF)₂ClO₄, (C₆H₄Cl)₂, shown in Fig. 6.

図2-35 二つの向かい合う BEDT-TTF 間の相対的な位置変化に伴う、分子軌道の重なり(オーバーラップ)の変化の様子。 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ の値については、図中に○で示す。

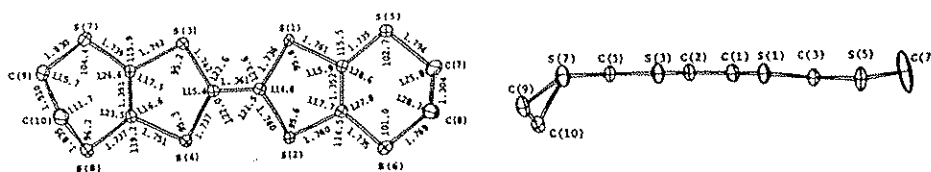


Fig. 4. Molecular structure of BEDT-TTF. The standard deviations of the bond lengths and angles are about 0.010 Å and 0.5°, respectively.

図2-36 BEDT-TTF 分子末端のエチレン基の配位. このように結晶中では構造的な非対称性を示す.

ら 90° のときに加え、その間にも二つの極値を持つということである。従って、分子間相互作用は、 $\phi = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ の点で最も強くなる。実際の結晶でもこれらの値に近い角度で配位していることが多いことから、この傾向が裏づけられている。しかし、結晶中の BEDT-TTF は分子末端のエチレン基が分子平面からはみ出しているため(図2-36[37])、 ϕ が 60° より大きな場合、広い面積で向かい合おうとするとこれらが反発し、S-S 間の距離がファン・デアワールス距離 (3.7 Å) よりも大きくなってしまいう傾向がある。また、 $\phi = 0^\circ$ の配位は、 $p\pi$ 軌道の相互作用については不利であるが、 $d\pi$ 軌道を考慮すれば横方向の相互作用についても説明ができる。従って、実質的に $\phi = 90^\circ$ の場合より、むしろ $\phi = 0^\circ$ 方向、カラムに対して横方向の伝導度が上がる傾向を持っている。これは、BEDT-TTF 系伝導体でより二次元的な伝導が起こり易い要因の一つとして十分考えられる。

これらの要因を踏まえ、 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の伝導機構についても、Mori らによって詳細な理論的考察が報告されている。TTF 系の有機錯体の特徴の一つに、理論計算がよく適用できるという点がある。分子を一つのサイトと考え、そのサイト間の相互作用の強さや、伝導電子同志の反発の大きさなどをパラメータにすることで計算したバンド構造などが、実験結果に非常によく一致する。Mori らは、このような方法を用いた拡張ヒュッケル法により、 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ のバンド計算を行っている[35]。

Mori らはまず、分子間相互作用の指標となる、

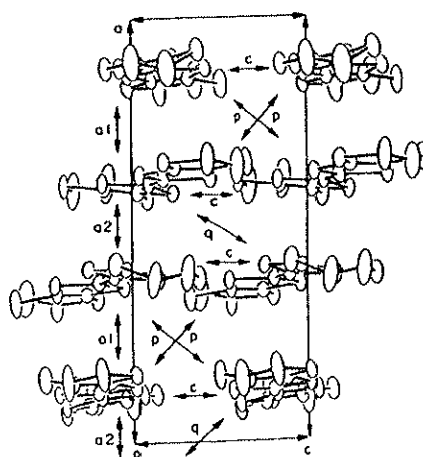


Fig. 1. Intermolecular overlaps in β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$

図2-37 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の分子間配位の定義. 五種類 (a_1, a_2, c, p, q) の関係があることがわかる.

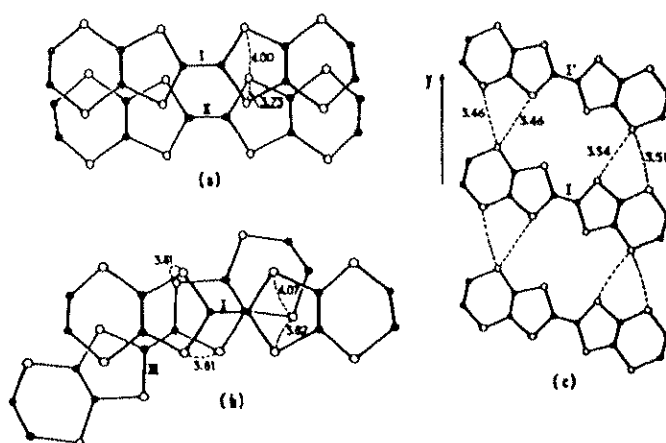


Fig. 2. Schematic view of the different overlappings (number I, II, III and I' refer to Fig. 1): (a) and (b) Intrastack overlappings. All the S-S distances are longer than the Van der Waals value (3.7 Å). (c) Interstack interactions. The shortest S-S contacts are shorter than the Van der Waals value.

図2-38 b - c 面方向から見た分子の配位の模式図。横(y)方向には一様であるのに対して、縦方向には(a), (b)二種類の配位が存在する。

隣接する分子との軌道のオーバーラップを調べている。図2-37は、 a - c 面から見たこの結晶の BEDT-TTF 分子の配置である。また、図2-38に b - c 面方向から見た分子の配位の模式図を示す[35]。図2-38(a), (b)に示すように、分子カラムの方向である a 軸方向に分子の配位が一様ではなく 2 種類の配位の仕方があるという特徴がある。これは、先に述べた分子末端のエチレン基が反発するのを避けるため、このような斜めの配位になっている。一方、カラムに垂直の c 軸方向には、各分子は分子平面を共有して一様に配位している。また、 b 軸方向には PF_6 から成る絶縁層が決まるので、BEDT-TTF 間の相互作用はほとんど無視できる。従って、カラム方向に 2 種類、カラムに垂直方向と、第二近接の斜めの関係を二つ加えた計五種類 ($a1, a2, c, p, q$) の関係を調べることによって伝導シート内の相互作用を記述できる。表2-1が、図2-35や図2-39[43] 等に基づいて、実際に

表2-1 分子間の軌道のオーバーラップ。

Table 1. Intermolecular overlappings in β -(BEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$ and (BEDT-TTF) $_2\text{AsF}_6$. The parameters ϕ and D , describing the configuration of the neighbor molecules, are defined in Fig. 2.

β -(BEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$					(BEDT-TTF) $_2\text{AsF}_6$		
Direction	$S / 10^{-3}$	ϕ	$D / \text{\AA}$	$S / 10^{-3}$	ϕ	$D / \text{\AA}$	
a1	[100]	10.4			13.1		
a2	[100]	-3.2	62°	0.1	-2.8	63°	0.2
c	[001]	8.4	4°	1.7	10.3	4°	1.7
p	[104]	2.8			3.6		
q	[104]	14.2	37°	1.6	16.5	36°	1.5

計算された各方向についての結果である[35]。Sが分子間の軌道のオーバーラップを示し、その絶対値が相互作用の大きさに関係してくる。D, ϕ は図2-34で定義されたものと同義である。また、 $a1, p$ については分子の長軸が平行でないので、Sのみが示されている。ここで2種類あるa軸方向の配位のうち、 $a2$ のオーバーラップが $a1$ に比べかなり小さいことである。これは、 $a2$ の ϕ の値は 62° と軌道のオーバーラップに適した角度であるにもかかわらず、Dが 0.1° と丁度オーバーラップを避けるような配置になっているためである(図2-35参照)。また、 p, q についても何らかの原因によって、相互作用が少なくなっていることが示唆されている[35]。

各分子間の軌道のオーバーラップSが得られたので、交換積分 t は、 $t = ES$ によって算出できる(27)。Eの値は経験的に得られた -10 eV を用いる。更に、交換積分値が得られたので、Tight-binding法により、バンド構造の計算が可能になる。式3-1が、 β -(BEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$ のエネルギー分散関係を表す式である[35]。

$$E(k) = 2t_c \cos k_c c \pm (\Gamma + \Delta) \quad \text{式3-1}$$

$$\Gamma = (t_{a1} + 2t_p \cos k_c c)^2 + t_{a2}^2 + t_q^2 + t_{a2} t_q \cos k_c c$$

$$\Delta = (t_{a1} + 2t_p \cos k_c c) \sqrt{t_{a2}^2 + t_q^2 + t_{a2} t_q \cos k_c c} \cos \frac{k_c a}{2}$$

これらの式に基づいて得られたバンド構造とフェルミ面を図2-40に示す。バンド構造は $2(|t_{a1}| - |t_{a2}|)$ の間隔で分離した2本のエネルギーバンドで構成されている。この間隔は、a軸方向の相互作用が一様ではなく、2分子毎にダイマー化が起きていることを示している。一方、フェルミ面はa軸方向に開いておりc軸方向に擬一次元金属的な構造を示している。また、実際測定された伝導度 ρ (Ωcm)は、a軸： $0.2 \sim 0.4$ 、c軸： $10 \sim 20$ [36]と理論的考察をを裏づけるものであった。つまり、 β -(BEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$ では分子カラムに垂直(横)方向に伝導しやすいという性質を持つ。これは、BEDT-TTFでは横方向の相互作用を無視できないことを示す、よい例である。また、図中 $Q = (1, 0, 0.5) = (0, 0, 0.5)$ で示されているネスティングベクトルによって、フェルミ面が非常にネスティングしや

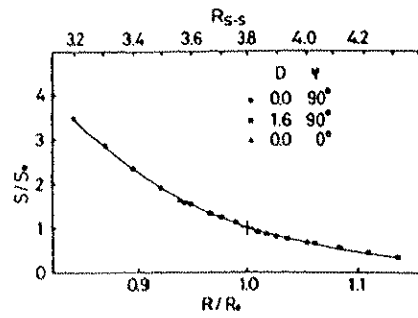


Fig. 7. Relative change of the overlap S as a function of the intermolecular sulfur-to-sulfur distance R , compared with the overlap S_0 at $R_0 = 3.80 \text{ \AA}$.

図2-39 結晶中の各方向についての、分子間距離と軌道の重なりの変化の関係。方向によって距離依存性がみられない。

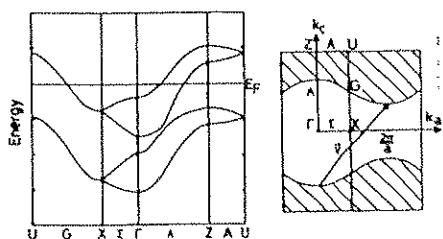


Fig. 3. Energy-band structure of β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$. The scale of the energy axis is 0.2 eV, when the transfer integrals t are evaluated by $t=ES$ and $E=-10$ eV. Since the space group is nonsymmorphic (it has a glide plane), the energy bands on U-G-X are degenerated.⁶⁾ Therefore, the Fermi surface is shown by the extended zone scheme.

図2-40 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ のエネルギーバンドとフェルミ面の構造. $Q = (1, 0, 0.5) = (0, 0, 0.5)$ によってフェルミ面がネストする.

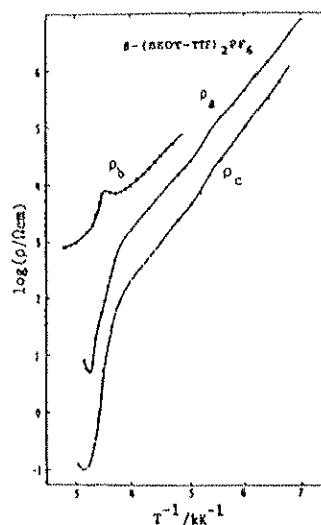


Fig. 4. Electrical resistivities of β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ along the a, b and c axes.

図2-41 伝導率の温度依存性. およそ 297 K で伝導度の急激な減少がみられる.

すい構造を持っていることが見て取れる。これは、低次元伝導体で、よく見られる金属-絶縁体相転移が起きやすいことを示している。

図2-41に伝導率の温度依存性を示す(31)。グラフから、高温域ではどの方向についても金属的な温度依存性を示している 300 K 付近で伝導シート内の ρ_a, ρ_b が急激に減少している。これは、低次元系に顕著なパイエルス不安定性によって電荷密度波 (Charge density wave : CDW) が発現し、フェルミ準位にギャップが開いたために起こっていると考えられる。転移温度はおよそ 297 K である。これはほぼ室温に近い温度で、他の金属-

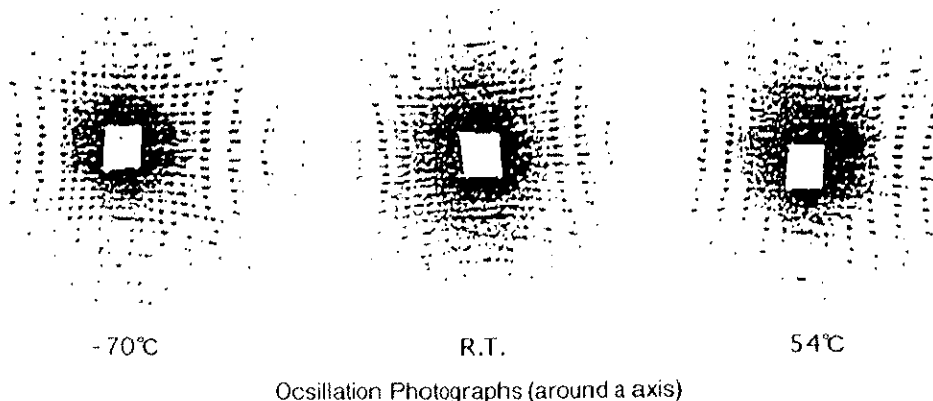


図2-42 X線回折による電荷密度波の観察. -70°Cでは c 軸方向に2倍の周期変調を示すスポットが現れている.

絶縁体相転移を起こす BEDT-TTF 系化合物のほとんどが 200 K 以下の転移温度を持つことを考えれば、非常に高い値である。これは一次元性の強さやフェルミ面の形がネストしやすいなどの原因が考えられる。また、図2-42に示す転移温度前後での X 線回折像からも、 c 軸方向の周期が 2 倍になっていることが分かる。

図2-43は、 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の CDW の発現を模式的に表したものである。通常、強い電子相関を持つ低次元電子系では、相転移後は $4k_F$ CDW に基づく周期変化が観察される。しかし、この物質では伝導分子のダイマー化を考慮した結果、CDW は $2k_F$ の周期で発現することが予想されている[35]。また、同様の物性を持つ β -(BEDT-TTF) $_2$ AsF $_6$ において、転移に伴う EPR (Electron Paramagnetic Resonance) 信号の減少が観察されている[38]ことから $2k_F$ CDW の発現が支持されている。

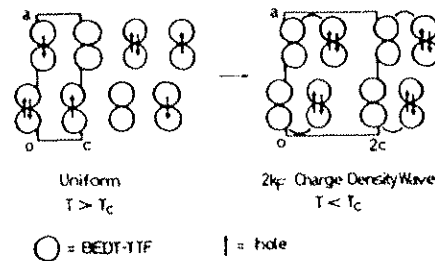


Fig. 5. Schematic representation of the dimer model and the phase transition.

図2-43 電荷密度波発生に伴う周期変調の概念図.

2-9 目的

これまで述べてきたように、現在 STM で観察されている低次元伝導体は、特別表面物性が現れにくい構造を持っているといえる。しかし、この他にも低次元伝導性を示す物質は多く存在し、その中には表面物性が現れる可能性があるものが幾つかある。その一つが、TMTSF、BEDT-TTF 系の有機伝導体である。これらは、分子性結晶であるがイオン性を持っている。また、アニオン分子とカチオン分子から成る層が交互に積層する層状物質であり、極性表面を有している。このように、表面構造が現れる要因が存在する低次元伝導体として非常に興味深い物質群である。この他にも、グラファイト層間化合物 (GIC) や、 C_{60} 系の結晶の幾つかについても同じ様な性質があると考えられる。しかし、これらの分野では残念ながら表面に特化した物性の研究はあまり行われていない。これは、分子性結晶や層状物質では表面物性は現れないといった、先入観の様なものが影響している可能性も否定できない。

そこで本研究では、BEDT-TTF 系の有機伝導体を取り上げ、その表面において、表面構造の発現や、低次元伝導体に特有の金属-絶縁体相転移などを含めた総合的な物性について詳細に検討を行った。この物質を選んだ理由は、作成が比較的容易であることと、これまで様々な物質が合成され、その性質が比較的よく分かっている点があげられる。さらに、有機伝導体はその複雑な構造とは異なり、比較的容易に理論的な考察が可能である点もあげられる。

第四章では、先ずその表面について、バルクとの比較から構造安定化が起きているか否かについて検討を行った。この結果をふまえ、低次元伝導体特有の物性として電荷密度波に注目し、表面の特異性を明らかにしていく。さらに、BEDT-TTF 系の有機伝導体に特有の表面構造の揺らぎの解明や、コヒーレントフォノン生成の試みなどを行った結果についても述べる。

総じて、本研究の目的は、これまで検討が不十分であった分子性結晶の表面物性を、表面構造や相転移の観察などにより、無機結晶表面で知られている物性とあわせて、統一的に理解することにある。

第三章 実験装置と試料

3.1 走査型トンネル顕微鏡

§ 原理

走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy : STM)は1982年、Binnig, Rohrerらによって、初めて物質表面を原子オーダーで直接観察できる手段として発表された。それまで、原子オーダーの構造解析には、電界放射顕微鏡などのようにサンプルの形状に特殊な条件が必要であったり、電子やX線を用いて得た逆格子空間の像の解析が必要であった。しかし、STMは伝導体であれば直接その表面構造を原子レベルで決定することができる。その非常に優位性によって、これまで不明だった様々な表面の構造が明らかにされた。

その原理は、図3-1に示す概念図のように非常に直感的でわかりやすい。つまり、非常に鋭い探針を観察したい物質の表面に近づけ、その探針と試料の表面との間に流れるトンネル電流を検知することで表面の形状を探るというものである。このトンネル電流の量は、試料と探針間の距離に非常に敏感に反応して変化する。従って、その電流量の変化を試料表面全体に渡って調べることにより、試料表面の凹凸を調べることが可能になる(図3-2)。

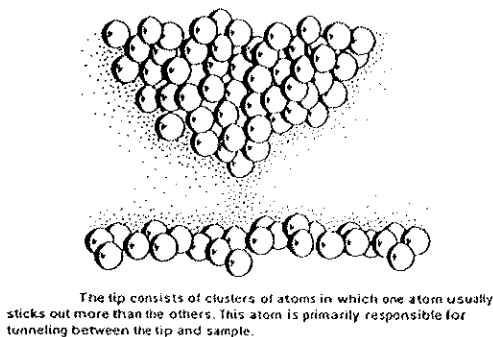


図3-1 STMの探針先端と試料表面の概念図.

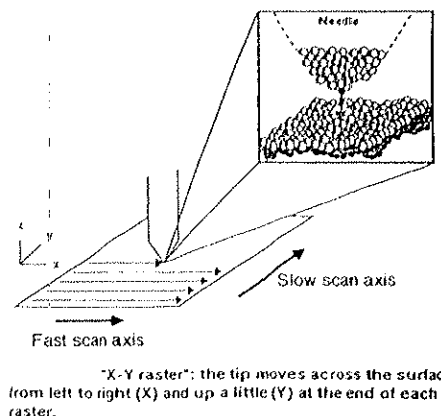


図3-2 STM測定の様子.

§ 理論

STMの原理は表面の微細な構造を観察する上で、非常に有効な手段である。さらに、STMでは試料探針間のトンネル効果を利用しているために、表面電子のエネルギー状態に関する情報が得られるという利点がある。従って、表面状態の理論的な計算などと照らし合わせることによって、観察された構造が表面のどのような電子状態に対応するかについても説明することができる。

この点を考慮して、試料の表面と探針との間に流れるトンネル電流の大きさを考えられると、これは式3-1のような一次の摂動で表すことができる。

$$I = \frac{2\pi|e|}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} [f(E_\nu) - f(E_\mu)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu + |e|V - E_\mu) \quad \text{式 3-1}$$

ここで、 $f(E)$ はフェルミ分布関数、 V は印加電圧、 $M_{\mu\nu}$ は探針(ψ_μ)と表面状態(ψ_ν)間のトンネル現象に関する行列要素である。この式から、トンネル電流は、表面、探針両状態に電圧を印加した場合の分布関数の重なり、行列要素 $M_{\mu\nu}$ 、エネルギー差のデルタ関数などに比例することがわかる。ここで、温度ゼロにおける状態を考えると、フェルミ分布関数の部分をデルタ関数で近似できる。

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad \text{式 3-2}$$

更に、条件を簡単にするため、探針が一つの原子で形成されるような状態を考え、探針に局在化した任意の波動関数を与えれば、行列要素 $M_{\mu\nu}$ は探針の位置 \vec{r}_0 での表面の波動関数 $\psi_{\mu\nu}$ の振幅に比例すると考えられる。従って、トンネル電流は、

$$I \propto \sum_{\mu,\nu} |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F) \quad \text{式 3-3}$$

のように表すことができる。ここで、右辺はフェルミ準位における局所状態密度(Local Density of States : LDOS)と呼ばれるものに対応する。つまり、STMはこのLDOSの分布の状態を観察しているといえる。

3-2 原子間力顕微鏡

§ 原理

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) は、1982 年の STM の開発を受けて、1986 年に同じく Binnig らによって開発された。AFM は、STM と同様に原子スケールで先鋭な探針を表面上で走査させることで、原子スケールの分解能を実現している。ただし、STM では探針と試料表面間のトンネル電流を検出していたのに対して、AFM は探針を

実際に表面に接触させ、その間に働く原子間力を測定することによって、その凹凸を調べているのが大きな特徴である。従って、STM のように試料の導電性を確保する必要がない。このような原子レベルで先鋭な探針(プローブ)を表面で走査することで、その情報を非常に高い空間分解能で得る顕微鏡は、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope, SPM) と呼ばれている。ここに紹介した二つの他にも、様々な原理を応用した SPM が開発され、一つの研究分野を形成している。

図3-3 は、AFM の観察手法の一例を示したものである。AFM では、試料と探針の間の原子間力を測定することによって表面の形状を観察している。そこで実際には、先端に探針を付けたカンチレバーと呼ばれる板状のばねの背面に、レーザーをあて、その反射光のずれを測定することで、探針と試料の間に働く原子間力を推定している。カンチレバーが大きいたわめば、レーザーの反射は図では上の方にずれる、またたわみが小さければ下

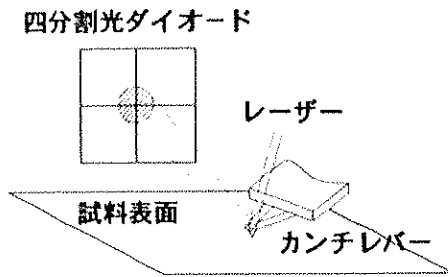


図3-3 光てこ方式によるAFM観察の概念図.

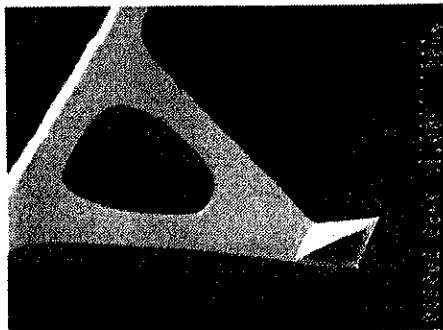


図2-3 微細加工により製作された Si 3 角錐探針付き Si₃N₄ 薄膜カンチレバー²⁾

図3-4 カンチレバーの電子顕微鏡写真.

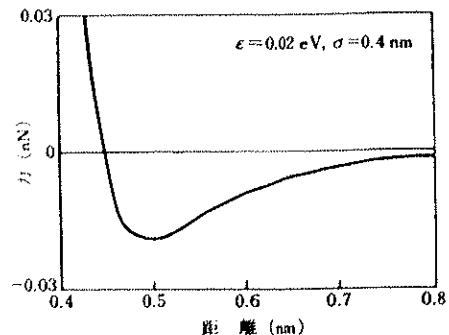


図2-1 Xe 原子間にはたらく力

図3-5 Lennard-Jonesポテンシャル.

の方にずれる。従って、四分割ダイオードの上側二枚と下側二枚の出力の差は表面形状の高さ方向の情報を表していることになる。また、ダイオードの左右の出力の差は、カンチレバーのねじれのような横方向の動きに対応した情報になる。これは、スキャン方向に平行な力、つまり摩擦力のようなものに対応する。これらの情報の二次元的な分布を調べることで表面全体の様々な情報が得られることになる。図3-4には、参考にカンチレバー先端の電子顕微鏡写真を示す。

また、AFMには探針-試料間に斥力が働く状態で測定する方法と、探針を表面から少し離して引力が働く状態で測定する方法の2種類があり、本研究ではより実験的に容易な前者の方法を使用した。

§ 理論

図3-5は、無極性の原子間に働く、Lennard-Jones 型のポテンシャルを示したものである。遠距離では双極子相互作用によって弱い引力が働き、近距離ではパウリ反発による強力な斥力が働く。また、実際には静電気力などによる電気的な長距離相互作用が存在するのが普通である。AFMはこれらの物質間の総合的な相互作用を原子間力として観察している。従って、理論的な考察からAFM像を予想することは用意ではない。しかし、STMとの対比から、一般に原子間力の強度 I は、

$$I \propto \sum_{\mu, \nu} \left| \psi_{\nu}(\vec{r}_0) \right|^2 \quad \text{式 3-4}$$

でよく近似されることが知られている。つまり、AFMでは表面の全電子密度に対応した表面の形状が得られることを意味している。

3-3 光電子分光

§ 原理

光電子分光とは、光電効果を利用して物質中の電子がどのような結合エネルギーを持っているのかを調べる方法である。電子は、原子の種類や結合の状態などで決まった結合エネルギーを持っている。光電子分光では、この結合エネルギーを調べることによって、試料にどのような元素が含まれるか、どのような結合を持っているかなどを議論することができる。図3-6にその概念を表した図を示す。物質中の電子は、ある一定のエネルギーを持って原子核と結合している。ここに、電子の結合エネルギーより大きなエネルギーを持った光を照射すると、核と結合していた電子の一部が励起されて、真空中に飛び出してくる。これを光電効果と呼び、その時出て来る電子を光電子と呼ぶ。このとき、光電子の運動エネルギー E_{KE} は、照射した光のエネルギーを $h\omega$ 、物質の仕事関数を ϕ とすると、丁度 $E_{KE} = h\omega - \phi$ で表すことができる。この原理を利用すれば、光電子のエネルギー分布を調べることで、間接的に物質中の電子のエネルギー分布を知ることができる。これを光電子分光と呼び、表面の組成分析や、表面電子の結合状態の解析などに広く利用されている。また、利用する光源のエネルギーによって、X線光電子分光や紫外光電子分光などと呼ばれることもある。

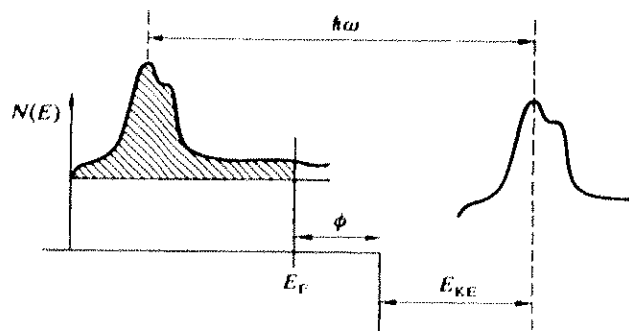


Fig. 9.21 Principles of X-ray photoemission. The kinetic energy of the photoemitted electron is measured, and the photocurrent as a function of the kinetic energy mirrors the energy distribution of the states of origin (the initial states) in the sample.

図3-6 光電子分光によるエネルギー状態観察の概念図。

図3-7は、今回使用したものと同様のX線を用いた光電子分光装置の構成図である。光源部は、フィラメント及びAlターゲットから成り、フィラメントから放出された熱電子は、約15 kVまで加速されてAlターゲットに照射される。その結果、Al 1sの電子が励起され、その空孔には2p準位から電子が落ちてくる。このとき放出される、その準位差に対応するエネルギーを持った光(Al K α 特性X線)を利用して、実際に測定を行うサンプルを調べる。またここでは、回折結晶による単色化を行いAl K α 線以外の光を除去している。一方、測定系は、半球型静電アナライザーとチャンネルトロン計測器から成る。サンプルから出てくる様々なエネルギーを持った光電子は、先ずある一定の速度(エネルギー)まで減速され、アナライザーに入る。アナライザーでは、ある一定の速度を持った電子だけが計測器まで到達できる。このようにして各エネルギーごとに光電子の数をカウントし、全体の分布を調べることができる。

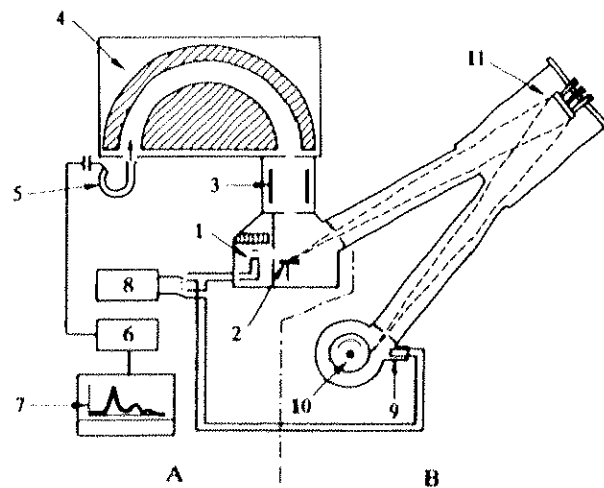


Fig. 9.20 The principal components of an X-ray photoemission spectrometer: (1) conventional water-cooled X-ray source for Al K α X rays; (2) specimen; (3) retarding lens for photoemitted electrons; (4) hemispherical electrostatic analyser for photoemitted electrons; (5) channeltron detector; (6) computer; (7) plotter; (8) electron gun power supply (coupled to 1 or 9); (9) electron gun for rotating water-cooled Al anode X-ray source; (10) rotating water-cooled cylindrical Al anode; (11) quartz-crystal monochromator for Al K α , X rays. Part A comprises a conventional instrument and Part B is a monochromatic X-ray source that enables higher resolution to be obtained. (After Baer *et al.* (1975).)

図3-7 X線光電子分光装置の基本構成図.

3-4 実験方法

本研究において使用した実験装置は、走査型トンネル顕微鏡(STM)、原子間力顕微鏡(AFM)、X線光電子分光(XPS)などである。

STM観察については、大気中の測定では Digital Instruments 社のナノスコープIIIを、真空中では UNISOKU 社の極低温 STM ユニットを用いた。探針には、機械的に先鋭化したPtIr (90:10)、及び電解研磨を施した W ワイヤを状況に応じて使用した。また、AFM測定で用いた装置は、セイコーインスツルメンツ社の SPM3800 である。カンチレバーには、オリンパス社製のピラミッド型 Si_3N_4 を探針に用いたカンチレバーを採用した。

X線光電子分光の測定結果には、日本電子社製の JPS-9100 によるものである。この装置は光源には主に AlK α 線を用い、これをさらに回折結晶を用いて単色化することによって、分解能を向上させている。光電子の計測には、半球型静電アナライザとチャンネルトロンの組み合わせを用いている。

また、分子軌道計算には ADF (Amsterdam Density Functional) と呼ばれる密度汎関数法に用いたプログラムを、Tight Binding法による種々の計算には、FORTRANによる自作のプログラムを用い、それぞれワークステーション上で計算を行った。

それぞれの実験の詳細な内容については、第四章以降で個別に記述する。

3-5 試料

この実験で用いた BEDT-TTF 化合物は、電解析出法により作製したものである。これは、BEDT-TTF 及びアニオン分子を含んだ、トリクロロエチレンなどの有機溶媒に電極を設置し、非常に弱い電圧を印加することで、長時間かけて結晶を析出させる方法である。一般に BEDT-TTF 化合物は、同一のアニオンに対しても成長条件の違い、例えば溶媒や電解質の濃度、温度、電流値などによって何種類かの結晶構造を持つ相が現れることがある。また、他の有機分子性伝導体に比べて良質の結晶が容易に得られることが知られている。結晶は通常、黒色で光沢があり、非常にもろく、小さなものである。従って、実際の STM 測定に際しては、伝導の確保と、固定などの扱いの容易さを得るために、銀をベースとした市販の導電性ペーストで、清浄な銅板の上に固定した。

実験は主に、擬一次元伝導性を有し、 ~ 297 K で電荷密度波を形成して金属絶縁体転移を起こす β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ を対象として行った。これは、最終的に表面層における電荷密度波の振舞いを明らかにする上で、金属相の表面構造をあらかじめ詳細に検討し、その結果を踏まえて、低温での表面構造の変化を統一的に議論する必要があるためである。

また、これらの結果を一般化する目的で、他に三種類の試料に対する検討を併せて行った。それぞれ BEDT-TTF 分子を伝導分子に用いた有機伝導体である。しかし、アニオン分子や結晶構造の違いによって、それぞれ異なる物性を示すものである。これらの結晶については表3-1に伝導性、低温での物性なども併せて示す。

表3-1 試料の伝導の次元性と基底状態.

	伝導性	低温相
β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$	擬一次元	電荷密度波($T_c \sim 297$ K)
α -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$	擬一次元	-
β -(BEDT-TTF) $_2$ AsF $_6$	擬二次元	電荷密度波($T_c \sim 264$ K)
κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$	擬二次元	超伝導($T_c \sim 10.4$ K)

第四章 有機伝導体の表面構造

第二章で述べたように、BEDT-TTF系の伝導性有機錯体は、無機のイオン結晶と同様のイオンの配列を持つ。さらに、カチオン分子層とアニオン分子層が比較的弱く結合した層状物質であるため、両層のどちらか一方で終端された表面が現れやすい性質を持っている。このような表面は極性表面と呼ばれ、様々な特異な現象が見られることが知られている。そこで本章では、従来表面特有の現象はほとんど観察されないと考えられてきた分子性結晶の一つである、これらの物質の表面の性質について、STMやAFMなどを用いて観察を行い、改めて詳細な検討を行った。

4-1 アニオン層の表面構造

4-1-1 ステップ構造の観察

通常、無機のイオン結晶等では、両イオンが表面に同じ量だけ存在する中性表面がエネルギー的に安定であることが知られている。一方、BEDT-TTF系の有機伝導体は層状物質であるため、逆に中性表面を作ることは難しく、一般的に平面的で大きく広がった表面は、アニオン分子層かカチオン分子(BEDT-TTF)層のどちらか一方が存在しやすい。ここで問題となるのは、表面がどちらの分子層で終端されているかを特定した上であるかを特定した上で、その構造を議論する必要があるという点である。しかし、こういったSTM像の分類については、通常両者は全く同じユニットの大きさを持つこと、絶縁体的なアニオン分子が果たしてSTMで観察され得るのか疑問であることなどから、どちらの分子層が表れやすいかなどを含めて、いまだ議論する余地を含んでいる。

そこで、このような問題を解決するために、はじめに表面に存在するス

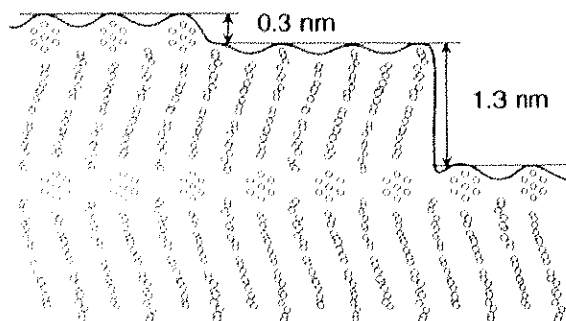


図4-1 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ のa-b面から見た分子配列. カチオン層とアニオン層は、大きく異なるステップ高さを持つ。

テップ構造について詳細に検討し、表面に存在する層の特定を試みた。**BEDT-TTF** 化合物では、図4-1に示すように、通常アニオン層とカチオン層は大きく異なるステップの高さを示すことから、STM 像においてこの違いを明らかにすることができれば、両層の構造を特定することができる。

そして、先ず始めに STM 観察を行ったサンプルは、今後表面の相転移を含めた議論を行う上で、非常に適した物性を示す β -(BEDT-TTF)₂PF₆ である。この物質は擬次元伝導体であるが、室温付近で電荷密度波による超周期構造を発現して、絶縁体に相転移することが知られている。この相転移による超構造の発生を STM で観察する上で、予め電荷密度波が発生していない状況の構造の詳細を明らかにすることで、表面構造を統一的に議論する必要があると考えた。

そこで先ず、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ の *a-c* 面、つまりこの結晶で最も広い表面を占める分子層に平行な面の STM 観察を試みた。図4-2は、比較的広い範囲で観察した STM 像と像中に示した白線に沿った断面プロファイルである。通常、大気中でもこのような非常

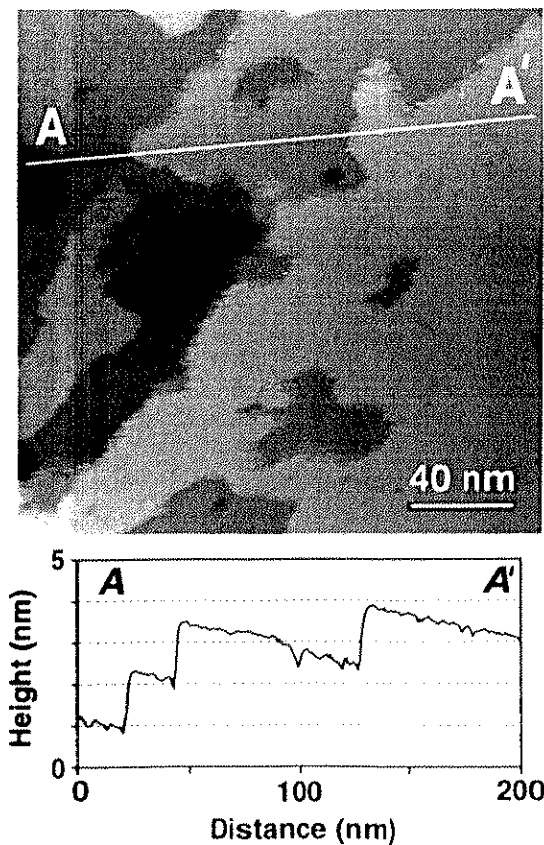


図4-2 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ の *a-c* 面の STM 像, $I_t = 0.47$ nA, $V_s = -53.3$ mV, と A-A' に沿った断面プロファイル.

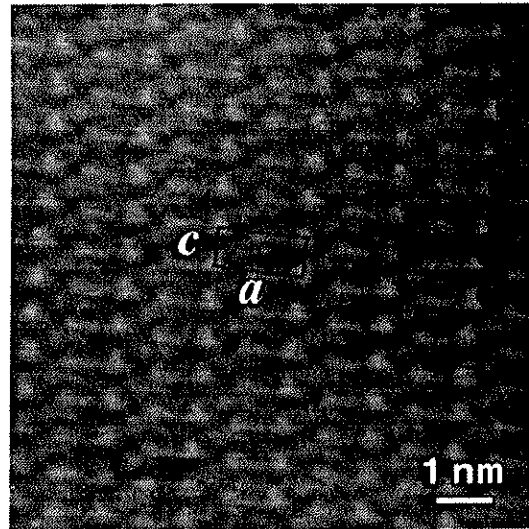


図4-3 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ の *a-c* 面の STM 像. テラスの拡大図. $I_t = 0.45$ nA, $V_s = -30$ mV.

に広い範囲で清浄な表面が保たれている。またステップ構造も、STMの測定条件に注意を払えば非常に安定に観察される。さらに、断面プロファイルを見ると、およそ1.5 nm程度の一様な高さを持ったステップが観察されている。この結晶のステップ高さ方向の格子定数が約3.2 nmであるので、ここで観察されているステップは、アニオン層とカチオン層がセットになった高さに対応している。この結果は、表面においてはやはりどちらかの分子層が選択的に存在しやすい性質があることを示している。また、図4-3はテラス上の一部を拡大して観察した結果であるが、ほとんどの場合で、この像と同様の構造を持つSTM像が得られている。この点も、選択的な表面分子層の存在を示唆している。

しかし、その中で全く異なる高さを持つステップと考えられる構造が観察された。これを、図4-4に示す。像の中心部分を横切って、上側と下側の構造を区別する境界が存在していることが分かる。また図4-5に、横(a軸)方向に一ユニット分積算したプロファイルを示すが、ここからその境界は高さの変化を含んでいることが分かる。その大きさは、約0.2 nmであった。この値は、単独のアニオン層ステップが存在した場合の高さ約0.3 nmによく対応する。また、このSTM像の上側の領域はこの結晶表面で一般的に観察されている図4-3に示した構造に対応していると推測される。つまり、観察された境界はカチオン層とそれを覆うアニオン層のステップ構造である可能性が高い。

そして、これらの結果をもとに、次のような知見が得られると考えられる。第一に、この結晶で表面に存在しやすい層は、カチオン分子(BEDT-TTF)層であること。第二に、

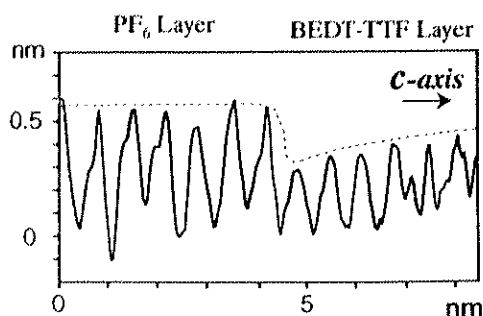
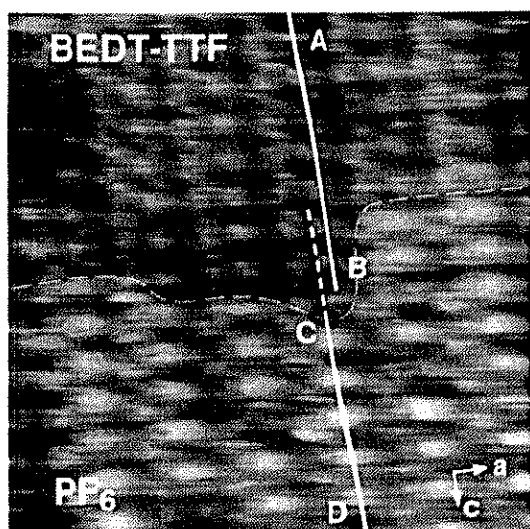


図4-5 図4-4におけるステップに垂直方向の平均プロファイル。

図4-4 β -(BEDT-TTF)₂PF₆のa-c面で観察されたアニオン層のステップと思われる構造のSTM像 ($I_s = 0.53$ nA, $V_s = -44$ mV)。

アニオン層についても、やはり表面に存在する場合があります、存在した場合、STM観察によってその分子像を得ることができる、などの点である。この内前者については、従来の予測に矛盾する結論ではない。つまり、BEDT-TTF系有機伝導体の表面がどちらの分子層で終端されるかについて、カチオン(BEDT-TTF)層の構造的な性質がどのような結晶についても基本的に変わらないため、アニオン分子層の性質の違いによって左右されると考えられる。ここで言う性質とは例えばアニオン分子層の構造であり、具体的には、より入り組んだ構造を持つアニオン層については、むしろこちらが表面に安定に存在する場合もあり、またここで取り上げたPF₆については、層内の分子間相互作用が非常に弱いため、表面には存在しにくいことが予想されると言うことである。一方、二つ目の表面におけるアニオン(PF₆)分子層の存在は、ある意味予想に反するが、図4-4の結果から、その存在が明らかとなったため、先ずこのアニオン層の本質的な構造について検討を行った。

4-1-2 STMによるアニオン層の構造解析

図4-6は、PF₆分子層が表面に存在すると考えられるSTM像である。従来から、図4-3に示したBEDT-TTFが表面に存在していると考えられるSTM像の他に、このような多少異なる構造を持ったものが頻度は少ないが観察されていた。図4-3のカチオン層の構造とは、c軸方向に連続した明るい輝点が、ちょうどa軸方向のユニットに等しい間隔で配置している点で共通しているが、ちょうどその中間の位置に、やや暗いが同じ様な分子列が存在する場合と、全く輝点が存在しない場合で明らかな違いが存在する。図4-6の構造については、従来からアニオン層表面の構造である可能性が示唆されていたが、実際にアニオン分子が表面に存在し得るのか等の疑問から、結論を得るには至っていなかった。しかし、図4-4の結果からアニオン(PF₆)分子層が表面に存在する場合があることが明らかとなったことで、この構造がアニオン層表面の構造である可能性が非常に高くなった。そこで、図4-6の構造について、バルクの結晶構造との比較を行ってみた。

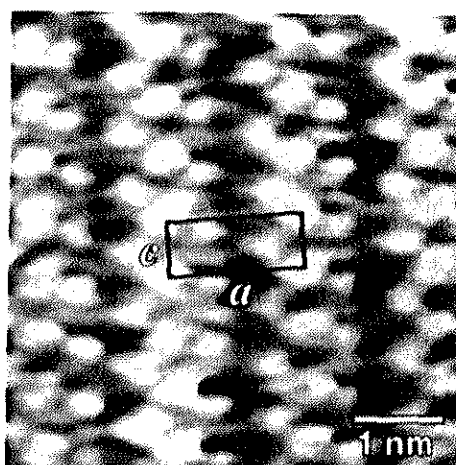


図4-6 β -(BEDT-TTF)₂PF₆のa-c面のアニオン層が表面にすると考えられるSTM像($I_t = 0.46$ nA, $V_s = -30$ mV).

図4-7は、STM像の拡大図と、X線回折の結果から予想されているこの結晶のアニオン

層の分子配列を模式的に表したものである。図では、アニオン分子の他に、一層下のカチオン層が存在した場合の位置についても併せて表記している。まず、STM像について詳しく見てみると、Aで示したユニットの四隅に一つずつ存在する明るく大きめの輝点と、Bで示したユニットの同じく四隅とその中心付近に存在するやや小さめの輝点の二種類が存在する。次に、バルクの分子配列を見てみると、同じようにPF₆のユニットと、BEDT-TTFのユニットの二種類が存在する。そこで、STM像におけるAがPF₆、BがBEDT-TTFのユニットであったと仮定すると、両ユニットの空間的な関係がよく説明できることが分かる。まず、両ユニットの横方向のずれが、STM像、モデル図の間で非常

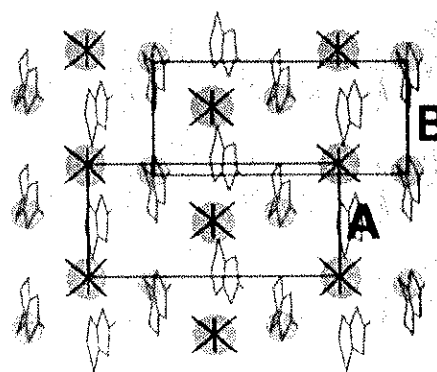
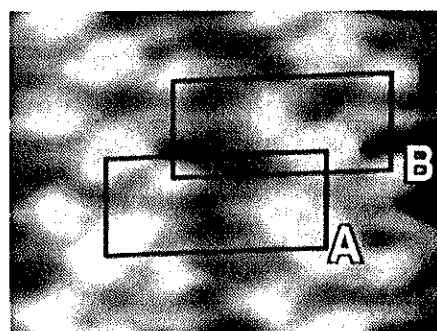


図4-7 図4-6のSTM像の拡大図と、a-c面の分子配列の模式図。

によく一致する。また、実際の結晶構造での両分子の高さの差は約0.2 nm あったのに対して、STM像における差はおよそ0.1 nmと実験条件を考えると非常に妥当な値であった。実質的には2倍近い差が存在するが、STM観察で得られる微細な構造の高さの差については、探針の曲率の問題や、高さ一定モードの測定で用いる制御パラメータの影響などによって、実際の値とはやや小さい値が出てくることが多く、これを考慮した場合この程度の誤差は十分妥当なものである。しかし、ここでPF₆と仮定したユニットに最も大きな違いが表れていることに注意する必要がある。それは、バルクではユニットの四隅と中心の合わせて二つのPF₆分子が存在し、中心対称性のユニットを形成しているのに対して、表面ではユニットの四隅だけに分子が存在しているように見えている点である。

STM観察では、フェルミ準位近傍のエネルギー的に狭い範囲の状態密度を観測しているため、印加するトンネル電圧の条件によっては、原子や分子が存在していても、トンネル電流が観測されないことがある。しかしこの場合は、トンネル電圧の絶対値や極性を変えても、分子が欠損している様に見える性質は全く変化しないことから、その可能性は考えにくい。しかし、この点についてさらに明確な情報を得るために、AFMを用いた表面構造の観察を試みた。

4-1-3 AFMによるアニオン層の構造解析

STM観察では、 PF_6 表面における分子列の脱離を示唆する結果が得られた。しかし、半分の分子は本当に脱離しているのかと言う疑問についてはSTM観察の結果だけで結論を出すことは難しい。STMはフェルミ準位近傍の特定のエネルギーを持った電子のみを検出するため、原子や分子の位置や、存在するかないか等を決めることは基本的に難しい。例えば、表面における電子状態の変化等から、局所状態密度の分布に劇的な変化が起きた場合、STMでは一方が全く存在しないように観察される可能性も無視できない。そこで、STMと同じように原子スケールの分解能を持ち、全く別の原理で表面構造を観察できる原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、同様の結晶を観察した。

このAFMは試料表面と探針先端の間に働く力を画像として出力するが、これは表面の実質的な形状、つまり表面の全電荷密度を反映しているものと考えられている。従って、フェルミ準位近傍だけの状態密度を観測するSTMと組み合わせることで、表面における構造的な特徴とそれ以外を分離することができる。

実験の結果、図4-8に示すように、AFMによってもSTMで観察されたカチオン層の表面再構成とはほぼ同様の特徴を持つ構造が観察された。 PF_6 とBEDT-TTFに対応する大小2種類の輝点が存在する点や、それぞれのユニットの位置的な関係、または脱離した分子がc軸方向に配列している点など、STMで観察された PF_6 の表面構造に非常に酷似している様子がよく分かる。

このように、AFMによっても同様の構造が観察されたことは、実際に分子が脱離しているモデルを支持している。しかし従来の考えでは、分子性結晶の表面では、このような劇的な表面構造の変化を伴った構造安定化はみられないと言うのが通説であった。そこで、実際に分子性結晶においても、このような劇的な構造安定化が起こり得る可能性があるのかについて検討を行う必要がある。

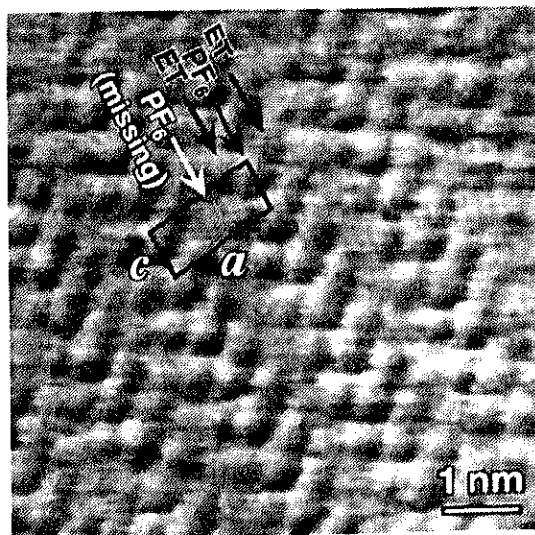


図4-8 $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{PF}_6$ の a-c 面のアニオン層が表面にすると考えられるAFM像($F_{\text{REF}} = 9.7 \text{ nN}$).

4-1-4 極性表面の補償電荷

これまで、BEDT-TTF化合物を含めた分子性結晶では、無機結晶の表面再構成のような表面安定化構造は見られないと考えられてきた。しかし、BEDT-TTF化合物では、他の分子性結晶とは異なり、分子間の結合にイオン性が存在する。しかも、その表面は極性を持つことが分かっている。イオン結晶の極性表面では、表面電荷の絶対値が減少しなければならない性質があることは第二章でふれた。つまり、BEDT-TTF化合物の表面には、このような現象が起こる条件がそろっており、より具体的に予想される状況について検討する必要がある。そこで、具体的な電荷の減少量を予想してみた。

表面電荷の減少量は、イオンが積層する間隔によって決まることが知られており、減少量 $\Delta\sigma$ は、 $\Delta\sigma = \sigma_0 \times d/a$ (σ_0 :バルク電荷, a :最表面イオン層の厚さ, d :続くカウンターイオン層の厚さ)で表すことができることが、簡単な電磁気学的考察から導かれている[1,2]。BEDT-TTF系有機伝導体の場合、アニオン層とカチオン層は均等な間隔で積層しているので、 $\Delta\sigma$ はバルク電荷のちょうど半分と言うことになる。その結果、当然電荷が減少した状況における新たな安定化構造を作る必要が出てくると考えられる。実際、一般的な無機イオン結晶では、単純に減少分の電荷と同じ量のイオンが表面から脱離するというのが最も多くみられる現象である。分子性結晶においても同じように、電荷の減少を賄うために分子が脱離したと考えると、実際に脱離したと考えられる分子の量はちょうど半分で、よく一致する。しかし、構成要素が原子である場合と、分子である場合の違いを考慮する必要がある。

通常原子を構成要素とするイオン結晶の場合、各原子はイオン化することで電子的には閉殻構造となり、安定化している。ここで、電荷量が増減しなければならぬ場合、アニオン、カチオンどちらの場合でも必然的に閉殻構造が崩れた、エネルギー的に不利な状態をとらなければならない。そのために、周期的に脱離することによって表面全体の安定化をはかっていると考えられることができる。一方、構成要素が分子の場合、電荷量の変化が直接エネルギー的に不利につながるとは限らない。そこで、密度汎関数法を用いた分子軌道計算により、分子安定性について検討を行った。密度汎関数法とは、Schrödinger方程式を解く近似法の一つで、固体のような多電子系において電子状態を計算するときに非常に有効な方法として知られている。

表4-1は、分子軌道計算に基づいて得られた、各種の原子軌道間の相互作用の大きさと、これらの値が分子の電荷にどの様に依存するかを表したものである。これを見ると、

表4-1 PF₆分子の凝集エネルギーの分子電荷依存性.

分子電荷	0.0	-0.5 (Surface)	-1.0 (Bulk)
パウリ反発(eV)	130.029	130.029	130.029
静電引力反発(eV)	-42.530	-42.538	-42.539
軌道間相互作用(eV)	-124.126	-120.482	-115.560
凝集エネルギー(eV)	-36.756	-33.055	-28.078

軌道間のパウリ反発や静電的相互作用は分子の電荷には影響されないことが分かる。これに対して、軌道間相互作用は、表面で予想される状況、つまり電荷が半分減少した場合には、一分子当り約3.5 eV程度不安定化する方向に変化することが分かった。実際PF₆は、-1価にイオン化した状態以外では安定に存在できないことが知られている。

これらの考察から、この結晶のアニオン(PF₆)表面では、表面を安定化するために半分の分子が脱離している可能性が高い。つまり、STM像においてPF₆分子のユニットと仮定した、Aのユニットはその構造を表したものであると推測することができる。すると、脱離によってできたと考えられる欠陥は、c軸方向に配列し、典型的な周期的欠陥構造を形成している。その結果、表面の周期性もc(1×1)からp(1×1)へと変化しており、表面再構成が起きていると見なすことができる。従来、有機分子を構成要素とした結晶では、無機結晶で一般的にみられる表面再構成等の、劇的な安定化構造は観察されないと考えられてきた。これは構成要素が分子だったからではなく、結晶を構成する力がファンデルワールス力のような弱い力であったからである。

以上の考察から、分子性結晶でも分子にイオン性などが存在する場合は、無機物と同じように表面安定化に伴う様々な現象が観察されることが分かった。本研究で得られた結果は、これを示した初めての例であるといえる。

4-1-5 アニオン層の安定性と表面構造

以上の考察から、BEDT-TTF化合物の極最表面では、表面安定化構造が発現する可能性があることが明らかとなった。しかし、β-(BEDT-TTF)₂PF₆のアニオン層ではなぜc軸方向に欠陥が配列しているのかが一つの疑問としてあげられる。また、なぜこの結晶のアニオン層表面で表面再構成が観察されたのかについても考えてみる必要がある。実際、幾つかのBEDT-TTF化合物のアニオン層がSTM等で観察されているが、分子が脱離するような劇的な変化を示す表面再構成などは観察されていない。しかしこれらの問題は、分

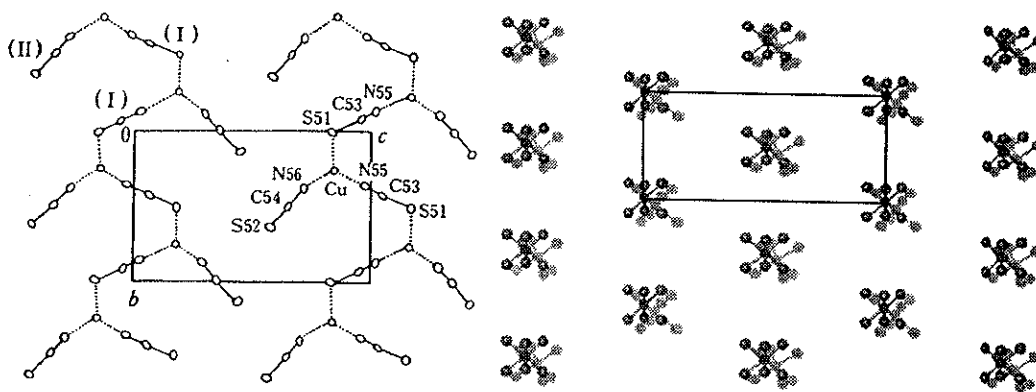


図4-9 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂と、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆のアニオン層の分子配列の模式図の比較.

子自身や分子が構成する層の構造に見られる特徴によって説明することができる。

図4-9に、PF₆と例としてCu(NCS)₂が構成するアニオン層の構造を示す。図から両者の構造には大きな違いがあることが分かる。PF₆は正八面体の球形に近い構造をしており、層内では各分子が孤立して配置している。これに比べて、Cu(NCS)₂は鎖状の長い分子で、隣り合う分子の間には相互作用が存在する。一般的なBEDT-TTF化合物では、アニオン層においてもCu(NCS)₂の様なネットワーク構造を持つ場合が多い。これは、高温有機超伝導体の開発に関連して、より大きな構造を作るアニオン分子が採択されたためである。このようなネットワーク構造を持っていた場合、当然分子の脱離は容易ではなくなってしまうと考えられる。一方、PF₆はむしろ例外的に、その影響が現れやすい構造を持っていたために、初めて分子脱離による表面の安定化が実現したと推測される。結晶の構成要素が原子である場合は、イオン性が周期的欠陥構造のような表面の安定化構造を形成する駆動力として働くことが分かっている。しかし、この結果は、構成要素がより大きな分子である場合には、分子の大きさや分子間の相互作用の強さによって、その影響の表れ方が変わってくることを示唆している。例えば、Cu(NCS)₂のような分子脱離が起きない場合には、何か別の安定化構造が発現していることを示唆するSTM観察の結果が得られている(図2-14[13])。これは、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂のアニオン層の構造を示していると思われるSTM像である。その構造を詳細に検討した結果、一つおきのアニオン分子の明るさが異なっていることが明らかにされている。この報告では、アニオン層の一次元性に関連して、電荷密度波のような特異な構造が発現していると考察されている。しかし、これまでのPF₆表面における考察などから、これは表面の電荷的な不安定性を反映した構造である可能性が考えられる。

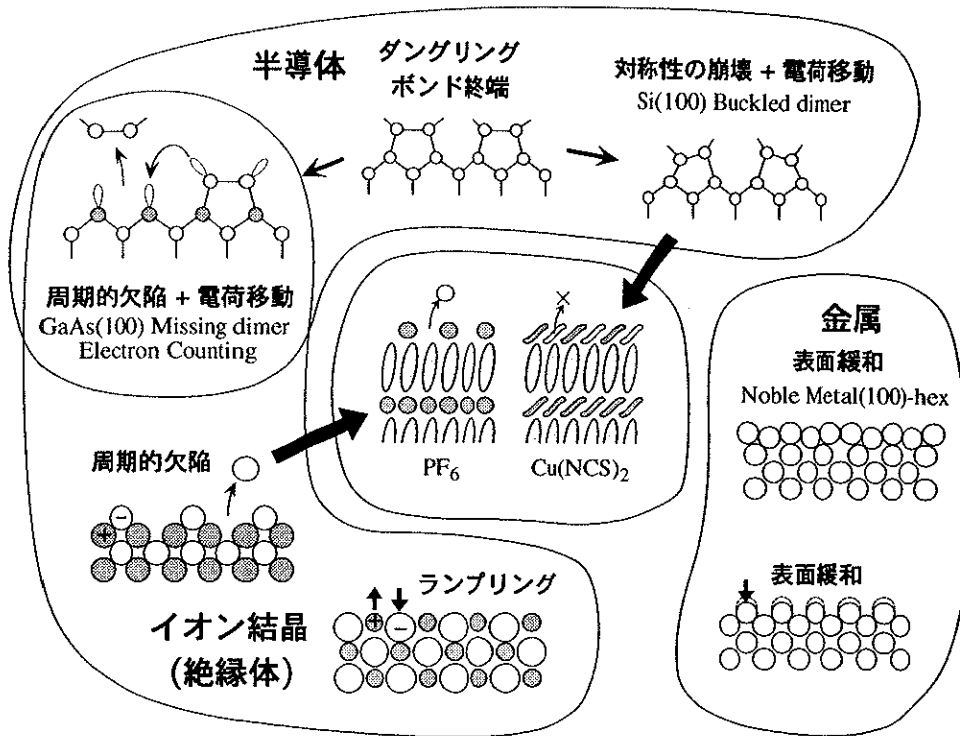


図4-10 無機結晶の表面構造と、BEDT-TTF化合物のアニオン層表面で観察された構造安定化との比較。

以上、BEDT-TTF化合物のアニオン層からなる表面の構造について考察を行った。この結晶ではイオン性によって、表面の電荷がバルクの半分に減少しなければならないが、これがアニオン層表面にエネルギー的に不安定な状態を引き起こし、表面構造発現の要因になる可能性が高いことが分かった。つまり従来、分子性結晶では劇的な表面の構造安定化は起こらないと考えられていたが、この考えはBEDT-TTF化合物の様なイオン性分子結晶には当てはまらない場合がある。実際、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆のアニオン層で観察された周期的欠陥構造は、無機結晶で観察されている表面再構成構造とほとんど同一のメカニズムによって説明できる(図4-10)。一方、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂などでは、構成要素が分子であることの影響が現れている。このことからBEDT-TTF化合物は、今後表面で新たな物性が発見される物質として非常に興味深いと言える。

4-2 カチオン層の表面構造

4-2-1 カチオン層表面のSTM観察

前節では、BEDT-TTF系有機伝導体のアニオン層の表面構造について検討を行った。その結果、理想的な表面はエネルギー的に不安定な状態であり、新たな安定化構造が発現することが明らかとなった。その原因となった性質は、イオン結晶の極性表面に付随する本質的なものであることから、当然カチオン層のBEDT-TTFが表面に存在する場合についても、何らかの影響が現れていると考えられる。また、カチオン層は結晶の伝導を担う層でもあるため、何らかの変化が直接表面の物性に影響を与えることも考えられる意味で非常に興味深い。そこで、前節と同じ β -(BEDT-TTF)₂PF₆のカチオン層について、STM/AFMを用いた表面構造の観察を行った。

先述したように、この結晶の表面では主に二種類の表面構造が観察されている。前節における考察から、その一方がアニオン層であるPF₆が表面に存在した場合の構造であることが分かった。従って、図4-3で示した残りの一方が、カチオン層の構造を示していると考えられる。このSTM像からは、アニオン層の場合と違って周期的な分子脱離は起きていないように見受けられる。そこで、先ずカチオン層における分子脱離の可能性について考察を行った。

表4-2は、PF₆の場合と同様に分子の電荷が変化した場合の、原子軌道間相互作用とこれらの総和で表される分子の安定性(凝集エネルギー)の変化を表したものである。カチオン層の場合も、表面に存在する分子一つ当りの電荷は、バルク分子の+0.5に対して半分の+0.25であることが予想されている。表から、BEDT-TTFの場合、分子の電荷が減少するとむしろ安定化する方向に変化することが分かった。この結果は、電荷の減少によっ

表4-2 BEDT-TTF 分子の凝集エネルギーの分子電荷依存性.

分子電荷	0.0	+0.25 (Surface)	+0.5 (Bulk)	+1.0
パウリ反発(eV)	121.029	122.029	123.029	124.029
静電引力/反発(eV)	-166.935	-166.935	-166.935	-166.935
軌道間相互作用(eV)	-681.841	-680.787	-679.496	-676.213
凝集エネルギー(eV)	-152.998	-151.916	-150.600	-147.270

て分子構造が不安定化する PF_6 の場合とは全く異なる。また、 $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ からなるアニオン層では分子脱離が起きないという STM 観察の結果から、分子脱離が起こるには分子間相互作用の強さが大きく影響していると考えられる。この場合、BEDT-TTF は伝導層を形成していることから分かるように、当然隣り合う分子と大きな分子間相互作用が存在する。これらの要因から、BEDT-TTF で構成されるカチオン層では分子脱離が起きる可能性は究めて低いと考えられる。この結果をふまえて、カチオン層についても結晶構造との対比から STM 像の同定を試みた。

4-2-2 STM 像の解釈

図4-11に、改めてカチオン層のものと思われる STM 像と、X線回折から得られたバルク中での分子配列の模式図を示す。カチオン層のユニットには四つの分子が含まれており、やや複雑な配置をしているため、まず、どの位置で大きなトンネル電流が観察されるかを明らかにする必要がある。STM 像におけるトンネル電流の大小は、フェルミ準位近傍の状態密度の大きさに対応している。従って、結晶表面における、フェルミ準位に近い電子軌道の分布を調べることで、STM 像の輝点が

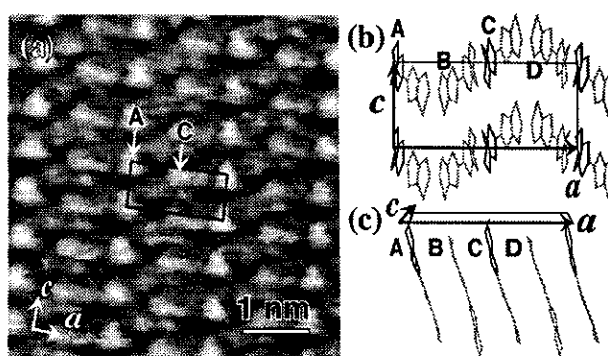


図4-11 $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{PF}_6$ のカチオン層表面の STM 像(図4-3)と、分子配列の模式図。

表4-3 BEDT-TTF の HOMO の成分.

Atomic Orbital	Composite Ratio
C 2p	30.5 %
S 2p	66.1 %
S 3d	3.4 %

どの様な位置に表れてくるかを明らかにすることができる。再構成などを起こす無機結晶では、特別に表面構造のモデルを考える必要が生じるが、結晶の構成要素が分子の場合、分子軌道の分布を調べることで、おおよその電荷分布を知ることができる。そこで、密度汎関数法を用いた分子軌道計算を行った。

計算には、X線回折から得られた結晶中の分子についての原子座標に基づいた構造モデルを使用している。結晶中では、BEDT-TTF 分子の両端にあるエチレン基($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)による立体障害から、理想的な構造から多少歪んでいるためである。この歪みは、エネルギー準位や HOMO の空間分布等に影響を与えることが分かっているが、その程度はあ

まり大きくはないと予想される。また、STM 像の解析で重要になるのは、フェルミ準位近傍の電子である。結晶の伝導バンドは、BEDT-TTF の HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) が形成していることが知られているので、この分子軌道について検討を行った。表4-3は計算で得られた結果で、HOMO がどのような原子軌道で構成されているかを表している。計算の結果、HOMO は主に S や C の π 軌道で構成されていることが分かった。その傾向は、HOMO の分布を実空間に展開した図4-12を見るとよく分かる。

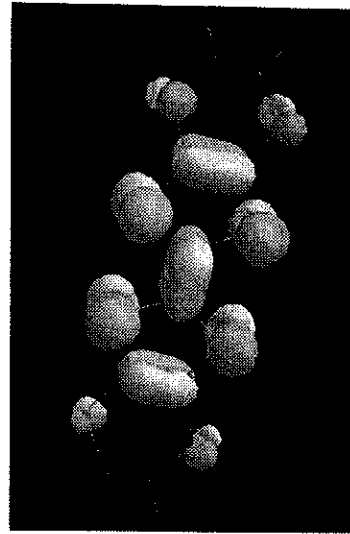


図4-12 BEDT-TTFのHOMO空間分布. 0.1 au^{-3} の等状態密度面を表示している。

HOMO は、中心に近い原子の方により多く分布し、表面に接する分子末端部では密度が低い様子等が分かる。また、実際に表面に近い部分の HOMO の分布を

表したのが図4-13である。分子末端の二つの S の内の一方に近い部分で、強度が大きくなっていることが分かる。これは図4-14に示すように、分子が表面に対して垂直ではなく、約 16° 程度傾いているために、表面により近い S 上で HOMO の分布が大きくなっていると考えられる。その他に、ユニット中の四つの分子は図4-15に示すように、より相互作用の大きい分子間でダイマーを形成しており、その内の一つずつが同じように表面に迫り出している。

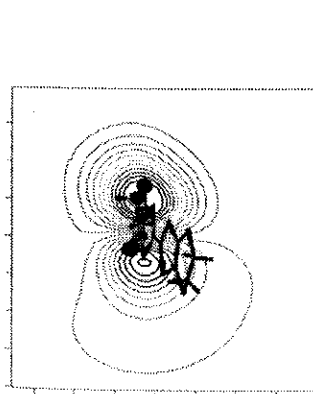


図4-13 BEDT-TTF のHOMO の表面に平行な面についての分布図. 分子末端の水素原子から約 0.2 nm の位置。

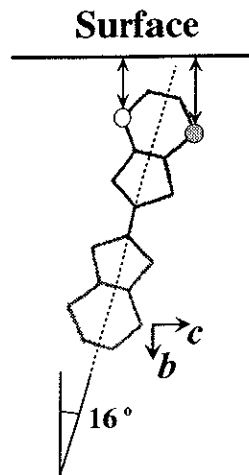


図4-14 BEDT-TTF分子の表面に対する傾き. b - c 面からの投影図。

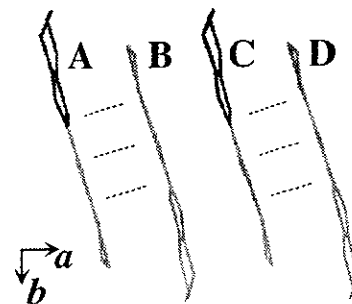


図4-15 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ におけるBEDT-TTF分子のダイマー化。

4-2-3 表面安定化構造の発現

これらの考察をもとに、ユニット中でトンネル電流が大きくなると予想される位置を模式的に図示したものを図4-16に示す。図は、ユニットの隅と、中心からややずれた位置の2ヶ所でトンネル電流が極大になることを示している。しかし、この結果を先ほどのSTM像と比較すると、若干異なる点があることが分かる。バルクでは、ユニット中の二つのダイマーの構造は、表面に垂直な軸(*b*軸)を中心に反転した関係にある。従って、バルクの構造が反映されている場合、*c*軸方向に沿った分子の列は、*a*軸方向のユニット当たり2本の同じ輝度で観察されるはずである。しかし、表面ではその二つのダイマー(分子)が異なる輝度で観察されているため、明るい分子列は一本だけで、もう一方はやや暗く観察されている。その傾向は、表面の断面プロファイルを調べるとよく分かる。図4-17は、*a*軸方向に沿って一ユニット分のプロファイルを平均化したものである。その結果、二つの分子列には高さにして、約0.02 nmの差が生じていることが分かった。このような傾向は、トンネル電圧の極性等によらず一定しており、BEDT-TTFが表面に存在していると考えられるSTM像では必ず表れている。

また、このような構造が表面に特有なものであることを示す結果が、すでに図4-6で示したPF₆のアニオン層表面の観察で明らかになっている。それは図4-6において、下層に観察されたBEDT-TTF層は、およそバルクと同じ環境で同じ電荷を持っていると考えられるが、ここでは表面で観察されているような分子列間の構造の違いは現れておらず、予想されたように、ユニット中に同じ輝度の分子列が二本存在している。また、この傾向

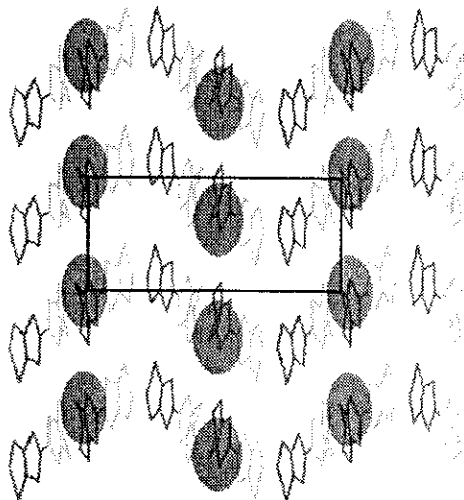


図4-16 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ のカチオン層をSTM観察した場合に予想される、輝点の配列と分子配列の関係。

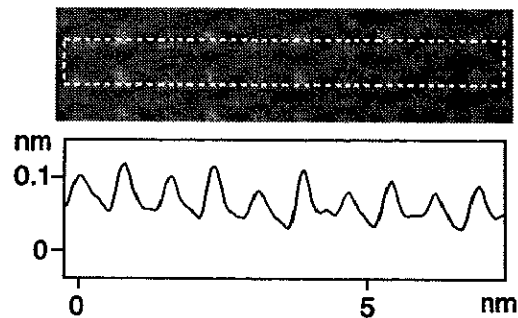


図4-17 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ のカチオン層をSTM像(図4-3)について得られた分子列の高さ情報。

は、図4-8の AFM 像においても同様である。これは STM において表面に特有なカチオン層の構造が観察されたことを示唆する重要な結果であると考えられる。

また、同様の現象はこれまでも、他の幾つかの BEDT-TTF 化合物表面でも実際に観察されている。第二章の図2-11[8]、図2-12[9]で示した結果は、Magonov らによって観察された $(\text{BEDT-TTF})_2\text{TiHg}(\text{SCN})_4$ 、及び $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ のカチオン層表面の STM 像である。これらのいずれの場合も、一次元伝導軸方向に配向した分子列には、明暗が交互に表れており、やはり結晶構造からは異なる様子が観察されている。一方、図2-12に示した AFM 像では、各分子列が均等に観察されている。これらの結果から、Magonov らは STM 像における変化は局所電荷密度の偏りに起因し、その原因は STM 観察に伴う二次的な要因、例えば探針から受ける電氣的、力学的な圧力による影響等によって説明されている。つまり、これまで表面の本質的な構造として取り上げた例はほとんどないと言える。しかし、アニオン表面の観察で明らかになった表面の不安定性等を考慮すると、カチオン層表面でも同様の安定化構造が表れても不思議ではない。そこで、表面における変化が電子状態だけの変化なのか、それとも構造を含めた変化であるのかを明らかにするため AFM 観察による検討を行った。

4-2-4 カチオン層表面のAFM 観察

図4-20は、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆表面でAFM観察を行った結果で、カチオン層表面の構造を示していると思われる像である。これは、STMで観察された構造によく似た特徴を示している。まず、*c*軸方向に沿った分子列が存在し、ユニットの大きさ等も結晶構造によく一致する。そして、STM像で見られた隣接する分子列間にも構造的な違いが表れていることが分かった。図4-21は、*a*軸方向に沿った断面プロフィールを、*c*軸方向に1ユニット分積算し平均をとったプロフィールである。その結果、二つの分子列の間には約0.03 nm程度の高さの違いが表れていることが分かった。つまり、STMで観察されていた分子列間の構造の違いは以前から指摘されていたような電子状態の微妙な偏りだけではなく、実際に構造の変化を含んだものであることが分かった。

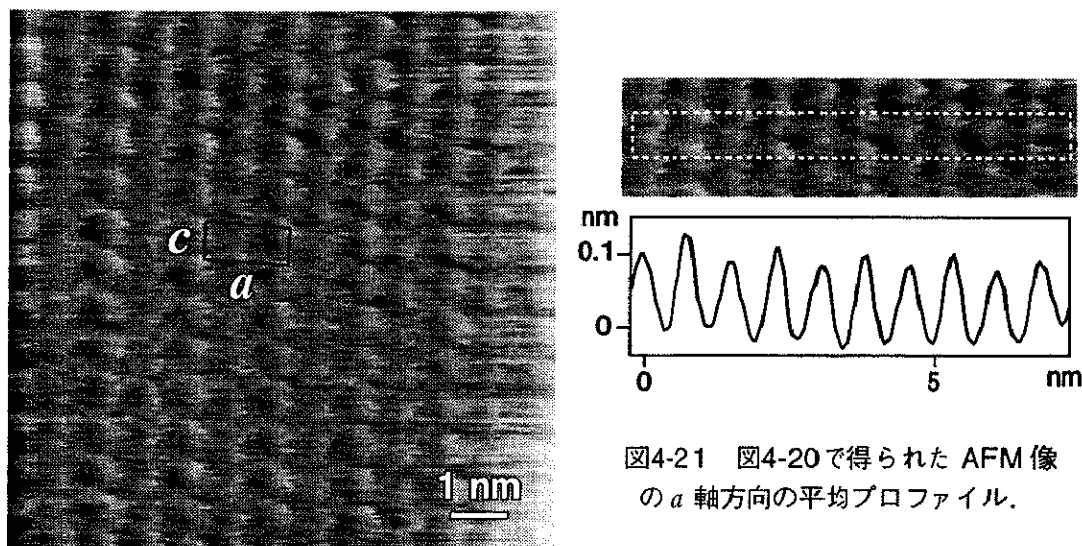


図4-20 β -(BEDT-TTF)₂PF₆カチオン層のAFM像($F_{REF} = 0.5$ nN).

図4-21 図4-20で得られたAFM像の*a*軸方向の平均プロフィール.

4-2-5 BEDT-TTF 化合物のカチオン層表面

先述したように、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆のカチオン層で観察されたような表面に特異な構造は、これまで、他の幾つかのBEDT-TTF化合物の表面でも観察されている。しかし、従来BEDT-TTF化合物を含めて、分子性結晶の表面では、無機結晶で見られるような多彩な表面構造は観察されないと考えられてきた。また、BEDT-TTF化合物の場合、これまでの結果では、このような変化が観察されるのはSTMだけで、一方AFMでは観察されないことから、本質的な議論の対象にはならなかった。しかし、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆の

表面を観察した結果、アニオン層における表面再構成や、カチオン層の分子列が対称性を崩す現象が AFM によっても観察されたこと等の新しい情報が得られた。つまり、分子列間の対称性崩壊は BEDT-TTF 化合物の典型的な表面構造である可能性が考えられる。

そこで、その原因について詳しく考察する前に、他の BEDT-TTF 化合物では、同様の現象が観察されるのかについて検討を行った。まず、図4-22に β -(BEDT-TTF) $_2$ AsF $_6$ の STM 観察の結果を示す。この結晶は、 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ とアニオン分子PF $_6$ の P を V 属の As で置き換えた結晶で、両者はほとんど同じ結晶構造、物性を示すことが知られている。ただ、伝導の次元性については、 β -(BEDT-TTF) $_2$ AsF $_6$ がユニットセルの膨張に伴って、やや二次元性の強い性質が現れており、金属-絶縁体相転移の転移温度も ~ 264 K と若干低くなっている。この結晶表面の STM 像では、 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ とほとんど同じ構造が観察されていることが分かる。これは、 β -(BEDT-TTF) $_2$ AsF $_6$ でも、同じように分子列間の構造変化が起きていることを意味している。

図4-23は、 α -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の AFM 像である。この結晶は、 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ と組成は同じであるが、結晶構造が異なっているため、半導体的な電気的特性を示し、相転移などは起こさない。しかし、この場合もシート内の分子配列は β 結晶に酷似しており、 c 軸方向に沿った分子列構造が AFM でも観察されている。そして、この結晶においても一列置ききの分子列間に明暗が存在している。また、カチオン層のユニットには分子が二つ含まれており、 a 軸方向のユニットは β 結晶の場合の約半分の大きさになっている。従って、この表面では a 軸方向に2倍周期の構造変化が起きていると言える。

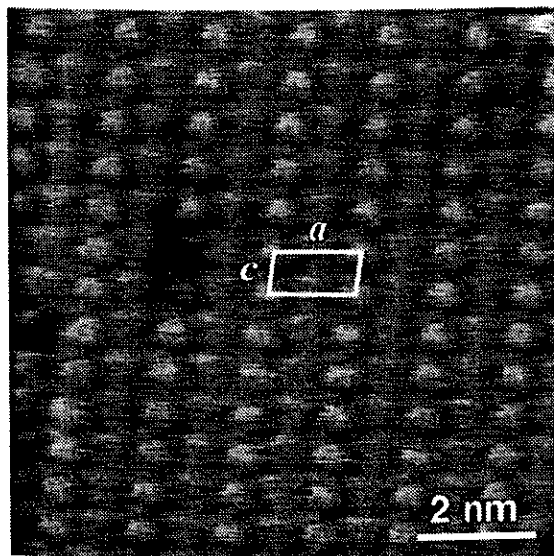


図4-22 β -(BEDT-TTF) $_2$ AsF $_6$ のSTM像.

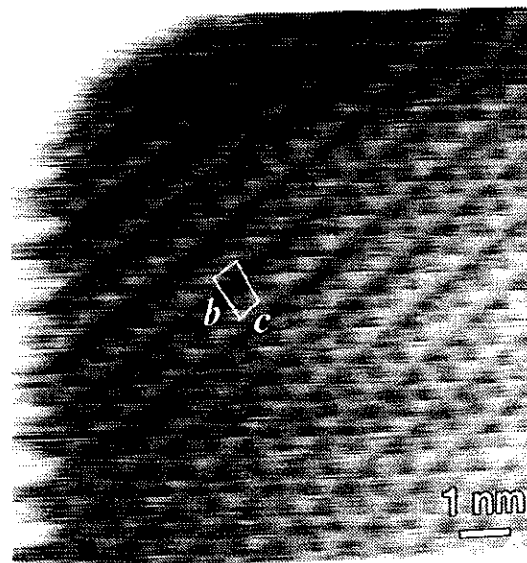


図4-23 α -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ のAFM像.

以上は、一次元的な分子列構造を持つ結晶についての結果であるが、構造なども全く異なる、二次元的な伝導を示す結晶についても同様の考察を行った。図4-24は、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ のカチオン層に対応すると考えられる STM 像である。また、あわせてこのカチオン層の分子配列の模式図を図4-25に示す。この結晶は、通常の BEDT-TTF 化合物とは異なり、ダイマー化した分子が井桁構造を作るように配置している。その結果、伝導の異方性もシート内ではほとんどな

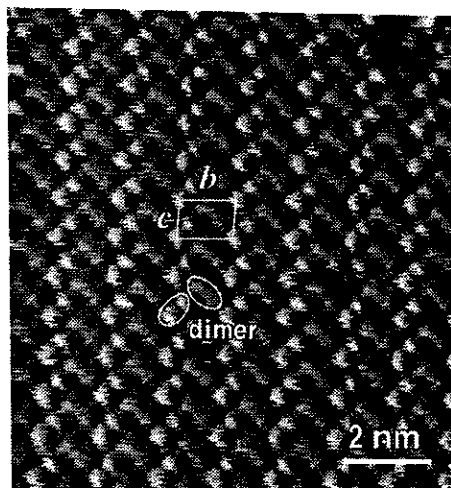


図4-24 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の STM 像。

い、二次元的な伝導を示すことが知られている。しかしこの場合もやはり、ユニット内のダイマー間で明るさの違う構造を持った STM 像が得られている。その結果、表面ではバルクとは異なる一次元的な性格が顕著に現れている。また、同じ表面を今度は AFM で観察した結果を図4-26に示す。その結果、STM と同じように、ユニット内で明るく観察されているダイマーは一つだけであることが分かった。さらに AFM 像をよく見ると、この場合さらに超周期の構造が存在していることが分かった。これは、逆に STM では観察されていない構造である。原因についてまだ確かなことは分かっていないが、恐らく AFM の探針からの圧力が関係している可能性がある。このように、多くの BEDT-TTF 化合物で、分子列もしくはダイマーの間で構造の違いが現れている。次節では、その原因について光電子分光を用いて詳細な検討を行う。

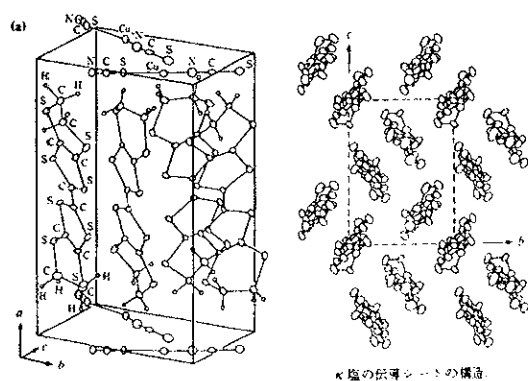


図4-25 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の結晶構造とカチオン層の分子配列の模式図。

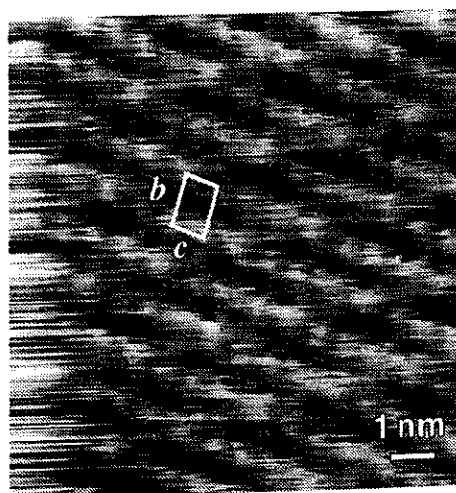


図4-26 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の AFM 像。STM 像と同じようにダイマー間に明暗の違いがある。さらに、ユニットセルより大きな周期の構造が見られる。

4-3 光電子スペクトルの解析

STM/AFM 観察の結果、カチオン層が表面に存在する場合、表面構造にバルクと違った特徴が現れていることが分かった。その結果、分子のエネルギー状態には、何らかの変化が現れている可能性がある。そこで、表面分子の電子状態を調べるため、X線光電子分光を用いて、内殻準位の光電子スペクトルの測定を行った。X線源には、Al K α 線 (1486.6 eV) を、結晶の回折を利用して単色化したものを使用した。測定では、BEDT-TTF の HOMO を形成する S 2*p* 軌道に注目した。

まず、標準試料として BEDT-TTF 単体の結晶を粉末にしたものについて測定を行った。一般に、S 2*p* 軌道の光電子スペクトルは、スピン軌道相互作用により分裂した二つのピークが現れることが知られている。その結果、低結合エネルギー側には S 2*p*_{3/2} のピークが、またその約 1 eV 程高結合エネルギー側に、ほぼ同じ半値幅で半分のピーク面積を持った S 2*p*_{1/2} のピークが現れる。従って、標準試料の測定は、BEDT-TTF の S 2*p* におけるピークの分裂がどの程度であるかを調べるのと共に、分子が中性(0価)の状態であるときの、ピーク位置、半値幅などを調べる意味も含んでいる。図4-27に、その結果を示す。図には、スペクトルをガウス-ローレンツ混合関数でフィッティングした結果についても、あわせて表示してある。その結果、スペクトルは主にスピン軌道相互作用により分裂した二つのピークのみで構成され、ピークの両側にサテライトピークなどが全く現れていないことが分かった。また、ピーク位置は S 2*p*_{3/2} が 163.726 eV、S 2*p*_{1/2} が 164.912

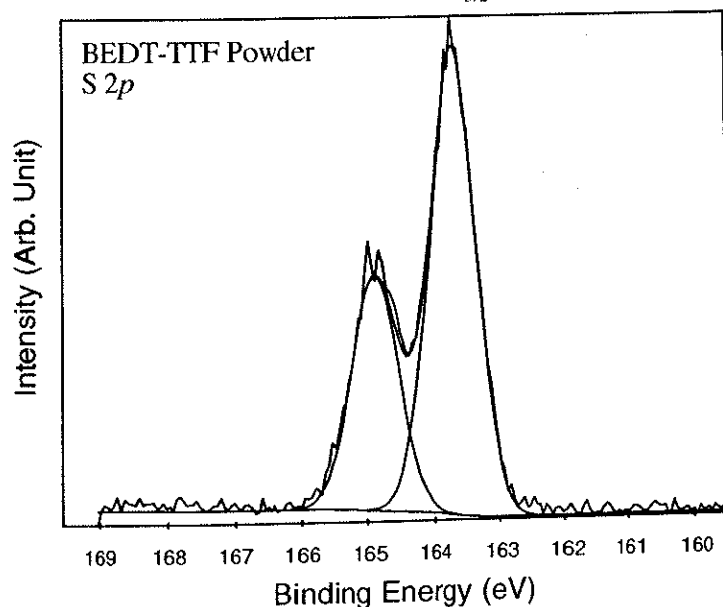


図4-27 BEDT-TTF 単体結晶の S 2*p* 光電子スペクトル。

eV、半値幅は 0.804 eV、ピーク間隔は 1.186 eV であった。

この結果をふまえ、実際にアニオンと組み合わせて、電荷移動錯体を形成した場合のスペクトルの測定を行った。試料には、先ず STM/AFM 観察で表面構造の存在が明らかになった、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ を用いた。図4-28が、その結果である。詳しい解析を行うにあたって、先ずスペクトルへのバルク分子の寄与の度合を検討する必要がある。

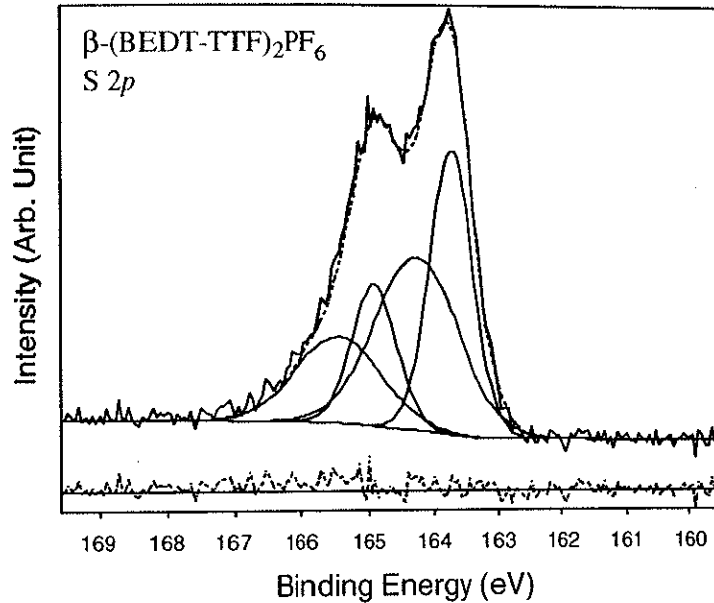


図4-28 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ のS 2p光電子スペクトル。

この測定条件における、光電子脱出深度は高々1.5 nmである。従って、表面にカチオン (BEDT-TTF) 層が現れていた場合、その1.6 nm以上深いところにあるバルク分子の寄与はほとんどないと考えられる。一方、表面にアニオン (PF₆) 層が存在する部分については、バルク分子の寄与が考えられる。しかし、STM/AFM観察から得られている結果では、実質的にアニオン層で覆われた表面は高々一割程度であるため、この影響も決して大きくないと考えられる。そこで、スペクトルは概ね表面に露出している BEDT-TTF 分子より得られたと考え、考察を行った。

スペクトルの特徴として先ず第一にあげられるのは、0 価分子の場合とは異なり、複数の成分が混在している様に見える点である。この点については、錯体中の分子が、混合電子価状態であることを考慮する必要がある。実際の電子価については、バルクで +0.5 価、表面で +0.25 価であることが、STM/AFM 観察の結果などから推測されている。このような場合は、X線による光電子の励起に必要な時間が、価電子が一つの分子に滞在する時間より十分短ければ、+1 価の状態と、0 価の状態が分離したスペクトルが得られる。

そこで、0 価分子についてすでに得られた結果を用いて、スペクトルの分離を試みた。ここで、0 価分子のスペクトルについては、半値幅と分裂幅を固定し、ピーク位置と強度を最適化した。また、もう一方の +1 価に仮定した成分については、分裂幅のみを固定した関数を設定した。この二つの成分を用いて、スペクトルを分離した結果については、すでに図4-28に表示してある。

その結果、0 価分子の成分は、図4-27で得られた結果とほぼ同じ位置($S 2p_{3/2}$ に換算して163.733 eV)に存在することが分かる。また、+1 価と思われる成分は、ややブロードな形状で0 価成分の高結合エネルギー側(164.255 eV)に現れている。これは、分子(原子)が正に帯電した場合、電子はより強いクーロン引力を感じるため高結合エネルギー側に現れたものである。しかしここで、両成分のエネルギー差が約0.5 eV 程度であることに、注目しなければならない。通常 TTF 系の分子では、 $S 2p$ の +1 価と、0 価の状態には約1 eV 程のエネルギー差ができることが知られている。従って、高結合エネルギー側の成分を+1 価の成分とは決め付けられない可能性がある。実際、+1 価と、0 価のエネルギー差 $\Delta\epsilon$ が 1 eV だったと仮定すると、X線がそれぞれの状態を判別するには、 $\hbar/\Delta\epsilon \sim 6.6 \times 10^{-16}$ s 程度の時間が必要である。一方、電子が一つの分子に滞在する時間は、伝導帯のバンド幅 $4t_{ff} \sim 0.8$ eV に対応し、その値は $\hbar/4t_{ff} \sim 5.3 \times 10^{-16}$ s 程度と、両者はほぼ同じオーダーであることが分かる。この場合 +1 価と、0 価の状態は明確に分離されずに、平均的な状態として観測される可能性を考慮する必要がある。その上で、実際得られたピークを検討してみると、結合エネルギーのシフトは +1 価と、0 価の中間的な値であり、状態分離の揺らぎを反映していると考えられる半値幅の広がりも見られる。従って、スペクトルの分離で得られた高結合エネルギー側の成分は、このような分子電荷の中間的な状態の存在を示すものである可能性がある。この推測に基づいて考えると、スペクトルの分離によって現れた二つの成分は、それぞれ 0 価分子と+0.5 価分子の平均的な存在確率を表すことになる。また、これらのピーク面積比が、46:54 と約半々であったことを考えると、XPS の解析から得られる表面層の平均電荷は 0 ~ +0.5 の間、約 +0.25 前後となり、表面電荷量の予想にもよく一致する。

これまで述べてきた表面分子の電荷量に加えて、この結果から得られる表面分子の状態に関する情報で重要なものがもう一つある。それは、表面の分子は、バルクのように一様に同じ電荷を持つのではなく、幾つかの状態の異なる分子が存在している可能性があるという点である。つまり、表面の分子がバルクと同様に一様な電荷を持っていたとすれ

ば、光電子放出時間に関する考察から、スペクトルは図4-27のようにほぼ単一の成分で占められるはずである。しかし、実際図4-28では少なくとも二種類もしくはそれ以上の成分が含まれていることを意味する結果が得られている。これらのピークが、ユニット中で電荷の異なる各々の表面分子に対応していると考え、複数の成分が含まれていたXPSの結果は、直接STM像などにおける分子列間の変化に対応させて考えることも可能であるといえる。

4-4 考察

これまでの光電子スペクトルの解析から、表面には異なる電荷を持った分子が存在している可能性が示唆された。この結果を踏まえてSTM/AFM観察で明らかにされているカチオン層表面の構造安定化現象について考察を行った。

STM/AFM観察の結果では、カチオン層の構造安定化は周期変化は、ほとんどユニットセル内での変化で説明できている。従ってこの場合、ユニット内の状態を二分化する最も単純で現実的な選択は、ダイマー間の局在と、ダイマー内の局在の二つであろうと考えることができる(図4-29)。そこで、先ずこれらの可能性について、順に検討してみた。

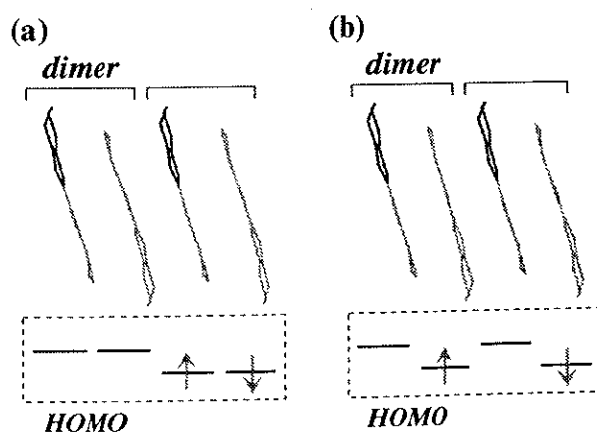


図4-29 ダイマー間局在モデルとダイマー内局在モデルの概念図。

4-4-1 ダイマー間局在モデル

STM/AFM観察の結果では、ユニットの二つのダイマーの片方が、より明るく観察されることが分かっている。一方の分子に存在確率が高くなれば、当然STMでは明るく観察されるので、この現象は、ダイマー間局在モデルによく一致する。ただしこの場合は、一般的に考えられているようなフェルミ準位近傍の電子についての存在確率の違いだけで

単純に結論付けることはできない。それは、表面の全電子密度に対応した像を与えるAFM観察によっても構造の違いが確認されているためである。従ってこの場合は、層間に働く静電引力の大きさを考えることによって、現象を説明することができると考えられる。

図4-30にそのモデル図を示す。この結晶は、分子間で電荷移動が起きていることによるイオン性の静電引力が、各層間に働く相互作用を占めている。すなわち、カチオン層表面で、時間平均的な分子の電荷量に差が生じれば、当然下層のアニオンとの静電引力にも、差が生じるはずである。その結果、0価に近い分子は真空側に迫り出し、正に帯電した分子は逆にバルク側に押し込められるといった構造的な変化が起こると考えられる。つまりこれは、BEDT-TTF表面では電荷の偏りと同時に、分子の相対的な位置の変化が起こり得ることを意味する。また、分子の電荷量が増加した場合、局所的な仕事関数の変化が起こり、これがトンネル電流の大きさに与える可能性も考えられる。

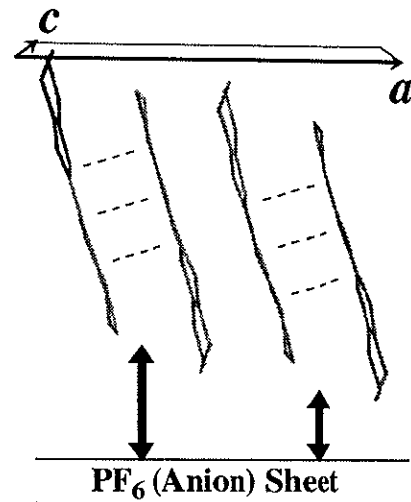


図4-30 静電引力の変化による層間距離の変化。

このように、ダイマー間で電荷の局在が起きた場合、ダイマー間で輝度の違いが現れるSTM/AFM観察の結果を非常によく説明できる。

4-4-2 ダイマー内局在モデル

ここで言うダイマー内局在とは、構造やエネルギー状態の違いから、ダイマーを構成する分子の間で電荷の局在化が生じることを意味する。ただしこの場合は、局在化の結果層間の静電引力の差などから表面構造に変化が現れたとしても、STM/AFM観察で得られている隣接するダイマーの間で構造の違いが現れている状況を直接説明することはできない。しかし、結晶表面のポテンシャルを想定した分子軌道計算の結果、ダイマー内でHOMOの準位に差が生じる可能性があることが分かった。

BEDT-TTF化合物などの、イオン性を持つ分子性結晶について、バルクの状態を想定して分子軌道計算を行う場合、通常結晶内のポテンシャルは考えない。これは、隣接するイオンの対称性から、実質的なポテンシャルがキャンセルされるためである。しかし、結晶の表面ではこの対称性が崩れるために、そのバランスは崩れてしまう。そこで、実際の

分子軌道計算においてもポテンシャルを想定する必要がある。この場合、表面の仮想ポテンシャルの大きさは、結晶のイオンの配列を反無限の点電荷の分布で近似して計算した結果、約 3.0×10^9 V/m 程度であることが予想される。向きは、表面に垂直で、真空側からバルクに向かう方向である。また、STM 観察におけるトンネルバイアスはおおよそ 50 mV、探針試料間の距離を約 1.0 nm とすると、ここから生じる電場は、約 5×10^7 V/m であるので、この影響は無視できる。そこで、この値を利用し、ダイマー内の両方の分子について、それぞれフェルミ準位近傍の準位を計算した。図4-31がその結果である。計算の結果、ポテンシャルの向きを 180° 変化させることで、HOMO の準位に約 0.4 eV 程度の違いが生じることが分かった。実際の結晶表面では、 E_2 がダイマー内で表面に迫り出した分子、 E_1 がバルク寄りの分子に対応するので、後者に存在確率が高くなることが予想される。

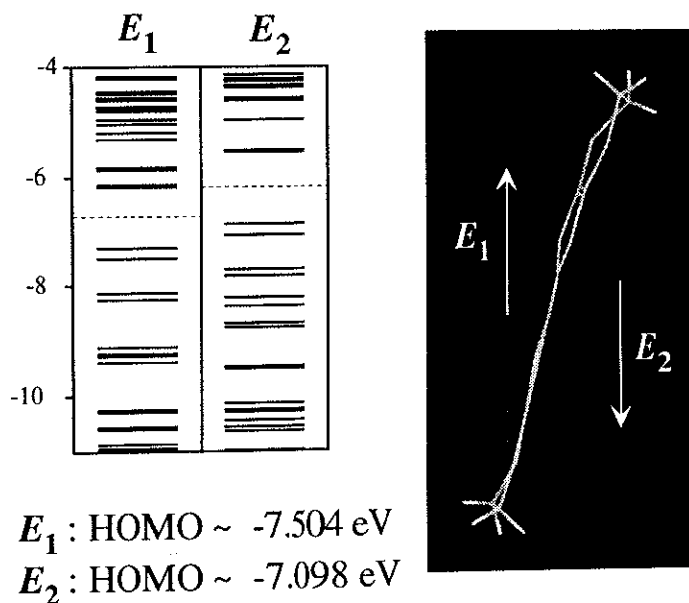


図4-31 結晶ポテンシャルの変化に伴うエネルギー準位の変化.

このようなポテンシャルの向きによるHOMO準位の変化は、分子構造の対称性に関連していると考えられる。BEDT-TTF 化合物の結晶中では、ダイマー化に関連して、BEDT-TTF 分子両端のエチレン基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) の内、特に片側が大きく歪んだ非対称な構造を持っていることが知られている。この傾向は、 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ についても同様で、ダイマーの各分子は非対称な構造を持ち、層に平行な面に対して反転した関係にある。つまり、表面に垂直な電場に対して、互いに反転した構造を持つことが、準位差を生じる大きな原因になっていると考えられる。ただし、実際どの程度のダイマー内の局在が

起きているかについては、表面のポテンシャルや分子構造についてある程度の推測が含まれているため、厳密な議論はできない。しかし、ダイマー内の局在は表面の本質的な現象であることには変わりはない。また、このような現象は、構成要素が原子である結晶では起こり得ない分子性結晶特有の現象である。しかし既に述べたようにこのモデルでは、STM/AFM 観察の結果にみられるダイマー間の像の違いを説明することはできない。そこでさらに、分子構造自体の緩和による影響についても考慮する必要がある。

4-4-3 分子構造緩和モデル

一般に表面では構造的な自由度が増すために、金属結晶表面などでは、原子間距離や充填率を最適化するために構造変化を起こすことが知られている。BEDT-TTF 系化合物では、バルクの BEDT-TTF は隣接する分子の立体障害によって、分子が歪んだ構造を持っているため、表面における構造的な自由度から、この分子構造自体の緩和が起こる可能性がある。そしてその結果として、表面構造に何らかの影響が現れる可能性が十分考えられる。そこで、先ず歪んだ状態の分子と、理想的な構造の分子でどの様な違いがあるのかを明らかにするため、分子軌道計算による考察を行った。

図4-32は、バルク中の分子と、分子軌道計算による構造最適化から得られた分子構造を図示したものである。バルク分子の歪みには、主に二つの大きな特徴が見られる。一つは、バルクの分子は分子長軸方向の中心軸が少し曲がった構造を持つことである。もう一つは、分子末端のエチレン基(-CH₂-CH₂-)の部分の歪みである。この部分は、分子の他の部分に比べると構造の自由度が大きく、結晶中では立体障害の影響を最も大きく受けることが知られている。表面では、真空側への構造的な自由度があるので、表面に接するこの部分については構造の緩和が十分予想される。

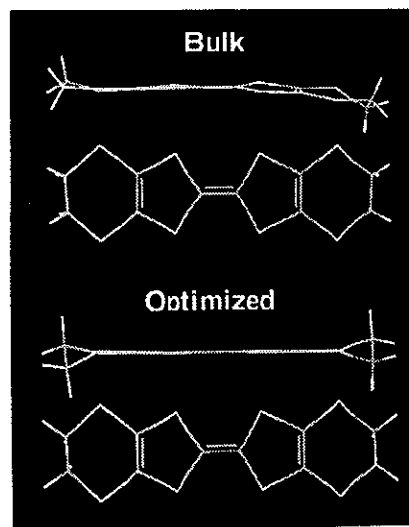


図4-32 BEDT-TTFのバルク内での歪み構造と最適構造の違い。

続いて、分子構造の違いが分子の安定性や、エネルギー準位にどのような影響を与えるかを明らかにするため、図4-32の二つの分子について分子軌道計算結果の比較を行った。表4-4は、原子軌道間の相互作用とこれらの総和で表される分子の安定性(凝集エネルギー

表4-4 分子構造の違いによるBEDT-TTFの凝集エネルギーの変化

分子構造	Bulk	Optimized
パウリ反発(eV)	695.689	599.970
静電引力反発(eV)	-166.935	-155.331
軌道間相互作用(eV)	-681.841	-604.275
凝集エネルギー(eV)	-152.998	-159.456

ギー)が分子構造の違いによってどのような影響が現れているかを表したものである。表からバルク分子と最適化分子では、パウリ反発エネルギーに特に大きな違いが現れており、凝集エネルギーでは、約 6.5 eV 程度の違いが現れている。表面で実際に緩和している分子の構造を予想することは難しいが、バルクの分子と構造が緩和した分子では、最大でこの程度のエネルギー差ができることがこの結果から推測される。

さらに、フェルミ準位近傍と内殻準位についてはどのような違いが現れているかを調べた結果を図4-33に示す。BEDT-TTF化合物の中には、バルク中でも分子構造の違いから HOMO の準位差を生じて電荷の局在化を起こしている結晶があることが知られているが、計算の結果、HOMO の準位については両者の間でほとんど変化が現れないことが分かった。つまり、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ の場合は、HOMO の準位に影響を与える S の結合については、それほど大きな歪みが生じていないことを意味している。この結果から分かることは、表面で分子構造の緩和が起きたとしても、伝導電子の局在化についてはほとんど

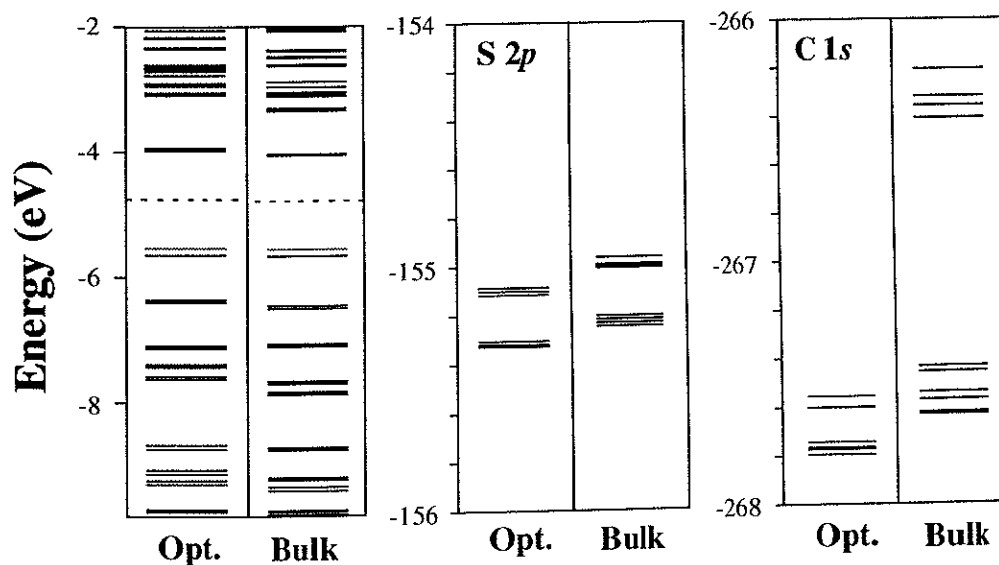


図4-33 分子構造の違いによるエネルギー準位の変化。

ど影響せず、STM像には構造的な違いのみが反映されるだろうということである。これは、ダイマー像の違いについてトンネル電圧依存性などが見られなかったSTM観察の結果と一致する。

一方、価電子準位とは異なり、内殻準位には多少の違いが現れている。全体的に、最適化構造を持つ分子の方が、約0.1 eV程度高結合エネルギー側にシフトしており、内殻準位についても結合の安定化を示唆する傾向が現れている。個別に見てみると、特にC 1s軌道には比較的目立った変化が見られる。BEDT-TTFには10のC 1s軌道があるが、バルク分子のC 1s準位を見ると、その内の四つが低結合エネルギー側の不安定な状態にあることが分かる。一方、最適構造を持つ分子の場合は、このような不安定な結合を示す準位は現れていない。従って、四つの不安定な準位は、エチレン基の歪みを反映して、不安定になったCの結合に関するものと考え、分子中のエチレン基に関するC原子の数ともよく一致する。

図4-34は、Liuらによって得られたC 1sの光電子スペクトルである[43]。表面において分子構造の緩和がなければ、主ピークの低結合エネルギー側、図では右側に、エチレン基の歪みに関連するピークが現れるはずである。しかし、いずれのスペクトルも右側よりも、逆に高結合エネルギー側にショルダーが現れている。そこで、このショルダーを分子

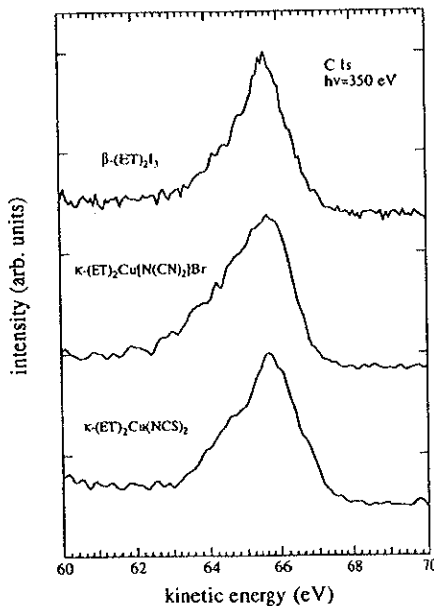


FIG. 7. C 1s core-level spectra measured on (from top to bottom) β -(ET)₂I₃, κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br, and κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, using $h\nu=350$ eV.

図4-34 LiuらによるBEDT-TTF化合物のC 1s光電子スペクトル。

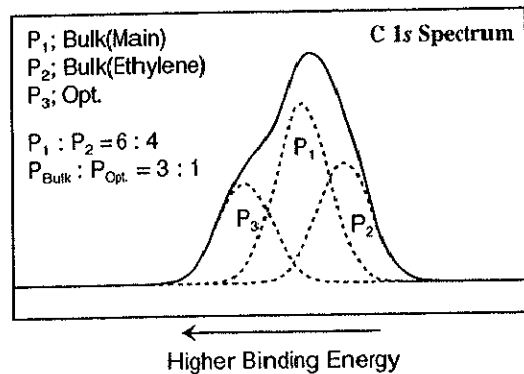


図4-35 C 1s光電子スペクトルの成分に関する考察例。P₁, P₂, P₃はそれぞれ、バルク分子の主ピーク、バルク分子の歪み成分、構造が緩和した分子のピークに対応させている。また、計算結果に基づきP₁:P₂=6:4、P_{Bulk}はP₁とP₂の和を示す。

構造の緩和が起きた場合のピークと仮定して簡単な考察を行ってみた。

図4-35は、図4-33の計算結果から、歪んだ Bulk 分子のピークと、歪みが緩和した Opt. 分子のピークの組み合わせによって、実験で得られた光電子スペクトルの再現を試みた結果である。各ピークの面積比は、図に示したとおりで、バルク分子と Opt. 分子の比率がおおよそ 3 : 1 のとき、実験結果をよく再現できることが分かった。ただし、 P_3 の位置については計算の結果よりも高結合エネルギー側へのシフトが大きい。これは、構造が緩和した分子への電荷の流れ込みがあった場合に起こり得る状況である。従って、計算では構造変化による電荷移動は予想されていないが、実際には電荷の移動も含めた変化が起きている可能性も考えられる。

これまでの考察から、エチレン基の構造緩和は BEDT-TTF 化合物の表面で十分考えられる現象である。そこで、分子構造の変化が STM 像でどの様に現れるかについて、分子軌道計算によるフェルミ準位の局所状態密度プロットから検討を行った。図4-36,4-37は、バルク分子及び Opt. 分子について行った分子軌道計算の結果、得られた HOMO の表面に平行な分布を、分子末端の水素からおよそ 0.2 nm 離れた位置でプロットしたものである。先ず図4-36のバルク分子では、既に述べたように分子末端の S の位置の近くに二ヶ所の状態密度の高い部分があり、さらにこれらには分子の傾きに対応した強度の違いがある。一方、分子構造の最適化を行った分子では、その傾向が強くなり状態密度の分布はほとんど一箇所にかたまっている。そこで、この点を踏まえて、観察されたカチオン層の STM 像について検討を行った。

図4-38は、カチオン層の STM 像と、これまでの考察から得られた表面の構造安定化モデルである。STM 像では本来は等価な構造を持つ分子列間において、平均的な高さの違いと共に、個々の分子に対応する輝点の現れ方にも特徴があることが分かっている。その違いとは図(b)に示すように、明るく観察される分子列では一つの大きな輝点が観察さ

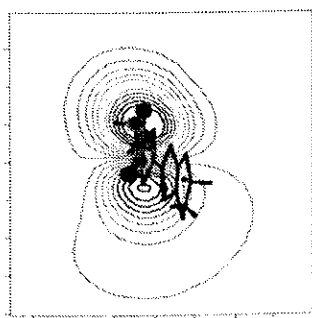


図4-36 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ のバルク分子のHOMO分布.

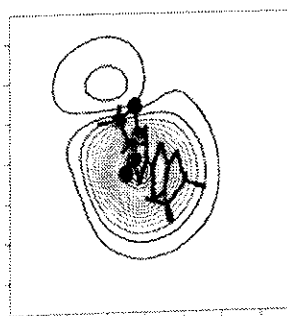


図4-37 分子構造の最適化を行ったBEDT-TTF分子のHOMO分布.

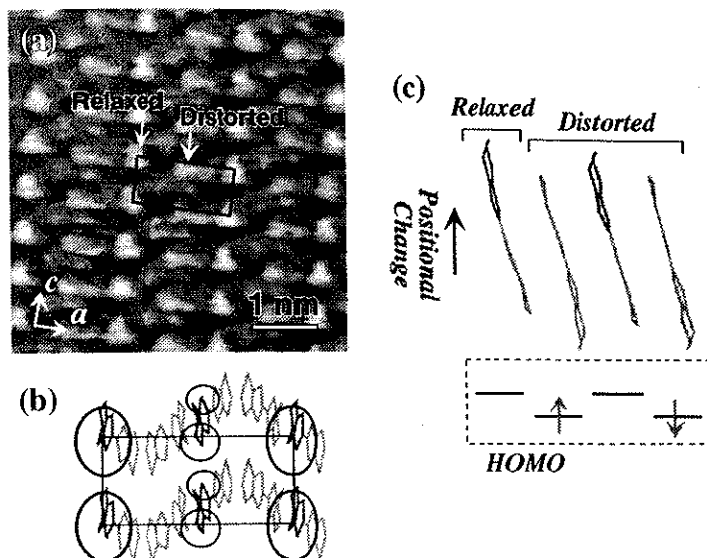


図4-38 (a) STM像(図4-3に同じ). (b) 分子軌道計算に基づくSTM像の予想図. (c) β -(BEDT-TTF)₂PF₆表面のカチオン層の構造緩和モデル.

れ、一方の暗く観察される分子列では、一つの分子当り二つの輝点が観察されている。この違いは、図4-36、4-37で明らかになった、分子構造の違いに起因するHOMOの分布の変化と非常によく一致する。

この結果は、本来等価な構造を持つはずの分子間で、分子構造の違いが現れていることを意味する。つまり、分子構造の緩和の過程で、ユニット内の分子が全て同じように緩和するのではなく、対称性を崩すことでさらに安定な構造を作っている可能性がある。一方の安定化を犠牲にしても、他方の分子をより最適な構造に変化させることで、ユニット全体で、より安定化する方向へ進むことができれば、対称性の崩壊が起こることは十分考えられる。実際、このような現象は表面の構造安定化として珍しいものではない。従って、この場合は、二つのダイマーの真空側の分子が、分子構造の緩和において対称性を崩し、一方はさらに安定な構造を持ち、もう一方はバルク構造に近い歪んだ構造を持った結果、STMに見られる像の変化に至っていると考えられる。また、対称性の崩壊によって、分子ごとの電荷量についても、影響が現れるはずである。

これまで、カチオン層の表面構造発現の原因について考察を行ってきた。まず、XPSの結果から推測された電荷の局在化に関しては、ダイマー間とダイマー内の局在について検討を行い、いずれの状況も表面の分子配列等に影響を与える可能性があることが分かった。また、分子構造自体の緩和によって、表面分子配列への影響が存在することなどが分かった。これらの要因を総合する上で先ず言えることは、二つの局在モデルや分子構造の

緩和は、その性質上決して分離して考えることはできず、またお互い排他的なものでもないということである。つまり、実際には両者の性質が混在している可能性がある。従って、カチオン層の表面構造は、分子構造の緩和と、様々な形の電荷の局在が、結晶構造などにも影響され、微妙なバランスの上に成り立っているものであると言える。このように、BEDT-TTF化合物の表面構造の形成には、結晶の構成要素である分子独自の性質が前面に現れており、分子性結晶の表面構造の大きな特徴になっている。

また、カチオン層の表面構造について、アニオン層の場合と同様に無機結晶の表面構造との比較を行ってみると、次のようなことが分かる。まず、対称性の崩壊と電荷移動(局在化)の組み合わせは、Si(100)表面のバックリングダイマーの形成によく似ている。また、各々の要素間の静電引力に違いが現れる点では、イオン結晶のランプリング構造に見られる現象である。さらに、結合の方向性にとらわれず、表面で最適な分子間距離、相対的な位置を変化させる点では、金属表面の緩和構造が最も近い現象であるといえる。

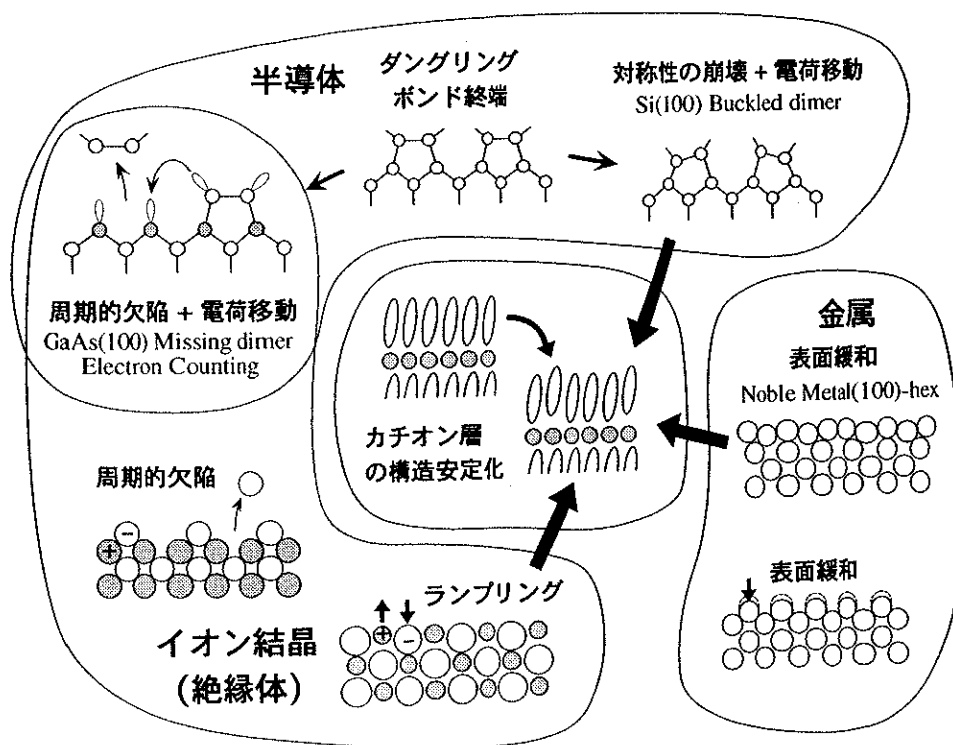


図4-38 無機結晶の表面構造と、BEDT-TTF化合物のカチオン層表面で観察された構造安定化との比較。

4-5 まとめ

本章では、従来表面特有の現象はほとんど観察されないと考えられてきた分子性結晶の一つであるBEDT-TTF系の伝導性有機錯体について、表面構造の発現という観点から検討を行った。その結果、BEDT-TTF系有機伝導体の一つである β -(BEDT-TTF)₂PF₆のアニオン分子層表面で、分子が周期的に脱離することによる表面再構成が観察された。この現象は、結晶が有するイオン性に関連して、表面が極性を持っていることを考慮すると、一般の無機イオン結晶で観察される表面再構成とはほぼ同種のものであると考えられる。さらに、カチオン分子層表面においては、周期的な分子脱離は観察されなかったが、多くの結晶で、分子の配置がやはりバルクとは明らかに異なっており、こちらも表面構造が発現していると考えられる。その原因について検討を行った結果、分子間での電荷の局在化や、分子自体の構造の緩和などの要因が、カチオン分子層の構造と密接に関わり、表面の構造を決定していることが解った。

第五章 表面電荷密度波

第四章において、分子性結晶の一つである BEDT-TTF 化合物は、結晶結合のイオン性に関連して、無機結晶と同様に表面特有の構造を持つことが明らかとなった。また、この BEDT-TTF 化合物は、低次元伝導性を有する物質として知られ、電荷密度波などの低次元電子系特有の物性を示すことが知られている。この電荷密度波については、これまで多くの研究がなされているが、表面においてバルクと異なる特異な性質を見出した例はない。そこで、この BEDT-TTF 化合物の一つである β -(BEDT-TTF)₂PF₆ について、低温 STM 観察を行、電荷密度波が表面で特異な性質を示すかについて検討を行った。

5-1 実験方法

サンプルは、銅板上に銀ペーストを用いて固定し、その銅板を UNISOKU 社製極低温 STM 用のサンプルホルダー(冷却用特別仕様)にセットし測定に用いた。サンプルの固定に関しては、次のような注意をする必要があった。まず、真空中で銀ペーストからの脱ガスを最小限に抑えるために、銀ペーストの使用は最小限に抑えるようにした。その結果、一日程度の乾燥の後でも、常温時で 2×10^{-8} Pa、冷却時で 5×10^{-9} Pa 程度の真空度を保つことが十分可能であった。(多量の銀ペーストを使用した場合、 10^{-7} Pa 程度まで悪化することがある)次に、低温でもサンプル表面における導電を確保しやすいように、銀ペーストは結晶の側面または、上面をも一部覆う形で塗布した。これは、実験に用いる試料について、電荷密度波の発生に伴って伝導度の劇的な低下が予想されるためである。また、STM の探針には、電解研磨したタングステン(0.3 mm ϕ)を用いた。

実験では、加熱などによる意図的な制御は行わず、液体窒素などによる冷却後、室温にもどる過程の自然な温度変化に併せて実験を行った。その結果、主に STM 観察を行った温度範囲付近(280 ~ 290 K)での温度変化率は、約 $0.7^\circ\text{C}/\text{hr}$ と非常に安定した状態を実現することができた。実際の STM 像観察における、熱ドリフト量は $1 \sim 3$ nm/min 以下であったと推測される。温度の測定には、試料ホルダ付近に備えつけてある熱電対を用いた。この実験では、意図的な温度制御を行っておらず、測定系全体は熱的に平衡な状態を

保っているため、実際の試料表面温度と熱電対の温度の差は非常に小さいと推測される。探針のスキャンに使用するピエゾ圧電素子の温度変化による特性変化は、Si(111)7x7 構造の観察により補正した。また、実験の手順上、測定系全体を一度 80 K まで冷却する必要が生じるが、探針、試料ホルダーについては、吸着物の付着を最小限に抑えるため、実際に測定する温度に達してから、測定ユニットに導入した。

5-2 低温 STM

5-2-1 I-V 特性の温度依存性

はじめに、トンネル電流の電圧依存性を温度を変化させ測定した。図5-1は、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ ($T_c \sim 297$ K) についての結果である。電荷密度波が発生した場合、電流電圧特性は数十～数百 meV のギャップ構造を示すことが知られている。測定の結果も、転移温度以下では同様の傾向を示していることから、実際表面層においても電荷密度波が発生していることが示唆される。しかしながら、表面、特に低温での測定の場合、表面吸着層の影響を検討する必要がある。その吸着層が絶縁性であった場合、同様の結果が得られる可能性が十分考えられる。そこで、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ よりも相転移温度の低い β -(BEDT-TTF)₂AsF₆ ($T_c \sim 264$ K) についても同様の測定を行った。その結果、どちらの場合でもギャップ構造は転移温度で発生し始めていることが分かった(図5-2)。このことから、ギャップ構造の発生について、低温にしたことによる吸着物の付着の影響は重要ではなく、表面層の本質的な性質を反映していると考えられる。

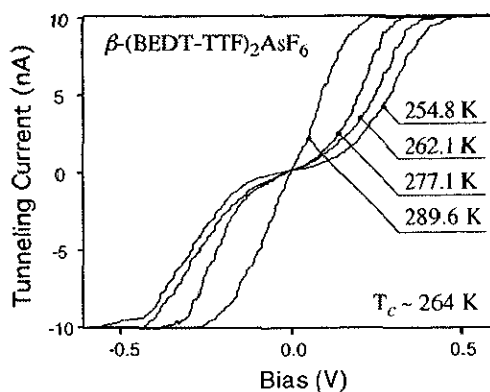


図5-1 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ のトンネル電流の温度依存性。

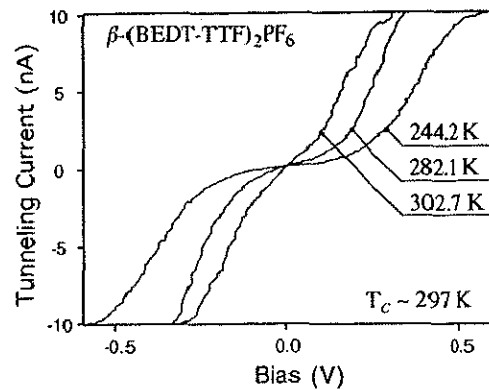


図5-2 β -(BEDT-TTF)₂AsF₆ のトンネル電流の温度依存性。

5-2-2 低温STM観察

次に実際に、表面構造の変化を観察した。この結晶は、転移温度(297 K)以下で劇的な伝導度の低下を示すため、その温度によってはSTMによる観察には困難が生じた。その状況をSTM像の特徴によって分類すると、おおよそ4つの温度範囲に分けることができた。以下、その4つの具体的な状況を順を追って説明したいと思う。ただし、具体的な温度の境界については、探針先端状況などにより多少変化する可能性を認識する必要がある。

まず第一は、220 K以下の探針のアプローチが困難であった温度範囲である。STMでは、像の観察に先立って、試料と探針の間に電圧をかけながら、トンネル電流が観測され始める約1 nm程度まで、両者をゆっくりと近づけていくアプローチと呼ばれる作業が必要である。しかし、おおよそ220 K以下では、アプローチ時にトンネル電流が観測されずに、実際に探針と試料が接触してしまい、STM像の測定自体が不可能であった。これは、結晶が絶縁体的になってしまっているために起こる現象であると推測される。

第二の温度範囲は約220 Kから280 Kの、アプローチは可能であるが表面構造の詳細については観察できなかった範囲である。図5-3に、STM像の一例を示す。以下に示す像は全て、高さ一定モードで測定したものである。このように表面のステップを示すような構造は、しばしば観察されたが、テラス上の詳細な構造については観察することはできなかった。これは、探針先端が先鋭でなかったことも十分考えられるが、試料の伝導度が以前低いことによる影響が大きいと考えられる。つまり、結晶中の電圧の損失や、表面の帯電などにより、試料表面と探針間で適性な電圧を保つことが困難になることが予想される。そうした場合、探針が試料から異常に近づいたり離れたりしてしまうことで、像が安定して得られなくなってしまう

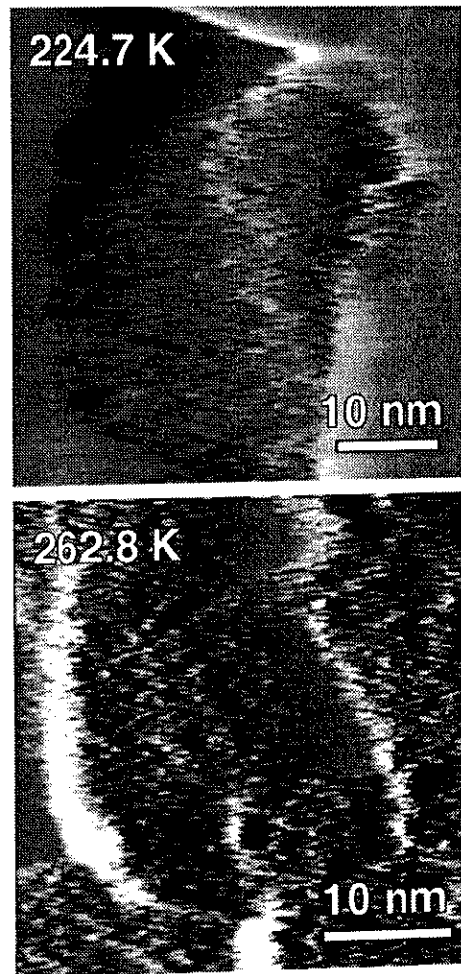


図5-3 β -(BEDT-TTF)₂PF₆の低温STM測定の結果($I_t = 0.3$ nA, $V_s = 1.0$ V).

う。そのため、詳細な構造の観察が困難になっていると考えられる。

しかし、このような現象も 280 K 以上の温度範囲では改善され、より詳細な構造の観察が可能になってくる。図5-4は、約 285 K で観察されたやや広い範囲の STM 像の一例である。ここで、伝導軸は図中に示した c 軸の方向である。結晶軸の方向は、結晶が c 軸方向に細長い特異な形状を示すため、STM 像でその方向を特定することができる。従って、この c 軸方向に配列した分子列に沿って超周期的な構造が現れていれば、それは、電荷密度波の発生による構造である可能性が高い。しかし、ここに示す像では、室温で観察されたような

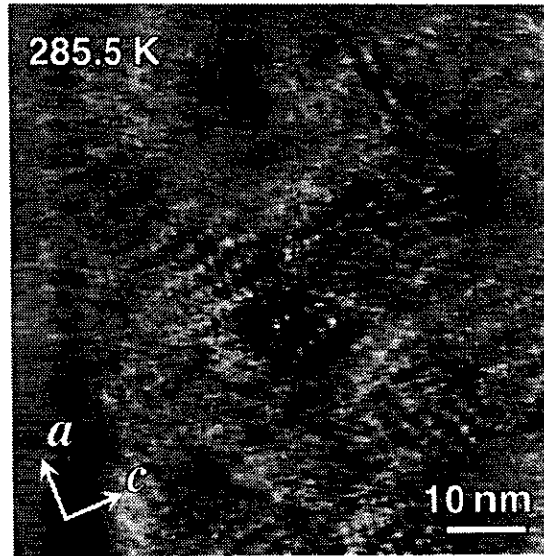


図5-4 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ の低温 STM 測定の結果. 周期構造が発現した温度範囲での広範囲の像.

分子列の様な構造は見られず、むしろ、いろいろな方向に並んだ輝点の列から成る無秩序な構造が観察されている。また、 c 軸方向に配列した輝点の列も、確かに存在していることが分かる。そこで、この輝点の列の周期を調べたところ、約 3.0 nm とバルクで予想されている電荷密度波の周期 1.33 nm よりもかなり大きいことが分かった。しかしこれらの構造は、測定地点を変えると大きく変化するような傾向があり、また、同一地点においても時間的な変化を示す場合も観察されている。

次に示す3枚の STM 像は、同じ地点で約4分置きに連続的に観察した像である (図5-5)。はじめに存在した構造は、像の上方より出現した別の構造と混在する状況を経て、最

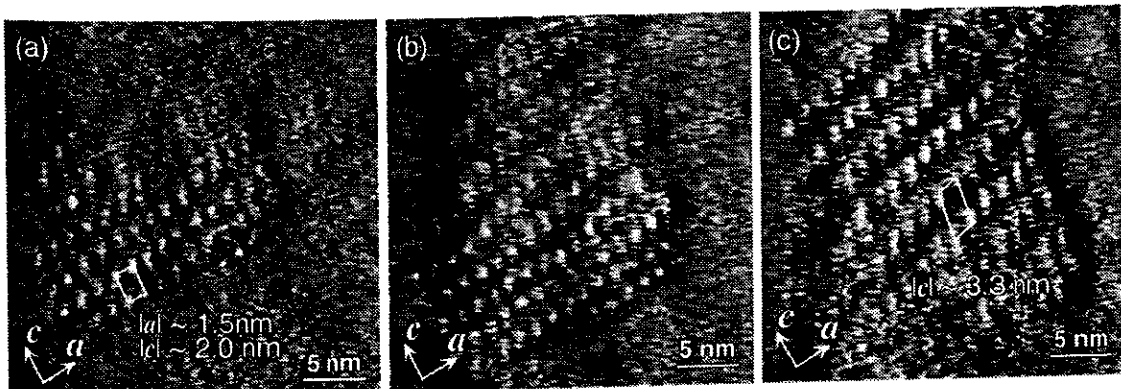


図5-5 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ の低温STM測定の結果. 周期構造の拡大図(連続像). 構造の変化が見られる.

後には全く別の構造に変化していることが分かる。そこで、表面構造の詳細な検討を行うために、より安定に存在していると思われる幾つかの特徴的な構造を挙げてみた。その結果、少なくとも次に示す二つの構造が示された。参考にこれらの構造の特徴を、模式図を用いて表したのが図5-6である。その両者の構造とも、*c* 軸方向に配列した輝点の列を示していることが分かる。また、この輝点の列間の距離は約 1.5 nm と、分子列間の距離 1.49 nm に非常に近い値であることが分かった。従って、この輝点の列は、分子列に沿って現れているという意味では電荷密度波による超周期構造である可能性が十分考えられる。しかしながら、先に示した図と同様に、*c* 軸方向の周期は Type 1 の構造で約 2.6 nm、Type 2 の構造で約 3.3 nm と、バルクで観察される電荷密度波の構造に対して非常に長い周期であった。また、バルクの電荷密度波は、分子列間で位相のそろった、つまり、分子列と電荷密度波の節は、直角に交わるはずであるが、Type 1, 2 の構造とも、超周期構造の単位ベクトルは直角には交わらず、分子列間で位相がずれていることを示している。また、その傾向は Type 2 の構造においてより顕著に現れていることが分かる。

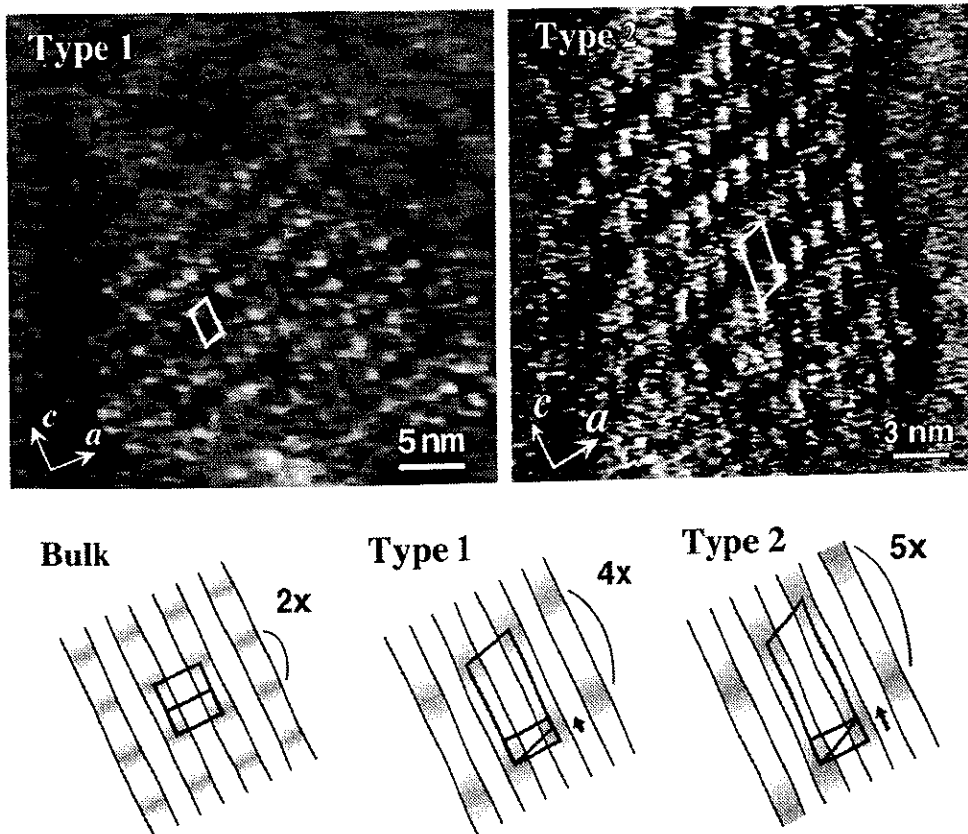


図5-6 β -(BEDT-TTF)₂PF₆の低温表面で観察された安定な周期構造 ($V_s = 1.0$ V, $I_t = 0.3$ nA, T ~ 285 K). 2種類存在する.

そして最後に290 K以上の温度範囲での結果を図5-7に示す。この温度範囲では、先述したような超周期構造は観察されず、大気中で観察されたものに非常に近い、 c 軸方向に沿った分子列の様な構造が観察された。ただし、 c 軸方向の分解能は十分ではなく分子一つ一つの構造まで確認することはできなかった。

このように非常に広い温度範囲で STM 観察を試みた結果、特に約 280 から 290 K の温度範囲で特異な超周期構造が存在することが分かった。さらに、これらの構造はバルクの電荷密度波と比べてみる

と明らかに異なる物であることが分かった。しかし、真空での測定では、いずれの温度範囲に置いても大気中で観察されたほどの分解能で像を得ることは困難であり、超周期構造の正確な周期を基本格子に照らし合わせて検討することはできなかった。ただし、先述した通り非常に注意深い実験を行うことで、これらの像は非常に安定した状態で観察されており、分子列間の周期も非常に小さい誤差で測定されている。従って、この温度範囲での超構造の出現は十分にその原因を検討するに値する特異な現象であることは確実である。そこで、観察された構造が、電荷密度波の構造として妥当なものか判断するため、表面の状況を想定したTight Binding法によるバンド計算を行った。

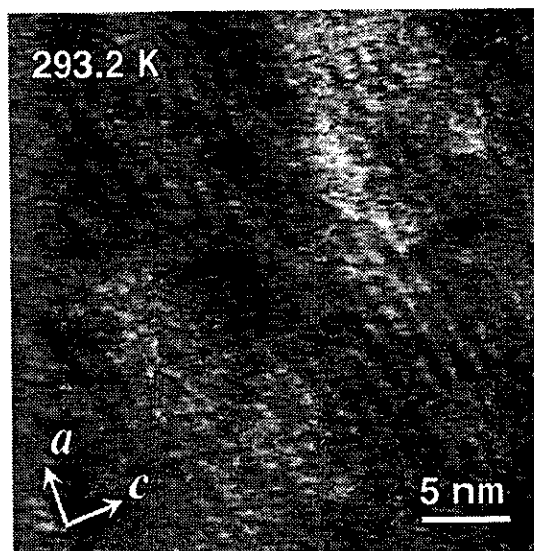


図5-4 β -(BEDT-TTF)₂PF₆の低温 STM 測定の結果. 周期構造は消え, 分子列構造が観察されている.

5-3 理論的考察

5-3-1 分子性伝導体のバンド計算

電荷密度波はフェルミ準位近傍の電子とフォノンの相互作用によって発現する現象である。従って、フェルミ面の形状を調べることで、ある程度起こり得る電荷密度波の構造を知ることができる。そこで、有機伝導体についても、バンド計算から導いたフェルミ面の構造によって観測される電荷密度波を説明する試みが実際行われている。しかし、もともと有機伝導体のようにユニットセル中に数十から百以上の原子を含む場合、エネルギーバンドを計算することは容易ではない。従って、Tight Binding 法のような、かなり荒い近似を用いる方法が古くから行われているが、有機伝導体のような π 電子共役系のバンドについては、これが非常に良い近似になっていることが良く知られている。そこで、今回はこのTight Binding 法を用いて表面におけるバンド構造、フェルミ面形状の議論を行った。

5-3-2 Tight Binding 法

Tight Binding 法は、もともと分子軌道の計算方法として良く知られているものである。簡単に説明すると、分子中の各原子にそれぞれ一つずつの原子軌道を仮定し、その最近接間の相互作用のみを考慮することで、エネルギー準位や分子軌道を計算する方法である。ここでは導電性分子結晶の伝導バンドの構造を調べるために、この方法を多少拡張して計算を行っている。つまり、結晶の構成要素は分子であるため、原子軌道の代わりに分子の軌道 R_i を最小単位と考えている。さらに、エネルギーの波数依存性を調べるため、 R_i にブロッホの定理に基づいて位相因子を加えた次式を分子の波動関数として用いる。

$$|\Phi_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_i} e^{ik \cdot R_i} |R_i\rangle \quad \text{式 5-1}$$

そして、これらの線形結合を系全体の波動関数として(式5-2)、シュレーディンガー方程式(式5-3)に代入することで、ユニットセル中の分子数分の次数を持った行列(式5-4)の固有値問題に帰着させることができる。

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |\Phi_i\rangle \quad \text{式 5-2}$$

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \tag{式 5-3}$$

$$H_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{ij} e^{ik \cdot (R_j - R_i)} \langle R_i | H | R_j \rangle \tag{式 5-4}$$

従って、 $\langle R_i | H | R_j \rangle$ が分かれば、固有値、固有関数を求めることができるが、この値の厳密的な値を計算することは困難であるため、何らかの近似を行う必要が出てくる。特に今回取り上げるような分子性伝導体については、隣接する分子軌道間の空間的な重なり(オーバーラップ)を基準に算出したパラメータ t で置き換えて計算する方法が良い近似を与えることが知られている。この値は実験等によっても求めることができるが、一般的には拡張ヒュッケル法など分子軌道計算から導き出す方法が一般的である。具体的には、まず結晶の構成要素となる分子の、対象となる準位の軌道(ドナー分子については HOMO、アクセプタ分子については LUMO)を計算し、実空間に展開する。そして、実際の結晶構造に対応させて分子を配置させた場合、この分子軌道が隣り合う分子間でどれだけ重なりを持つかを、規格化した積分値 S として表す。そして、この S とバンドの準位に対応した補正因子 E の積をもって t を表している。従って、分子の構造や、結晶の構造についての情報のほとんどが、この t に含まれていることになる。

次に実際にこの方法を用いて計算した、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ のバンド構造を図5-8に示す。この物質は、一次元系に特有な低温での絶縁体相転移を抑えるため、結晶構造を操作し二次元的な伝導性を発現させた物質で、実際 10 K 程度で超伝導体に相転移することが知られている。実際、Tight Binding 法で計算したバンド構造も二次元的な性質を

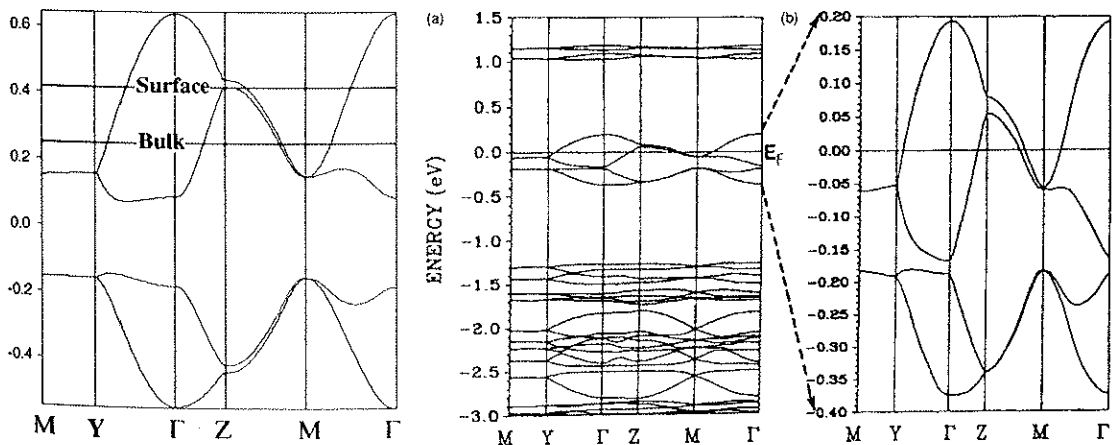


図5-8 Tight-Binding法により計算した κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂のバンド構造.

図5-9 第一原理計算による κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂のバンド構造結果.

示す特徴が得られている。また近年では、計算機の発達によって有機伝導体等でも原理的な手法を用いたバンド計算の結果も報告され始めている。図5-9は、同じ κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂のバンド構造を、第一原理計算で求めた結果である[44]。両者を比べてみると、バンドの実質的な幅以外はほとんど差はみられず、実質的なバンドの構造を議論する上では全く問題はことが分かる。また、Tight Binding法においては、 E がこのバンド幅を左右するパラメータであるため、実験結果などをもとに容易に最適化することが可能である。

5-3-3 表面バンド構造の計算

以上の要因から、Tight Binding法は非常に簡単なバンド計算法の一つであるが、有機伝導体のバンド構造を議論するには十分実用的な方法であることが分かった。しかし、今回は特に表面の電子状態を調べることが大きな目的である。従って、表面のバンド構造を計算するには特別にその性質を反映させる必要がある。そこで、フェルミ面の構造に最も大きな影響を与え得る要因として、表面に置けるフェルミ準位の変化に注目した。一般的なBEDT-TTF化合物では、アニオン-カチオン分子間の電荷移動が存在するため、結晶はイオン性を持つことが知られている。また、BEDT-TTF化合物は、伝導、絶縁シートが交互に積層する構造を持ち、表面はどちらかのシートのみで終端されるいわゆる極性表面になっている。通常、無機のイオン結晶の極性表面では、結晶全体の静電ポテンシャルを平均に保つために、表面全体の電荷のうちある一定量が減少しなければならない。有機伝導体であるBEDT-TTF化合物の場合もイオン性を持つ点で同様であるため、結晶構造等から、表面分子の電荷はバルク分子のちょうど半分になっていることが推測されている。通常、電荷量が必要な生じた場合、表面でイオンの被覆率を変化させて電荷の補償を行う現象が一般的であるが、特にBEDT-TTF層ではそのような現象はこれまで観察されておらず、実際に分子の電荷量が増加した状態で表面に存在していると考えられる。ここで考慮すべきは、BEDT-TTF分子の電荷量はそのまま、伝導シートのキャリア数に対応しているという点である。つまり、バルクのBEDT-TTF分子は、一分子あたり0.5個の電子をアクセプタ分子に奪われてしまうため、HOMOの伝導バンドを形成された場合の占有率は $(2-0.5)/2 = 0.75$ となる。しかし、表面における一分子あたりの電荷量がバルクの半分、+0.25であった場合、その分の変化を考慮した占有率 $(2-0.25)/2 = 0.8125$ に対応する新たなフェルミ準位を採択する必要がある。

また、表面においてはもう一つ、表面構造自体の変化がバンド構造に与える影響を考慮する必要がある。BEDT-TTF系の有機伝導体の場合、表面ではバルクと異なる結晶構造を示すことが、STMやAFMによる観察の結果明らかである。通常無機物などでは、実験から得られた表面の原子座標を用いたり、表面を含む二次元的な周期構造を用意して、自発的に表面構造を最適化したりする方法が一般的であるが、どちらについても有機伝導体に応用することは容易ではない。しかし、構成要素が分子であることは、計算をする上では不利な要因であるが、逆に分子性結晶であるため、表面での構造変化をとりあげる必要性は、無機結晶の表面ほど重要ではない点を利用することができる。実際、STMやAFM観察の結果では、表面のBEDT-TTFの分子は、分子長軸の長さ(1.4 nm)に対して高々2%程度変化しているにすぎないことが予想されている。これは、一般的な表面再構成で化学結合や、原子位置が大きく変化する場合と比較すると、非常に小さい変化であることが分かる。従って、今回 β -(BEDT-TTF)₂PF₆の表面バンド構造を計算するにあたっては、表面での構造変化はバンド構造に大きな変化を与える要因ではないと仮定し、森らによって計算された、バルクの結晶構造をもとにしたパラメータを用いることにした。この仮定は、BEDT-TTF化合物と同様の構造変化が期待されるTTF-TCNQ等において、表面構造の変化がバンド構造などの物性には大きく影響しないことを示唆する結果が得られていることから十分妥当なものであると考えられる。

5-3-4 β -(BEDT-TTF)₂PF₆の分子間相互作用

そこで次に、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆についての分子間相互作用の詳細について説明する。この結晶は、一層ごとの伝導(BEDT-TTF)シートの構造が反転しているため、ユニットセルには二層ずつの伝導、絶縁(PF₆)シートが含まれる。しかし、電荷密度波などの物性に関連するバンドは、BEDT-TTFのHOMOからなるバンドを考慮すれば良く、また、各伝導シート間には、絶縁シートが存在し、伝導シート間の相互作用は非常に小さいことが知られている。従って、実際には、伝導シート一層についての二次元的なバンド構造を計算することで、結晶全体の電子状態を議論することができる。図5-10は、伝導シートの分子間相互作用の模式図と、森らによるHOMOのオーバーラップの計算結果である。図から、この結晶の伝導シートのユニットセルには四つの分子が含まれ、これらの間におよそ5種類の相互作用があることが分かる。ここから分かることは、まず伝導軸方向の相互作用 t_3 はすべての分子列について一様である点が挙げられる。一方、 a 軸方向には、分

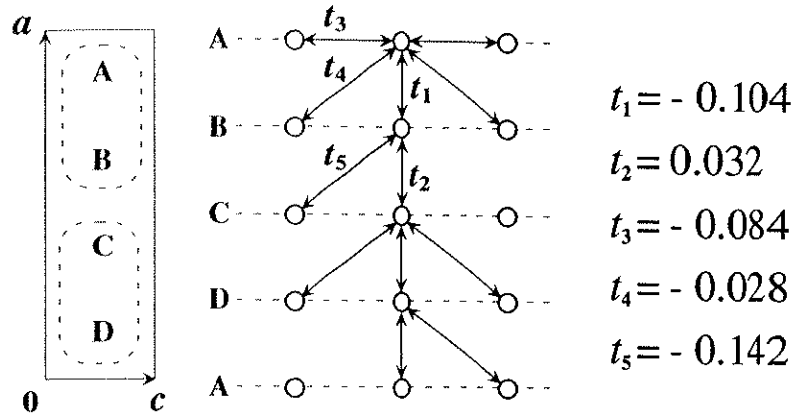


図5-10 β -(BEDT-TTF)₂PF₆の分子間相互作用.

子一つごとに大小二種類の相互作用が存在する。つまり、より大きい t_1 の相互作用が存在する分子間にダイマー化が起きていることを示唆している。また、その他に分子列間で斜め方向の相互作用も大小2種類存在し、こちらは隣り合うダイマーの間で逆に大きな値を持つことが分かる。一般的なBEDT-TTF化合物では、この結晶で言う a 軸方向に分子軌道の重なりが大きくなる傾向が良くみられるが、この結晶の場合、分子一つ置きに存在する t_2 が非常に小さいために、全体的にはむしろ c 軸方向に一次元的な分子間相互作用を示すことが知られている。

5-3-5 β -(BEDT-TTF)₂PF₆の表面バンド構造

実際の計算は、先述したように 4×4 の行列を対角化する問題に帰着する。行列要素には、5種類の分子軌道のオーバーラップや、波数 k_a, k_c が含まれているが、オーバーラップについては既知である。そして、各波数成分についてブリルアンゾーン内で適当に細分化した値を代入し、その固有値を数値計算で求める形で、波数に対するエネルギー分散を調べる計算は FORTRAN 77 で記述したプログラムを作成し、対角化サブルーチンには SSL II の DHEIG2 を使用した。そして、これらの値を用いて実際に計算を行ったのが図 5-11 に示すエネルギーバンド構造である。ここでは、ブリルアンゾーンの第一象限の周回を時計回り方向に一回転する経路でエネルギー分散を表している。ここで、 E の値については、おおよそその HOMO の準位に対応させた -10 eV という値を用いた。また、エネルギーの原点は、BEDT-TTF の HOMO のエネルギー準位に対応している。伝導シートのユニットには四つの分子が含まれるため、計 4 本のバンドが現れている。また、X-U で縮退がみられるが、これは結晶の対称性に関連している。全体的に c 軸方向に大きな分

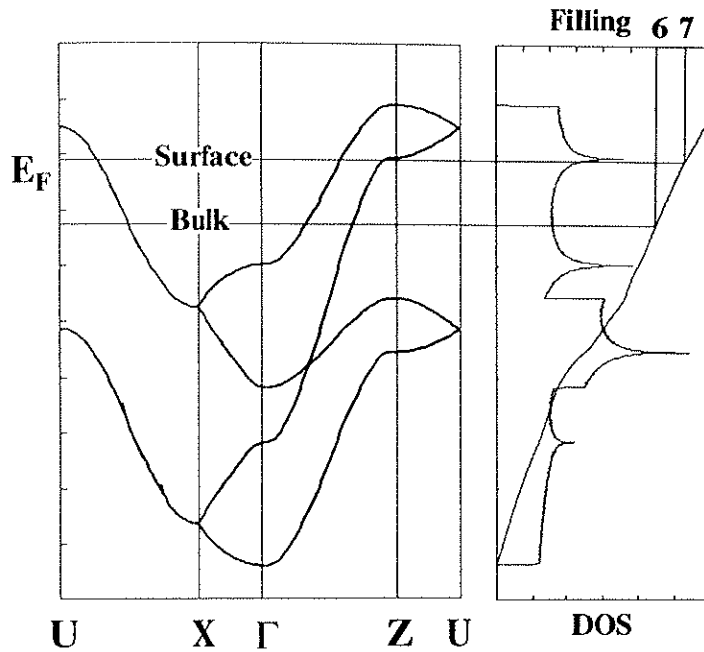


図5-11 β -(BEDT-TTF)₂PF₆のバンド構造と状態密度.

散を持つ構造は、この方向の相互作用の強さ、ひいては一次元的な伝導性を持つことを示している。次に、フェルミ準位を決定するため、状態密度の計算を行った。その結果については図5-11にあわせて示してある。また同時に、状態密度の積分値を表すグラフも記述してある。バルクと表面のバンドの占有率はそれぞれ、0.75(6/8)と0.8125(7/8)であることが分かっている。ここからバンド内でのフェルミ準位の位置が分かる。計算から、バルク、表面の各フェルミ準位は、それぞれ原点から0.176, 0.291 eVの位置に来ることが分かった。バルクについては、ちょうど上側の2本のバンドがHalf-filledになる位置に相当し、表面ではフェルミ準位がやや上がって、3/4-filledに近い形になっていることが分かる。さらに、それぞれのフェルミ準位での状態密度にも違いが現れている。表面のフェルミ準位における状態密度は、ユニットあたり13.6(eV⁻¹)と、バルクの値が7.8(eV⁻¹)であるのに比べて非常に大きい値になっている。電荷密度波の起こりやすさは、フェルミ準位近傍の状態密度にも比例することから、状態密度に関しては、表面の方が電荷密度波が起こりやすい状態であることを示している。

5-3-6 フェルミ面の構造

そこで、それぞれに対応するフェルミ面の構造を、図5-12と図5-13に示す。ここでは、便宜上 a 軸方向に2ユニット分に拡張した方式で記述してある。まず、バルクのフェルミ面の構造をみてみると、予想通り a 軸方向に開いた、つまり c 軸方向に一次元的な伝導性を示唆する構造をしていることが分かる。また、矢印で示したネスティングベクトルに従って、フェルミ面を平行移動すると、うまくネスティングすることが分かる。従って、このベクトルに対応するように c 軸方向に2倍の電荷密度波が発生する。一方、表面のフェルミ面は、 a 軸方向に開いているなど、基本的な構造については同様であるが、やはり多少バルクとは異なる構造をしている。まず第一に挙げられる点は、フェルミ面が全体的に Γ 点から遠い位置に移動しており、結果的に隣り合うバンドとの間隔が狭くなっている。これは、フェルミ準位の変化がもたらす、最も重要な変化である。従って、バルクと同様のネスティングベクトルを仮定した場合、その c 軸方向の成分は、基本逆格子ベクトルの長さに対して約0.23の長さを持つと推測される。これは、このベクトルに対応して電荷密度波が発生した場合、実空間では基本格子に対して約4.3倍の周期を持つことを示している。低温STM観察で得られた超周期構造が伝導軸方向に約4~5倍の周期を示していたことを考えると、計算で得られた値はその周期に非常に近い値であると言える。つまり、STM観察で得られた構造はやはり電荷密度波による超周期構造であると考えることができ、その周期がバルクに比べて非常に長かった点は、フェルミ準位の変化に

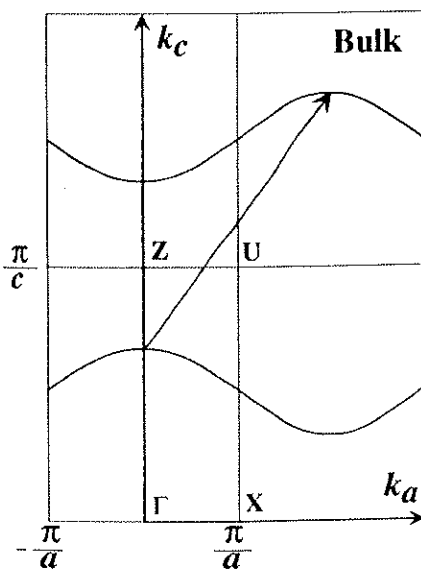


図5-12 β -(BEDT-TTF)₂PF₆のバルクにおけるフェルミ面の構造.

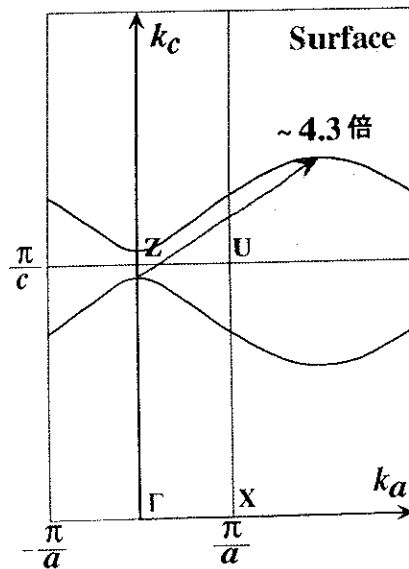


図5-13 β -(BEDT-TTF)₂PF₆の表面におけるフェルミ面の構造.

よっておおよそ説明が可能であることを示している。

また、もう一つフェルミ準位が変化した影響が、フェルミ面の構造に現れている。それは、フェルミ面の曲率の変化である。バルクではネスティングベクトルの始点の部分と終点の部分がほぼ同じ曲率を持っていることが分かる。しかし、表面では始点の部分の曲率は小さくなり、逆に終点の部分では大きくなっている。従って、バルクと同様のネスティングベクトルでは、表面の電荷密度波を良く表現できない可能性がある。そこで、表面またはバルクにおけるフェルミ面のネスティングについて、より詳細に検討するため、電荷密度波の応答関数 $\chi(Q)$ の計算を行った。

5-3-7 電荷密度波の応答関数

一次元的なバンドにおいて、ある波数 Q のポテンシャルが存在したときに、どれだけ電荷密度の分布に影響を与えるかについては、式2-5 に示した関数 $\chi(Q)$ を用いて表すことができた。実際の系についても Montambaux が、同様の表式を用いて応答関数の計算を行っている[45]。

$$\chi_0(\vec{Q}) = \sum_{EE'} \left| \langle \phi_E | \exp(i\vec{Q}r) | \phi_{E'} \rangle \right|^2 \frac{f(E') - f(E)}{E - E'} \quad \text{式5-5}$$

式4-1は、Montambauxが使用した式である。波数 Q のポテンシャルに対する一次の摂動項が加えられている。図5-14は、現実的なフェルミ面の構造において、不完全なネスティングが最適になる可能性を示したモデルである。さらに、図5-15は完全なネスティングが起こる場合と不完全なネスティングが起こる場合の違いを、 $\chi(Q)$ の三次元プロットで表したものである。このように、現実の系についてもTight-Binding法によるバンド計算を拡張することで、応答関数の計算が可能である。そこで、実際に式4-1を用いてこの結晶についての $\chi(Q)$ の分布を計算した。

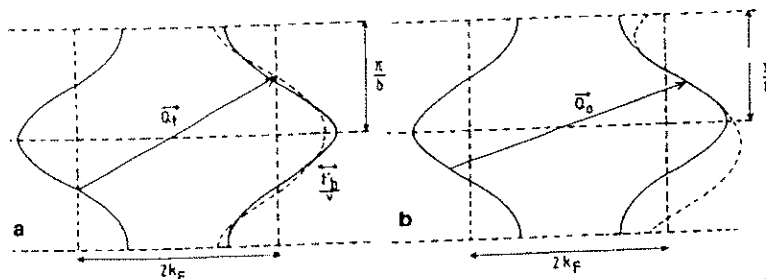


Fig. 2 : Fermi surface in the case $t_a(p) = -2t_b \cos p - 2t_b^1 \cos 2p$. When $t_b^1 \neq 0$, the vector \vec{Q}_t does not perfectly nest the Fermi surface (a). The best nesting vector \vec{Q}_0 connects the inflexion points (b).

図5-14 フェルミ面の不完全なネスティングの概念図。

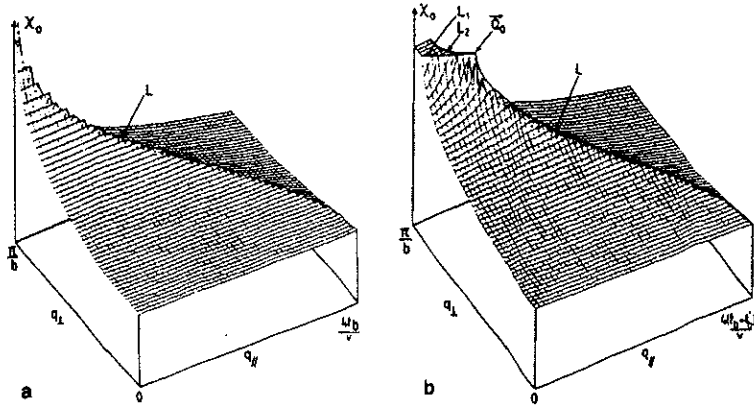


Fig. 4 : Susceptibility $\chi_0(\vec{Q})$ of the non interacting electron gas versus the two components of the nesting vector $\vec{Q} = (2k_F + q_y, q_x)$ at zero temperature. a) $t_b^1 = 0$, there is a logarithmic divergence of χ_0 at $\vec{Q}_T = (2k_F, \pi/b)$. b) $t_b^1 \neq 0$, due to imperfect nesting there is no divergence of χ_0 . \vec{Q}_0 connects the inflexion points of the Fermi surface. The lines L, L_1, L_2 describe the sliding of the two sheets of the Fermi surface one onto another.

図5-15 応答関数 $\chi(Q)$ のプロットから見たフェルミ面のネスティングの完全性, 不完全性の違い.

図5-16は、バルクについて計算した0 Kにおける結果である。その結果、これまで予想された通り $\chi(Q)$ は、 c 軸方向に2倍に対応する $Q = (2\pi/a, 2\pi/2c)$ 付近において、極値を持つことが分かった。また、図5-17に示すように、 c 軸方向については一般的な一次元伝導体に特徴的な対数発散的な挙動を示している。しかし、極大値は有限であることから、フェルミ面は完全なネスティングが可能な形状を持たないことが示唆される。一方、 a 軸方向については極値付近

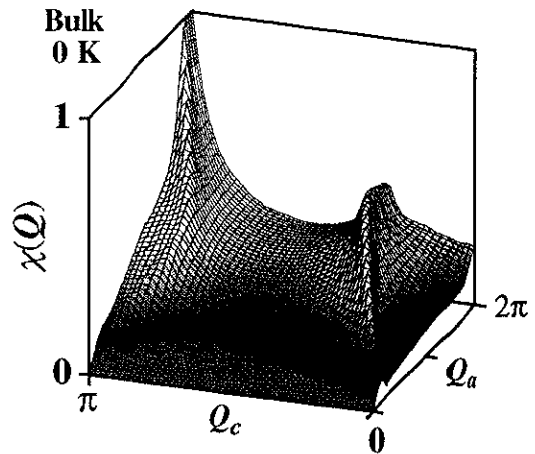


図5-16 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ のバルクのフェルミ面に対応する応答関数 $\chi(Q)$ の三次元プロット.

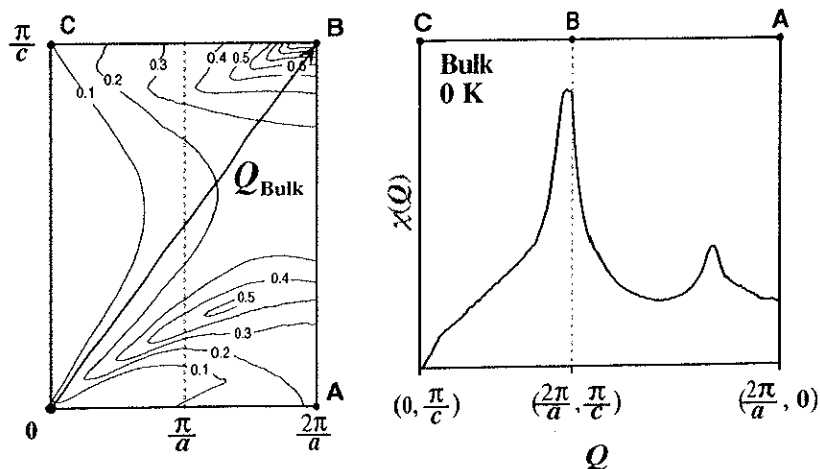


図5-17 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ のバルクの応答関数 $\chi(Q)$.

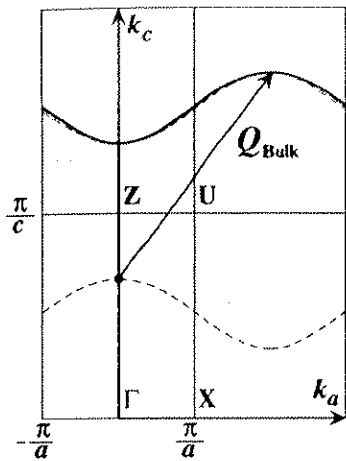


図5-18 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ のバルクのフェルミ面のネスティング.

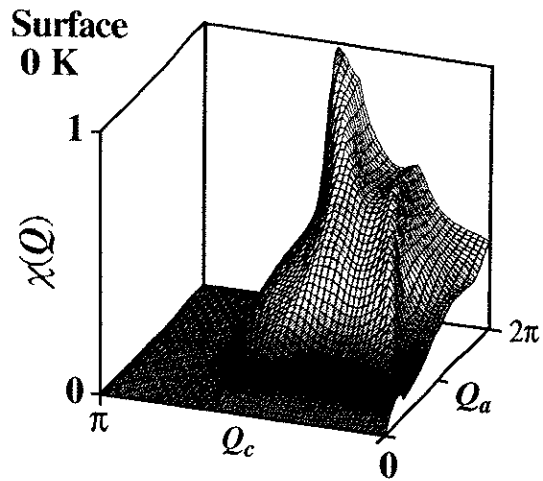


図5-19 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の表面のフェルミ面に対応する応答関数 $\chi(Q)$ の三次元プロット.

でプラトーを示し、ある一定区間では Q_a の成分によらず同じ様な $\chi(Q)$ の値を持つことが分かった。この結果に対応させて、実際にフェルミ面を移動させたものを図5-18に示すが、やはり不完全ではあるが全体的には非常に良くネスティングする様子が表れている。

次に、表面について同様の計算を行った結果を図5-19に示す。その結果、 $\chi(Q)$ の極値は、予想通り電荷密度波の周期が大きくなる方向に大きくずれることが分かった。また、全体的に見ても、バルクの場合に見られた発散的な増加は見られず、 $\chi(Q)$ の値が大きい範囲が比較的広がりを持って存在し、バルクのように一つの決まった構造が現れやすい状況とは異なっている。 c 軸方向に沿ったプロファイル(図5-20)を調べると、極大値は $Q_c =$

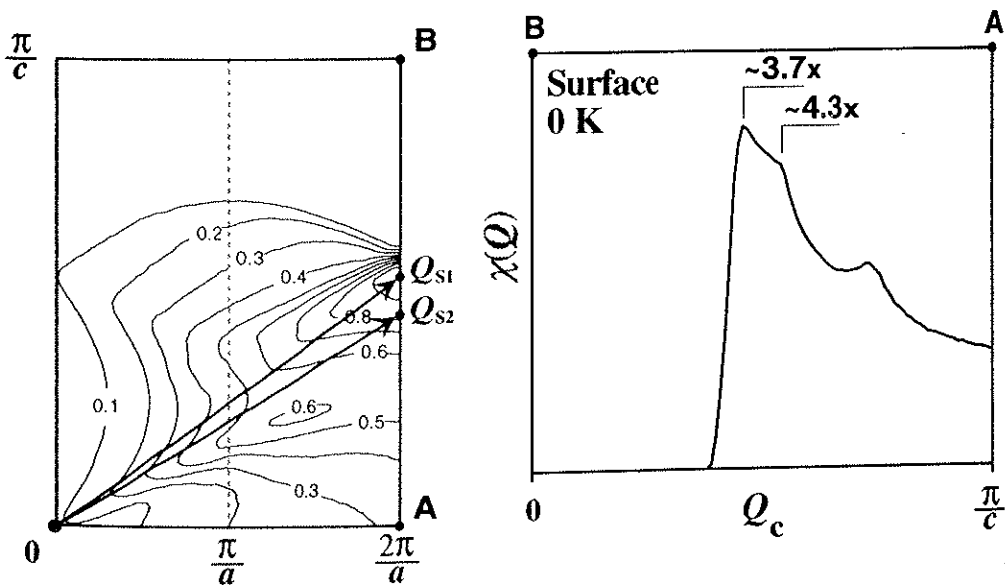


図5-20 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の表面の応答関数 $\chi(Q)$.

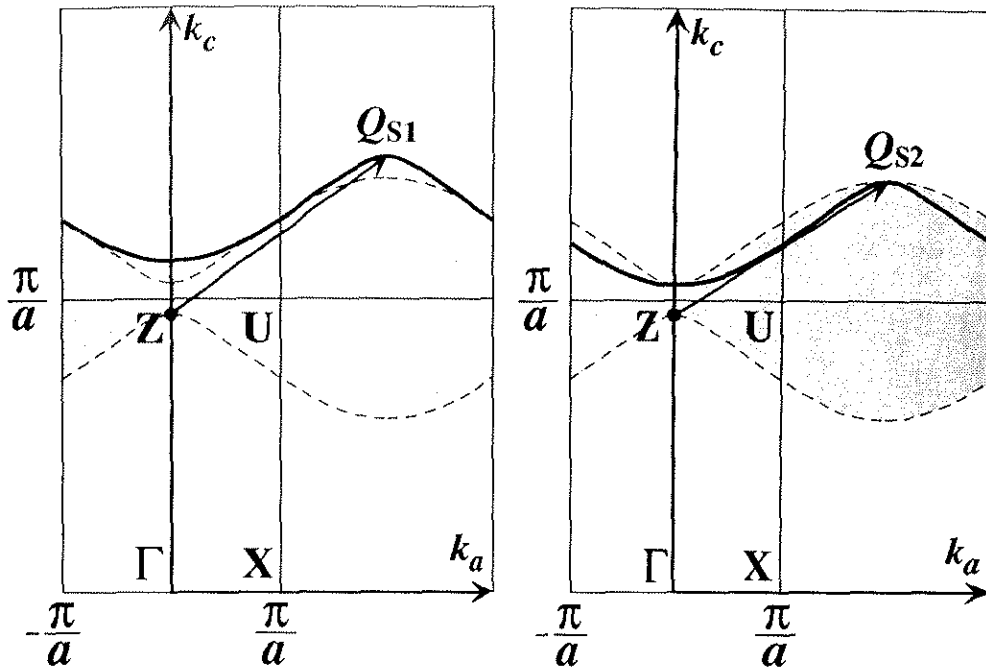


図5-21 β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の表面のフェルミ面のネスティング。

$2\pi/3.7c$ に存在し、これは c 軸方向に約 3.7 倍の周期に対応している。さらに、その他の部分を注意してみると、バルクと同様にネスティングが起きた場合の、約 4.3 倍に対応する位置がショルダーとして現れていることが分かる。図5-21は、これらの状況に対応するネスティングベクトルを実際のフェルミ面上で模式的に表したものである。これより、表面では曲率の違いが顕著になる $Q_a = 2\pi/a$ 付近ではなく、より直線的なフェルミ面が存在する $Q_a = \pi/a$ 付近でネスティングが起こるバルクとは異なる様式が最適であることが分かった。また、ネスティングしている部分の絶対的な範囲は、バルクの場合と比較しても小さくなっている点も表面の場合の特徴の一つである。しかし、 $\chi(Q)$ の極値をバルクと表面で比較すると、両者はほぼ等しい値であり、表面においてもバルクと同程度に電荷密度波が発生し得ることを示している。これは、フェルミ面の曲率の変化が起きている一方で、フェルミ準位近傍の状態密度の増加がプラスの要因として働き、結果としてほぼ等しい値に落ち着いたと考えられる。

次に、実際に STM 観察で明らかになった超構造から、ネスティングベクトルを算出し $\chi(Q)$ プロット上に表したものを図5-22に示す。これを見ると、二種類の超構造はいずれも $\chi(Q)$ の極大値からは多少ずれているが、両者とも同程度に電荷密度波の感受率が高い位置に対応することが分かる。また、 Q ベクトルの c 軸成分を実験で得られた一定の値に固定した場合に、 a 軸成分に対して $\chi(Q)$ がいかに変化しているかを調べてみると、特に $B-B'$ 上では実験で得られた値は a 軸方向で極大となる位置に非常に近いことが分かつ

た。しかし、理論的な考察からだけでは実験結果を十分説明することはできるとは言い難い。そこで、ネスティングベクトル等の他に、電荷密度波の発現に影響を与える要因についての考察を行った。

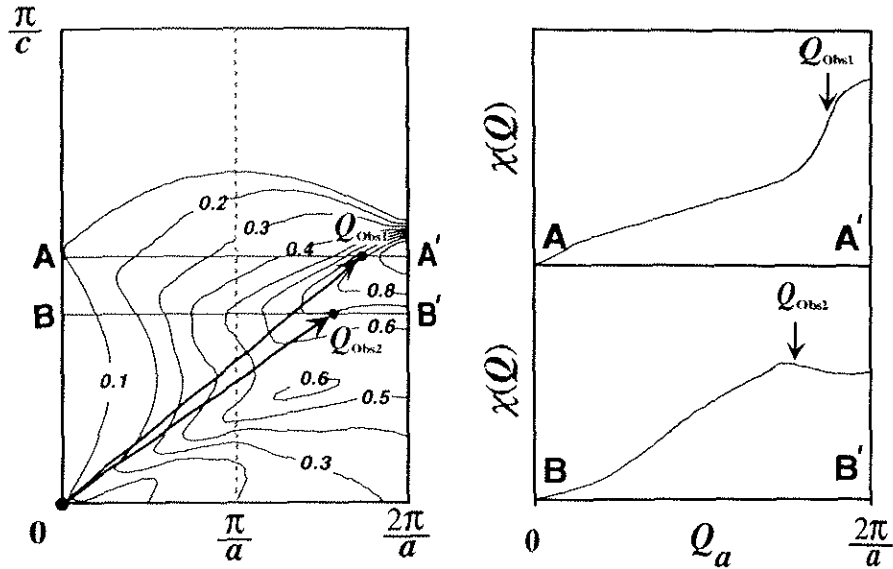


図5-22 実験で得られた電荷密度波に対応するネスティングベクトル。

5-4 考察

まず、実際の結晶中では電荷密度波がどの様に存在しているかについては、電荷密度波と結晶格子との相互作用を考える必要がある。具体的には、電荷密度波の周期を結晶の基本格子の整数倍もしくは $3/2$ 倍等の単純な比率で表すことのできる場合と、逆に両者に全くの相関がない場合の二種類に分けられ、それぞれ整合する／整合しないと表現されることが多い。多くの場合、整合性の高い電荷密度波がより高い安定性を持つが、よく金属状態と、安定な整合した電荷密度波の中間状態として、不整合な周期を持つ電荷密度波が現れることが知られている。これらの整合／不整合の電荷密度波は、結晶格子との相互作用という点で大きな違いを持っている。図5-23は、その違いを模式的に表したものである。どの様な場合でも、電荷密度波は結晶格子が作る周期的ポテンシャルの上に存在している。従って、格子と電荷密度波に周期的な相関があった場合、両者の関係にも周期性が生まれ、エネルギー的に最も安定なある関係が存在することになる。しかし逆に、結晶と電荷密度波の周期に相関がなければ、両者の関係にも周期性は存在しえないことが容易に

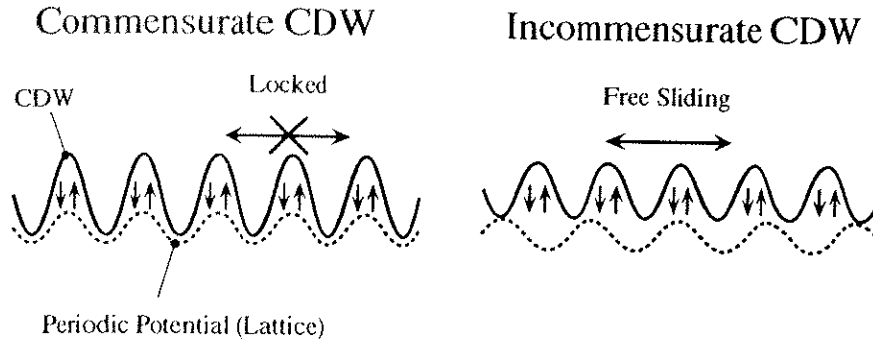


図5-23 電荷密度波の整合性ロッキングとスライディング。

想像できる。つまりこれは、不整合な電荷密度波は、結晶中を移動するのに全くエネルギーを必要としないことを意味している。従って、実際の結晶中に不整合な電荷密度波が存在した場合、微妙な状況の変化によって密度波が揺らいでしまい、例えばSTMの様なミクロで静的な状態を観察する方法では到底観察できないことが考えられる。また、実際にSTM観察を行った温度は、転移点付近の非常に高い温度であったため、このような揺らぎが本質的に存在していると考えられるべきである。実際のSTM観察でも、むしろ多くの場合で表面状態が安定していないことを示す全く周期性のないSTM像が観察されている。

では、このような状態で、なぜSTM観察で格子整合した周期を持った構造が観察されたかのだろうか？これについては、次のような状態が考えられる。まず、第一に考える必要があるのは、図5-23で説明したように、整合性の高い電荷密度波は構造が固定されやすい点である。このような現象は、整合性ロッキングと呼ばれ、整合相だけでなく、不整合相においても観察される現象である。不整合相において整合性ロッキングが起きた場合、結晶全体としての不整合な周期は、周期の異なる整合ドメインが混在することによって実現していることを意味している。従って、このような状況でロックされた整合相が表面で静的に存在している可能性は十分考えられる。もう一つ、電荷密度波の構造を固定する要因として考えられるのは、不純物などによるピン止めである。このようなピンが存在した場合、その周辺の電荷密度波は強制的に位相が固定されることが知られており、STM等で静的な周期構造が観察された場合、このようなピンが存在していた可能性は高い。また表面では、ステップや欠陥のようなピン止めに寄与する可能性がある構造も、バルク以上に多く存在すると考えられる。これらの要因から、転移点付近でも電荷密度波の静的な構造がSTMで観察される可能性は十分あると言える。実際の実験結果を見ても、STM

で観察された構造は、安定性の高い整合した周期を持つことが分かっている。つまり、本来は不整合な周期構造が最適であるが、実際は表面の局所的な構造を反映した複数の周期構造が存在し、その中の幾つかが STM で観察されたと考えるのが妥当である。

5-5 まとめ

これまでの結果をまとめると、まず第一に、BEDT-TTF 化合物では実際の表面が極性表面である点を考慮して、表面のフェルミ準位を改めることで、表面ではバルクと全く異なる電荷密度波が現れることが明らかになった。また、実際 STM 観察で得られた超構造も、バルクの電荷密度波とは全く異なる構造を示しており、表面における電荷密度波の構造としてある程度の妥当性を有していることが分かった。ただし、これらの超構造は表面の欠陥等によるピン止めや、整合性ロッキングなどを反映して現れた表面のローカルな電荷密度波である可能性が高い。従来、電荷密度波を発生する低次元伝導体は、このような表面に特異な現象は構造、物性のどちらにおいても観察されないという考えがむしろ一般的であったことなどから、BEDT-TTF 化合物でも表面に関する研究でもその特異性を考慮した報告はほとんどされていない。本来、低次元の π 共役電子系に関連する物性的興味から盛んに研究されたこれらの物質の表面で、バルクと異なる新たな物性を示すことが明らかになったことで、今後超伝導などを含めた新たな現象が表面で発見される可能性が十分期待できる。

第六章 表面構造の揺らぎ

これまで、BEDT-TTF化合物の表面物性について検討を行ってきた。その結果、予想通りイオン性を反映して表面再構成や表面緩和を生じて安定化することが明らかになった。しかし、分子構造の変化は0.03 nm程度と小さく、特に、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆では、転移点が常温近辺にあり、なおも不安定な構造であることが予想される。実際、特にカチオン層表面では、安定に存在する緩和構造の他にも、準安定な構造が存在することを示唆する結果が得られている。そこで、この章では表面構造の揺らぎを示唆する実験データを示して、その原因などについて検討を行った。

6-1 相境界のピン止め

図6-1は、大気中で観察された、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆のカチオン表面における、準安定構造の発現を示す結果である。これらは、矢印で示した表面欠陥と思われる部分を中心に、連続的に観察されたSTM像である。また、各像は約15秒間隔で観察され、また(b),(c)の間には、数枚の同様の像が観察されているが、それについてはここでは省略して

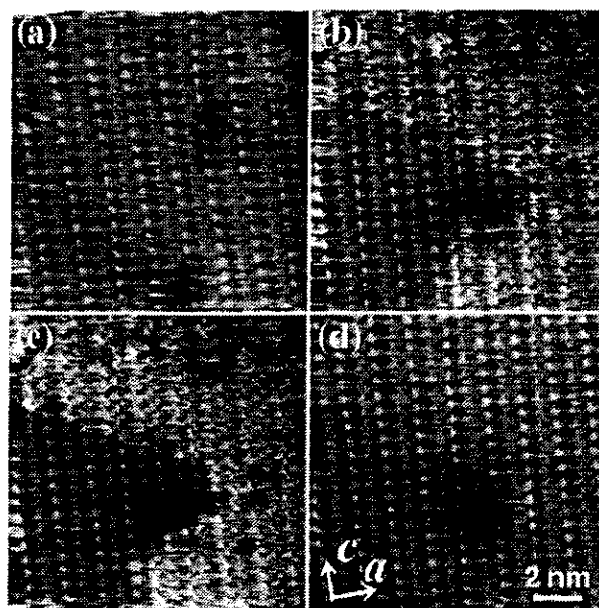


図6-1 伝導層表面の連続STM像 ($V_s = -30$ mV, $I_t = 0.76$ nA).

ある。図(a)では、これまで観察されてきたカチオン層の緩和構造が一面に観察されているが、(b)図において、別の準安定構造を持つ領域が現れ、その相境界が欠陥付近でピン止めされている様子が観察されている。その後、この状態が約一分間持続した後、(d)図ではまた元の安定構造で覆われる表面に戻っている。STM 観察では、探針の特異な形状を反映することで、実際の表面とは違った構造が像として得られることがあることが知られている。このような状態が、観察の途中で偶発的に起こった場合、実際の像において表面構造が変化したかのように見える場合がある。しかしこの場合、相境界が一定時間固定して観察されていることから、そのような状況は考えにくい。つまり、何らかの影響で、実際に表面構造が変化することによって得られた結果であるといえる。そこで、準安定相の構造についてその特徴をあげてみると、表面全体の明るさ、つまり局所状態密度の像が見られること、分子列間の明暗が反転しているように見える点などがあげられる。また、図6-2も、同じ表面で観察された現象で、図6-1と同様に相境界がピンニングされている様子が観察されている。しかしこの場合、前の例とは異なり、境界の両側で全体的な輝度については目立った違いが現れていない。しかし、構造自体には若干の変化が見られる。

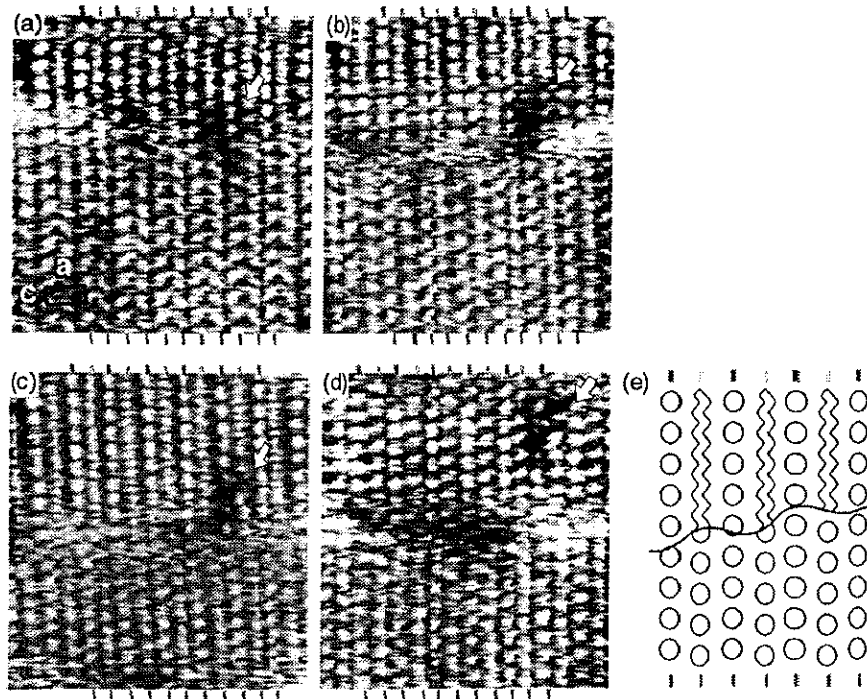


図6-2 β -(BEDT-TTF)₂PF₆カチオン層表面の構造揺らぎと相境界のSTM像 (16 × 16 nm, $V_s = -25$ mV, $I_t = 0.43$ nA).

6-2 準安定相の構造

図6-3は、スキャン途中で表面構造が変化している様子を示している。この場合、像の上側はカチオン層の安定構造を示しており、下側で構造が変化している。この下側の構造は、全体的な明るさの増加や、明るい分子列の位置がシフトしているなど、図6-1で観察された準安定構造と同様の特徴が現れている。この準安定構造は非常に高解像度で観察されており、また同一の像で安定、準安定の両構造が観察されていることから、両者の構造的な関係を明らかにすることができる。

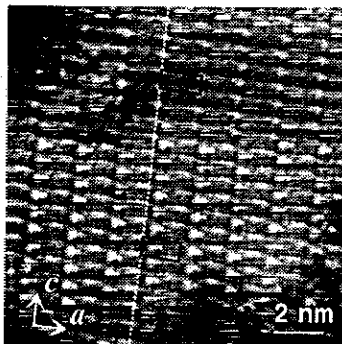


図6-3 β -(BEDT-TTF)₂PF₆カチオン層表面の構造変化(12×12 nm, $V_s = 30$ mV, $I_t = 0.45$ nA).

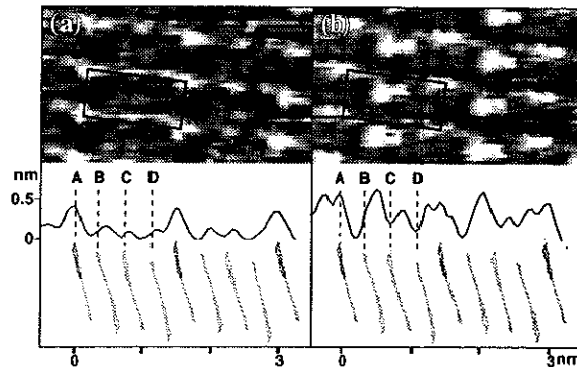


図6-4 β -(BEDT-TTF)₂PF₆カチオン層表面の安定構造と準安定構造の比較。

そこで図6-4に、両者の構造を拡大したものを示す。ここで表示している範囲は、図6-3から割り出した構造的に等価な位置である。また、あわせて a 軸方向の断面プロファイルと分子配列の模式図についても表示してある。断面プロファイルは、 c 軸方向に一ユニット分に相当する約 8 ラインの相加平均である。この図から、両者の構造で最も明るく観察されている分子列の位置が、明らかに変化していることが分かる。(a)では、これまで観察されているように、四つの分子の内の一つだけが明るく観察されている。この分子を A とすると、(b)図では、B と C の間にあたる位置で最も明るく観察されている。このような現象は、分子の電子状態の変化が関係している可能性が高い。第四章の結果から、カチオン層の安定化は、分子構造の緩和に関する対称性の崩壊から、片方の分子列が表面に迫り出すモデルが提案されている。つまり、何らかの影響、例えば STM 探針による力学的、静電的圧力などに励起されて、分子それぞれの構造に変化が生じることで、別の準安定的な状態が形成される可能性がある。従って、具体的に考えると図6-4(b)の明るい分子列は、より探針に近い C の分子の HOMO 軌道が分子構造の変化によって a 軸方向

にシフトした可能性が考えやすい。

このような場合に非常に興味深い点は、準安定構造の発現が非常に広い範囲に及ぶ点である。恐らく、準安定構造の発現のきっかけとなる現象は、ある分子の構造変化であると考えられる。その結果、まわりの分子に構造変化の必然性が生まれ、雪崩現象的に表面全体の構造変化を引き起こしているはずである。このような現象が起こっているとすれば、それは分子性結晶でのみ実現する非常に特異な現象である。この結晶は、層状物質であるため、層間の相互作用は小さいが、別の三次元的な分子性結晶を用いれば、このような現象が結晶全体に広がる可能性も考えられる。

6-3 まとめ

BEDT-TTF化合物の表面において、通常安定構造とは異なる構造が発現する現象について検討を行った。その結果、表面の準安定相と思われる構造の発現や、安定相との境界が欠陥でピン止めされている現象を確認した。これらは、STM探針側の変化による像の変化とは考えられないことが分かった。さらに、各相の構造の関係などを調べた結果、分子列の明るさの反転などの特徴があることが分かった。この現象は、表面分子の電子状態が分子構造の変化によって雪崩現象的に引き起こされている可能性が示唆される。これは、分子性結晶に特有の現象である。

第七章

コヒーレントフォノンの生成

近年、フェムト秒オーダーの超短パルスレーザーを用いることで、表面にコヒーレントフォノンを生成する試みがなされている。フォノンは誘導ラマン散乱によって励起されるが、超短パルスレーザーを用いれば単一パルス内でコヒーレントに励起することが可能になる。更に、パルス列を制御すれば、表面に位相のそろった特定モードのフォノンを選択的に励起することも可能になる。電荷密度波の発生は結晶中のフォノンが密接に関係していることが知られており、また、室温においても複数の表面構造の存在が示唆されているなど β -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ について以上の結果を更に検討する目的で、同試料表面にコヒーレントフォノンの生成を試みた。

7-1 実験方法

図7-1に測定系の模式図を示す。フェムト秒パルス光源にはTi:Al $_2$ O $_3$ レーザーを使用した。パルス幅は約100 fs、波長は780 nmである。ポンプ-プローブ法により、フォノンの振動に伴う試料表面の誘電率変化をフェムト秒オーダーの時間分解で測定した

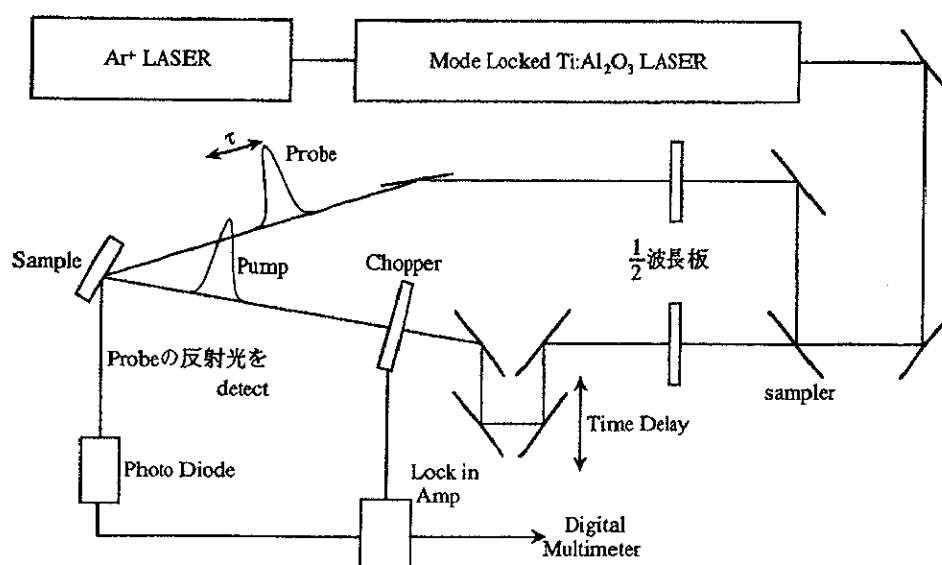


図7-1 超短パルスレーザーシステムとポンプ-プローブ法による測定系の模式図。

7-2 結果及び考察

図7-2に結果の一例を示す。Time Delay 0 の地点で電子励起による誘電率変化が観られている。さらに、その後の緩和の過程にコヒーレントフォノンによると考えられる誘電率の変化が観察された。周期は約0.4 psで、ラマンシフトの 83.3 cm^{-1} に相当する。これが結晶中のどの振動に対応するかについて考察するため、BEDT-TTF 及び PF_6 の分子振動との比較を行った。

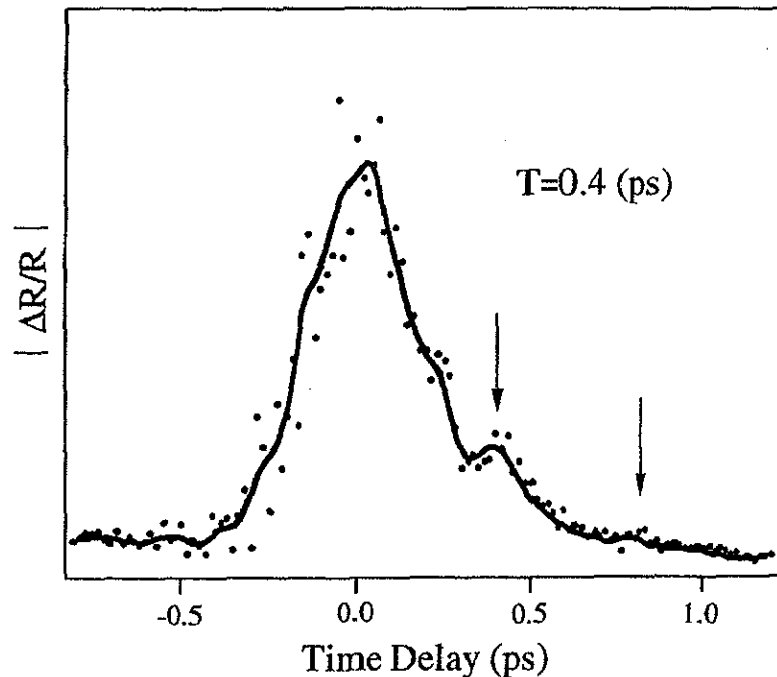


図7-2 $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{PF}_6$ 表面に置けるコヒーレントフォノンの観察。

図7-3は、実験で得られたBEDT-TTF 分子内振動のおおよその波数を示したものである[46]。このデータから、Cに関連した振動が約 $700 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ に広がっており、またSに関連するものは約 $770 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 程度と、分子内振動は非常に大きな波数を持っている。一方、 PF_6 については五種類のモードが存在するが、いずれも 400 cm^{-1} 波数を持つことが報告されており[47]、我々の計算でも同様の結果が得られている。つまりこれらの結果から、分子内振動はいずれも 400 cm^{-1} 以上の波数を持っていることが分かる。

また、図7-4は Brillante らによる、BEDT-TTF の分子間振動の計算結果である[48]。これを見ると、分子間振動は数十～百数十 cm^{-1} と、実験で得られたフォノンの波数によく一致する。このように、周期が比較的長いことや、入射レーザーの偏光が伝導軸に平行

Table 1. Infrared and Raman spectra of BEDT-TTF and BEDT-TTF-*d*₈ (cm⁻¹)*

Infrared†		BEDT-TTF Raman‡		Assignment	Infrared†		BEDT-TTF- <i>d</i> ₈ Raman‡		Assignment§	
<i>v</i> _i	<i>i</i>	<i>v</i> _i	<i>i</i>		<i>v</i> _i	<i>i</i>	<i>v</i> _i	<i>i</i>		
2958 w	66			νCH ₂	2237 w	66			νCD ₂	
2958 w	26				2225 w					
					2169 vw	26				
2916 w	44				2141 vw					
		1552 m	2				1552 m	2		
1505 w	27	1511 m	27		1506 w	27	1511 m	27		
		1494 s	3				1494 s	3		
1420 w	28			δCH ₂	1011 m	29			δCD ₂	
1406 m	45				1002 vw	5				
		1409 vw	56		1041 m	46	1044 w	46		
		1285 vw	5		1030 w	57	1029 w	57		
							794 w	7	νSCD ₂ + ωCD ₂	
1282 m	29			ωCH ₂	793 w	31				
1259 w	46				990 vw	47				
1253 vw	57	1256 vw	57		984 vw	59	984 w	59	ωCD ₂	
1173 w	21	1175 vw	21	τCH ₂	930 w	21	935 vw	21	τCD ₂	
1132 sh	38	1132 vw	38					805 w		38
1125 w	67	1126 vw	67		806 w	67				
		1016 vw	59				1018 w	58	νCC + ωCD ₂	
996 w	30	1002 w	30	νCC	1110 m	28				
987 w	6	990 w	6							
938 vw	22			ρCH ₂	741 w	22	741 w	22	ρCD ₂	
917 s	48	919 vw	60		827 w	50				
905 m	31	911 vw	7		905 m	30				
890 m	49	888 vw	49		879 m	49				
875 w	50	875 vw	50		879 m	48				
860 vw	61	860 vw	61							
772 s	32	765 w	32	ρCH ₂	772 s	32	784 vw	32	ρCD ₂	
687 w	68				693 m	68				
		687 w	39		678 w	39	693 w	39		
653 w	33	653 m	8		634 w	33	635 m	8		
624 w	51	625 w	62		609 w	51	610 m	62		
499 m	34	486 m	9		500 m	34	486 m	9		
450 w	10	440 m	10		452 w	10	439 m	10		
							351 w			
390 m	35				388 m	35				
		348 w	63				339 w	63		
335 m	52	334 w	64		326 w	52	323 w	64		
		308 w	11				296 w	11		
278 m	36	272 vw	36		269 vw	36				
257 m	53	260 w	53		257 m	53	255 w	53		
		159 s	65				155 s	65		
		151 s	12				147 s	12		
96 m	72	127 vw	43		88 w	72	125 w	43		
		52 vs					52 vs			
30 w	54	31 vs	54		30 w	54	30 vs	54		

*Relative intensities: vs, very strong; s, strong; m, medium; w, weak; vw, very weak; sh, shoulder.

†KBr pellets above 400 cm⁻¹ and Nujol mull below.

‡Monocrystalline sample. Exciting line 676.45 nm.

§The following symbols have been used for ethylene group vibrations: ν--stretching, δ--bending, ω--wagging, τ--twisting, ρ--rocking.

図7-3 BEDT-TTF結晶中の分子振動。

Table 2. Frequencies (cm^{-1}) for the intermolecular phonons of ET. The experimental frequencies are compared to those calculated at the minimum G structure at 293 K.

Sym.	Expt.	Calc.	Sym.	Expt.	Calc.
Ag		117	Bg		102
	76	71			91
		60			68
	57	58		54	54
		52		32	51
	35	36	24	33	
Au		115	Bu		94
		86			79
		52			72
		48			61
		36			

図7-4 計算によるBEDT-TTFの分子間振動の波数.

であったことなどを考慮すると、生成されたコヒーレントフォノンは伝導軸方向の分子間振動に関係するものと考えられる。また、図から分かるように緩和時間は約1 psと非常に短い。通常、緩和時間は結晶性などに影響されることが知られているが、この結晶の場合、STM観察の結果から表面構造の揺らぎが外場によって励起されることが分かっている。従って、非常に強いレーザーを照射したことで、準安定構造が励起された可能性もある。その結果、表面には複数の振動モードが混在することとなり、減衰を強める原因の一つになっていると考えられる。

7-3 まとめ

フェムト秒オーダーの超短パルスレーザーを用いて、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆表面におけるコヒーレントフォノン生成を試みた。その結果電子励起の緩和過程で、コヒーレントフォノンと思われる振動を観察した。波数が小さいことなどを考慮すると、これは分子間振動に対応すると推測される。さらに、非常に速い緩和を説明するため、表面における準安定構造の励起などの検討を行った。

第八章 結論

伝導性を示す有機分子性結晶であるBEDT-TTF系の有機伝導体について、その表面構造・物性を、走査型トンネル顕微鏡、原子間力顕微鏡、X線光電子分光、超短パルスレーザーなどを用いて詳細に検討した。

その結果、(1)従来表面はバルクと同じ構造を持つと考えられていた有機分子性結晶においても、結晶がイオン性を持つ場合は、その性質を反映し無機材料表面と同様のメカニズムによって表面再構成等が発現することが明らかになった。さらに、(2)この影響は表面構造の変化だけではなく、電荷密度波などの物性にも大きな影響を与えることが確認された。

これらの結果から、表面構造の発現が無機、有機を問わず、統一的に理解される可能性が開けたとともに、従来バルクの物性に主眼が置かれていた有機伝導体においても、無機物質と同様に表面物性の重要性を無視することはできず、バルクでは見られない特異な物性を発現する可能性が存在することが明らかになった。

謝辞

本論文をまとめるにあたって、多くの方々の御指導、御協力を承りましたことを心から感謝いたします。

重川秀実助教授におかれましては、本研究を進めるに当り様々な御指導を頂き、さらに他研究機関との協同実験などの、様々な素晴らしい機会を与えて下さいましたことを、深く感謝致します。東京工業大学の森健彦教授には、実験で用いたサンプルを作製していただきました。本研究は森先生の御協力なしには成し得なかったと言え、感謝の念に耐えません。また、超短パルスレーザーを用いた実験は、主に上智大学理工学部の江馬一弘助教授、北原玲美氏、伊師潤子氏らによって行われました。重ねて御礼を申し上げたいと思います。

更に、畠賢治助手、三宅晃司助手は、研究室において、実験の指導や、数々の有益な助言を与えて下さいました。また、南日康夫教授、大井川治宏講師には、ゼミなどを通して研究に関する様々な知見をお聞かせ下さいました。さらに、藤田光孝助教授、鈴木修吾講師、若林克法氏にはたいへん参考になる理論に関するお話を聞かせていただきました。ここに深く感謝の意を申し上げたいと思います。

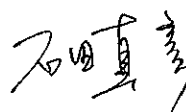
最後になりましたが、重川・畠研究室の卒業生、在學生をはじめ、ここに挙げられなかった多くの方々を含めた、皆様の御協力なしには本研究をここまで進めることはできませんでした。ここに改めて深い感謝の意を表します。

1999年 2月 2日

筑波大学大学院工学研究科

知能機能工学専攻

石川真彦



参考文献

- [1] R.W. Nosker and P. Mark, *Surf. Sci.* **19**, 291 (1970).
- [2] M. Tsukada and T. Hoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 2562 (1982).
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
- [4] T. Sleator and R. Tycko, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1418 (1988).
- [5] J. Terhoff and D. R. Hamann, *Phys Rev, B* **31**, 805 (1985).
- [6] M. Yoshimura, N. Ara, M. Kageshima, R. Shiota, A. Kawazu, H. Shigekawa, Y. Saito, M. Oshima, H. Mori, H. Yamoti, and G. Saito, *Surf. Sci.* **242**, 18 (1991).
- [7] M. Yoshimura, H. Shigekawa, H. Nejoh, Y. Saito, G. Saito, and A. Kawazu, *Phys. Rev. B* **43**, 13 590 (1991).
- [8] S. N. Magonov, G. Bar, H. -J. Cantow, J. Paradis, J. Ren, M. -H. Whangbo, and E. B. Yagubskii, *J. Phys. Chem.* **97**, 9170 (1993).
- [9] S. N. Magonov, G. Bar, H. -J. Cantow, J. Paradis, J. Ren, and M. -H. Whangbo, *Synth. Met.* **62**, 83 (1994).
- [10] G. Bar, S. N. Magonov, W. Liang, and M. -H. Whangbo, *Synth. Met.* **72**, 189 (1995).
- [11] S. N. Magonov, G. Bar, A. Y. Gorenburg, E. B. Yagubskii, and H. -J. Cantow, *Adv. Mater.* **5**, 453 (1993).
- [12] H. Shigekawa, K. Miyake, H. Oigawa, Y. Nannichi, T. Mori, and Y. Saito, *Phys. Rev. B* **50**, 15 427 (1994).
- [13] S. Yoon, W. F. Smith, M. Yoo, A. L. deLozanne, R. Fainchtein, T. J. Kistenmacher, S. T. D'Arcangelis, and D. O. Cowan, *Phys. Rev. B* **47**, 4802 (1993).
- [14] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walakta, Jr., and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 948 (1973).
- [15] L. B. Coleman, M. J. Cohen, J. D. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, and A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **12**, 1125 (1973).
- [16] M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **10**, 1298 (1974).
- [17] A. Quivy, R. Deltour, P. J. M. van Bentum, J. W. Gerritsen, A. G. M. Jansen, and P. Wyder, *Surf. Sci.* **325**, 185 (1995).

- [18] 鹿兒島誠一, 低次元電子の不思議 ISBN4-621-03129-5 (1986).
- [19] R. A. Peierls, "Quantum Theory of Solid" Oxford Univ. Press, London (1995).
- [20] P. A. Lee, T. M. Rice and P. W. Anderson, Solid State Commun. **14**, 703 (1974).
- [21] 石黒武彦 応用物理 **60**, 972 (1991).
- [22] W. A. Little, Phys. Rev. A **134**, 1416 (1964).
- [23] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault and K. Beshgaard, J. Phys. Lett. **41**, L-95 (1980).
- [24] 斎藤軍治 応用物理 **64**, 318 (1995).
- [25] 福山秀敏 固体物理 **30**, 159 (1995).
- [26] 斎藤軍治, 固体物理 **19**, 797 (1984).
- [27] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott, and R. L. Greene, Phys. Rev. Lett. **50**, 270 (1983).
- [28] E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Kartsovnic, A. V. Zvarykina, and L. I. Buravov, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **39**, 12 (1984).
- [29] 大嶋孝吉 固体物理 **25**, 229 (1990).
- [30] R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishino, Y. Kajita, and W. Sasaki, Chem. Lett. **1987**, 507, 459 (1983).
- [31] R. V. Coleman, B. Drake, P.K. Hansma, and G. Slough, Phys. Rev. Lett. **55**, 394 (1985).
- [32] B. Burk, R.E. homson, J. Clarke, and A. Zettl, Science **257**, 362 (1992)
- [33] T. Nishiguchi, M. Kageshima, N.A. Kato, and A. Kawaze, Phys. Rev. Lett. **81**, 3187 (1998).
- [34] H. Kobayashi, T. Mori, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, and H. Inokuchi, Chem. Lett. **1983**, 581 (1983).
- [35] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, R. Kato, and H. Kobayashi, Solid State Commun. **53**, 627 (1985).
- [36] R. Laversanne, J. Amiell, P. Delhaes, D. Chasseau, and C. Hauw, Solid State Commun. **52**, 177 (1984).
- [37] H. Kobayashi, R. Kato, T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, and H. Inokuchi, Chem. Lett. **1983**, 759 (1983).
- [38] H. Tajima, K. Yakushi, H. Kuroda, and G. Saito, Solid State Commun. **56**, 251 (1985).
- [39] H. Shigekawa, K. Miyake, Y. Aiso, H. Oigawa, T. Mori, and A. Kobayashi, Synth. Met. **70**, 935 (1995).

- [40] H. Shigekawa, K. Miyake, A. Miyauchi, M. Ishida, H. Oigawa, Y. Nannichi, R. Yoshizaki, and T. Mori, Phys. Rev. B **52**, 16 361 (1995).
- [41] 小林速男, 加藤礼三, 小林昭子 固体物理 **21**, 826 (1986).
- [42] 森健彦 固体物理 **26**, 149 (1991).
- [43] R. Liu, H. Ding, J.C. Campuzano, H.H. Wang, J.M. Williams, and K.D. Carlson, Phys. Rev. B **51**, 13000 (1995).
- [44] Y.-N. Xu, W.Y. Ching, Y.C. Jean, and Y. Lou, Phys. Rev. B **52**, 12946 (1995).
- [45] G. Montambaux, "*Low-dimensional conductors and Superconductors*" p. 233, Eds. D. Jerome and L.G. Caron, Plenum Press.
- [46] M.E. Kozlov, K.I. Pokhodnia and A.A. Yurchenko, Spectrochimica Acta **43A**, 323 (1987).
- [47] A.M. Heyns and D. de Waal, J. Chem. Phys. **97**, 8086 (1992).
- [48] A. Brillante, R.G. Della Valle, A. Girlando, A. Painelli, and E. Venuti, Synth. Met. **85**, 1561 (1998).

研究業績

発表論文

1. "Surface Superstructures of Quasi-One-Dimensional Organic Conductor β -(BEDT-TTF)₂PF₆ Crystal Studied by Scanning Tunneling Microscopy"
H. Shigekawa, K. Miyake, A. Miyauchi, M. Ishida, H. Oigawa, and Y. Nannichi
[Physical Review B] 52 卷 23 号 (1995)
2. "Quenched Si(111)-DAS (Dimer-Adatom- Stacking Fault) Structure Studied by Scanning Tunneling Microscopy"
K. Miyake, M. Ishida, M. Uchikawa, K. Hata, H. Shigekawa, Y. Nannichi, and R. Yoshizaki
[Surface Science] 358 卷 1-3 号 (1996)
3. "Defect-Induced Dimer Structures of Si(100) Dimer Buckling Structure Studied by Scanning Tunneling Microscopy"
M. Uchikawa, M. Ishida, K. Miyake, K. Hata, R. Yoshizaki, and H. Shigekawa
[Surface Science] 358 卷 1-3 号 (1996)
4. "Layer-by-Layer Growth of GaN on GaAs Substrates by Alternate Supply of GaCl₃ and NH₃"
H. Tsuchiya, M. Akamatsu, M. Ishida, and F. Hasegawa
[Japanese Journal of Applied Physics] 35 卷 6B 号 (1996)
5. "Phase Transition between c(4×2) and p(2×2) Structures of the Si(100) Surface at 6 K Caused by the Fluctuation of Phase Defect on Dimer Rows due to Dimer Flip Flop Motion"
H. Shigekawa, K. Miyake, M. Ishida, K. Hata, H. Oigawa, Y. Nannichi, R. Yoshizaki, A. Kawazu, T. Abe, T. Ozawa and T. Naganuma
[Japanese Journal of Applied Physics] 35 卷 8B 号 (1996)
6. "Phason Formed on Si(100) Dimer Rows Observed by Scanning Tunneling Microscopy"
H. Shigekawa, K. Miyake, M. Ishida, S. Ozawa, and K. Hata
[The Science Reports of The Reserch Institutes Tohoku University] A44 卷 1 号 (1997)
7. "Role of Corner Holes in Si(111)-7×7 Structural Formation Studied by HBO₂ Molecular Irradiation and Quenching"
K. Miyake, M. Ishida, K. Hata, and H. Shigekawa
[Physical Review B] 55 卷 8号 (1997)

8. "Dynamics of Phason; Phase Defects Formed on Dimer Rows, and Related Structural Changes of the Si(100) Surface at 80 K studied by Scanning Tunneling Microscopy"
H. Shigekawa, K. Miyake, M. Ishida, and K. Hata
[Japanese Journal of Applied Physics] 36 卷 3A 号 (1997)
9. "Surface Reconstruction Formed by Ordered Missing Molecular Rows Observed on the Quasi-One-Dimensional Organic Conductor β -(BEDT-TTF)₂PF₆"
M. Ishida, K. Hata, T. Mori, and H. Shigekawa
[Physical Review B] 55 卷 11 号 (1997)
10. "Origin of the Symmetric Dimers in the Si(100) Surface"
H. Shigekawa, K. Hata, K. Miyake, and M. Ishida
[Physical Review B] 55 卷 11 号 (1997)
11. "Surface Superstructures Fluctuating in a Quasi-One-Dimensional Organic Conductor β -(BEDT-TTF)₂PF₆ Observed by Scanning Tunneling Microscopy"
M. Ishida, K. Hata, T. Mori, K. Nakamoto, M. Iwatsuki, R. Yoshizaki and H. Shigekawa
[Japanese Journal of Applied Physics] 36 卷 6B 号 (1997)
12. "6KにおけるSi(100)ダイマー間相互作用と位相欠陥のダイナミックス"
重川秀実, 三宅晃司, 石田真彦, 島賢治, 小沢聡, 大井川治宏, 吉崎良造
[表面科学] 18 卷 12 号 (1997)
13. "Selective Reaction of HBO₂ Molecules on Si(111)-7×7 Surface Studied by Scanning Tunneling Microscopy"
K. Miyake, M. Ishida, and H. Shigekawa
[Applied Surface Science] 130-132 卷 (1998)
14. "Surface Dynamics Studied by Perturbing the Surface with the Tip of Scanning Tunneling Microscopy -Si(100) at 80K-"
K. Hata, M. Ishida, K. Miyake, and H. Shigekawa
[Applied Physics Letters] 73 卷 1 号 (1999)
15. "Scanning Tunneling Microscopy on Ordered Self-Assemblies of Cyclodextrin Inclusion Complexes Formed by Substrate-Induced Two-Dimensional Crystal growth"
S. Yasuda, K. Miyake, Y. Goto, M. Ishida, K. Hata, M. Fujita, M. Yoshida, J. Sumaoka, M. Komiyama, and H. Shigekawa
[Japanese Journal of Applied Physics] 37 卷 6B 号 (1998)
16. "Long Range Interaction in the Graphite Intercalation Compounds"
T. Yamada, K. Miyake, M. Ishida, K. Hata, R. Morita, M. Yamashita, and H. Shigekawa
[Synthetic Metals] (1999) in print.

17. "Anomalous Structural Transition of the β -(BEDT-TTF)₂PF₆ Surface Observed by Scanning Tunneling Microscopy"
M. Ishida, T. Mori, and H. Shigekawa
[Synthetic Metals] (1999) in print.
18. "Modulation of β -(BEDT-TTF)₂PF₆ Crystal Surface Structure Induced by Charge Redistribution in Surface Layer"
M. Ishida, T. Mori, and H. Shigekawa
[Surface Science] (1999) in print.

学会発表

1. 石田真彦、三宅晃司、重川秀実、森健彦
"擬一次元伝導体 β -(BEDT-TTF)₂PF₆表面超構造のSTM観察"
第56回応用物理学関係連合講演会, 1995.8.28
2. Masahiko Ishida, Koji Miyake, Michihiro Uchikawa, Hidemi Shigekawa
"Superstructures of Graphite Intercalation Compounds Treated with Sodium-Hydroxide Solutions Studied by Scanning Tunneling Microscopy"
13th International Vacuum Congress, 1995.9.26
3. 石田真彦、三宅晃司、重川秀実、森健彦
"擬一次元伝導体 β -(BEDT-TTF)₂PF₆表面超構造のSTM観察"
第15回表面科学講演大会, 1995.11.29
4. 石田真彦、三宅晃司、森健彦、中本圭一、岩槻正志、重川秀実
"擬一次元有機伝導体 β -(BEDT-TTF)₂PF₆表面超構造の揺らぎ"
第43回応用物理学関係連合講演会, 1996.3.26
5. Masahiko Ishida, Kenji Hata, Takehiko Mori, Keiichi Nakamoto, Masashi Iwatsuki, Hidemi Shigekawa
"Direct Observation of Fluctuated Charge Density in a Surface of Quasi-One-Dimensional Organic Conductor β -(BEDT-TTF)₂PF₆"
The 4th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, 1996.12.12
6. Masahiko Ishida, Kenji Hata, Takehiko Mori, Hidemi Shigekawa
"STM Study of Surface Reconstruction and Fluctuated Structures of Quasi-One-Dimensional Organic Conductor β -(BEDT-TTF)₂PF₆"
Nano-Scale Structures and Properties at Interfaces, 997.1.21

7. 石田真彦、三宅晃司、飯島善時、須磨岡淳、小宮山真、塩田隆、重川秀実
“光電子分光を用いた希土類イオンによるDNA加水分解反応メカニズムの解明”
第58回応用物理学学会学術講演会, 1997.10.4
8. 石田真彦、畠賢治、重川秀実、森健彦
低次元有機伝導体の表面再構成と揺らぎ
第17回表面科学講演大会, 1997.12.2
9. 石田真彦、畠賢治、森健彦、重川秀実
“有機伝導体結晶における表面緩和構造のSTM/AFM観察”
第45回応用物理学関係連合講演会, 1998.3.29
10. Masahiko Ishida, Kenji Hata, Takehiko Mori, Hidemi Shigekawa
“Surface Structures Induced on a Quasi-One- Dimensional BEDT-TTF Salt Studied by STM/
AFM”
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 1998.7.13
11. Masahiko Ishida, Kenji Hata, Takehiko Mori, Hidemi Shigekawa
“Surface Reconstruction and Charge Density Wave on β -(BEDT-TTF)₂PF₆ Studied by Scan-
ning Tunneling Microscopy”
14th International Vacuum Congress, 1998.9.3
12. Masahiko Ishida, Koji Miyake, Kenji Hata, Takehiko Mori, Hidemi Shigekawa
“Surface Reconstruction and Charge Density Wave on β -(BEDT-TTF)₂PF₆ Studied by Scan-
ning Tunneling Microscopy”
American Vacuum Society 45th International Symposium, 1998.11.5
13. 石田真彦、三宅晃司、畠賢治、重川秀実、森健彦、森田隆二、山下幹雄
“低次元有機伝導体の表面電荷密度波”
第18回表面科学講演大会, 1998.12.2
14. Masahiko Ishida, Koji Miyake, Kenji Hata, Takehiko Mori, Hidemi Shigekawa
“Surface Reconstruction and Charge Density Wave on the Quasi-One-Dimensional Organic
Conductor β -(BEDT-TTF)₂PF₆”
The 5th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, 1998.12.11
15. 石田真彦、森健彦、重川秀実
“表面電荷密度波の発現 — β -(BEDT-TTF)₂PF₆ 表面で観察された表面固有のCDW”
第46回応用物理学関係連合講演会, 1999.3.31

筑波大学附属図書館



1 00990 12360 1

本学関係