

電荷秩序相を有する有機伝導体の STM 観察

金属材料研究所

米山直樹 (yone@imr.tohoku.ac.jp)

佐々木孝彦

西寄照和

小林典男

1. はじめに

電荷移動塩と呼ばれる一連の有機伝導体は、ドナー分子と陰イオン分子の2種類の構成要素から成る。ドナー分子は陰イオンに電荷を供与することで部分酸化状態になるが、同時にこのドナー分子の持つ π 電子雲の重なりによって伝導バンドを形成することで、金属的挙動を示す。構造の多様性のみならず、良質な単結晶が得られることとあいまって、これまでに盛んな研究が展開されてきた。中でも θ 型構造と呼ばれる積層配列を持つ有機伝導体 θ -(BEDT-TTF) $_2$ X (X: 陰イオン)は、超伝導から絶縁体まで多様な電子状態を有する系である[1]。本研究ではそのうちで、ドナーの電荷に不均化を生じた“電荷秩序”相を基底状態に持つ物質群について、焦点を当てる。

θ 型塩のドナー分子配列を、図1(a)に示す。室温では結晶学的に独立なドナー分子は1個であり、すべての分子は形式電荷に等しい+0.5 価の電荷を持つ。ドナーと陰イオンが2:1の組成比を持つことから、伝導バンドは3/4だけ詰まった状態になり、金属的であることが示唆される。実際、 θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$ (Cs 塩)では、室温付近では金属的な電気抵抗のふるまいとともに[1]、光学伝導度には Drude 的な伝導電子の寄与があり[2]、典型的な金属的挙動を示す。一方、Cs 塩と同型構造を取る θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ (Rb 塩)では、 $T_M=190$ K で c 軸方向へ倍周期となる構造相転移を伴って絶縁体化する。この低温相が電荷秩序状態の一種であることが、反射スペクトル[2]、NMR[3,4]、X 線構造解析[5]等の実験に

よって詳しく調べられており、独立な分子が2個存在することで、いわゆる横ストライプ型の配列パターン(c 軸方向に+1 価、0 価のドナー分子が交

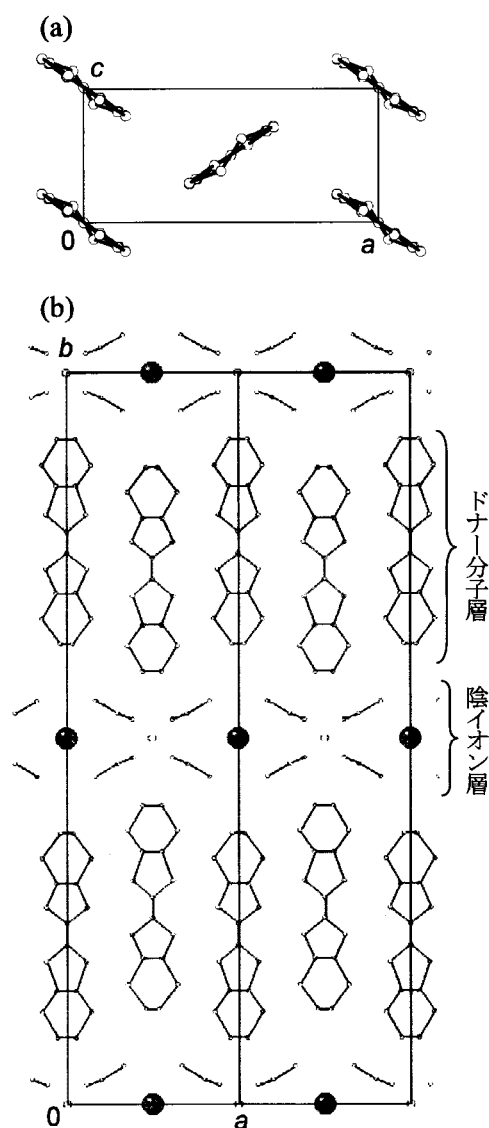


図1. (a) θ 型塩の伝導面内におけるドナー分子積層配列と (b) 伝導面間方向から見た結晶構造

互配列)を取ることが知られている。この電荷秩序パターンの STM による直接観察は興味を持たれるものの、 T_M 以下では電気伝導性が大きく損なわれてしまうため、必ずしも容易ではない。最近になって、我々はこの電荷秩序に伴って生じる c 軸二倍周期構造と思われる STM 像の観察に成功した。これについては現在研究が進行中であり、本記事の最後で軽く紹介するにとどめ、以降は室温での STM 観察で見られた、Cs 塩と Rb 塩の興味深い違いについて述べる[6]。

2. 実験

本研究では自作した STM ヘッドと、市販の STM コントローラシステム (株式会社ユニソク製) を組み合わせて測定を行った。測定は室温以下 78K までの温度域で大気中または 1 気圧ヘリウムガス雰囲気下で行っている。低温での実験を常圧雰囲気で行うのは非常識なようだが、これは通常の中・高真空中だと駆動装置として用いるピエゾ素子が動作電圧によってスパークするためである (一般的に STM の実験は超高真空か大気圧下、もしくは液体溶媒中に行わざるを得ない)。STM では、言うまでもなく表面吸着ガスの影響をなくし、良い真空トンネル障壁を構築するために、超高真空(UHV)雰囲気下での実験が理想的である。我々の研究グループでは市販の UHV-STM 装置を所有しており、研究開始当初には UHV 下

での有機伝導体の STM 観察を試みている。ところが大気圧中では容易に分子像が得られる試料であるにもかかわらず、UHV 雰囲気にするとなぜか像が出ない、という状況がしばらく続いた。その後、電解研磨 W 探針を用いることで UHV 下 4K における分子像観察に成功したが、W 探針が酸化されやすいためか、数時間程で像が見えなくなってしまう。UHV 中では探針をアプローチさせて構築したトンネル接合が、極めて不安定な (トンネル電流が安定しない) 傾向が強い。そこでいったん UHV 中での実験をあきらめ、常圧下で測定するためのシステムを構築した。自作した STM ヘッド (図 2) は 4-300K の温度域で使用可能で、一般的な超伝導マグネットのボア径に収まる大きさであることから磁場中の実験も可能である。ヘッド内部の構造は単純で、試料ステージを粗動用のシェアピエゾで駆動し、探針側ステージ部の円筒ピエゾでトンネル接合形成時の z フィードバックと xy スキャンを行う。胴体へのぞき窓があるので、探針と試料の位置調整が容易である。我々の現有する市販 STM (トップローディング型) では試料位置の微調整が目視で出来ないため、数 mm 角サイズの試料が必要であるが、このヘッドでは 0.2mm 程度の大きさの試料での実験が可能となった。

実験には機械切断した PtIr 探針を用いた。試料は電荷移動塩において一般的な、溶媒中酸化還元法によって育成した単結晶である。結晶は金属光沢を有し、二次元伝導面に相当する広く成長したファセット面を持つが、劈開性を持たないことから、この as-grown の結晶面について STM 観察を行った。室温付近での STM 観察を行う場合、温度ドリフトによる影響で像が歪むことがある。ドリフトの寄与を最小限に抑えるため、早いスキャンが可能で、いわゆる constant-height mode でトンネル電流像を得る測定を中心に行った。トンネル電流像は一般にコントラストの高い実像が得られるが、トポグラフィ像と異なり定量性に乏しい。

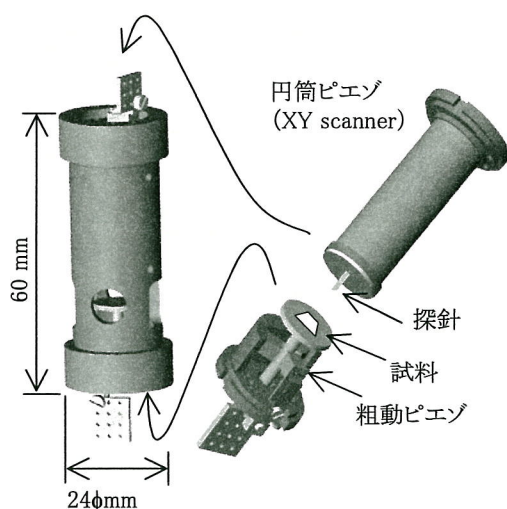


図 2. STM ヘッドの模式図

3. 結果と考察

θ -Rb 塩は、 T_M 以上で電気抵抗はわずかに熱活性化型で、光学伝導度には Drude の寄与が認められないなど、実は通常の金属としては異常である。同型構造物質の Cs 塩が典型的な金属的挙動を示すのと対照的である。このことから我々は、Rb 塩の高温金属相の電子状態に興味を持ち、室温での STM 研究を行った。

図 3 に Rb 塩の室温大気圧中 STM で典型的に得られたトンネル電流像を示す。明るい部分ほどトンネル電流が大きく、楕円形の構造が一次元的に積層しているように見える。左下の内挿図が二次元フーリエ変換像で、Bragg 反射に相当するスポットが明瞭に見られる。これより、実空間像の楕円形一つがドナー分子に相当すると考えられる。結晶構造との対比から、実空間像に対する単位格子の帰属として、左上内挿拡大図のように考えることが可能である。すなわち、Fig.1(a) と比べるとわかるように、単位格子の ac 面への投影図で各格子点上に位置するドナー分子一つが STM 像の白い楕円構造に相当すると思われる。しかし単位格子中央に位置する分子については、トンネル像では確認できない。このように Rb 塩では、格子中央の分子が結像していない像が得られることが多い。

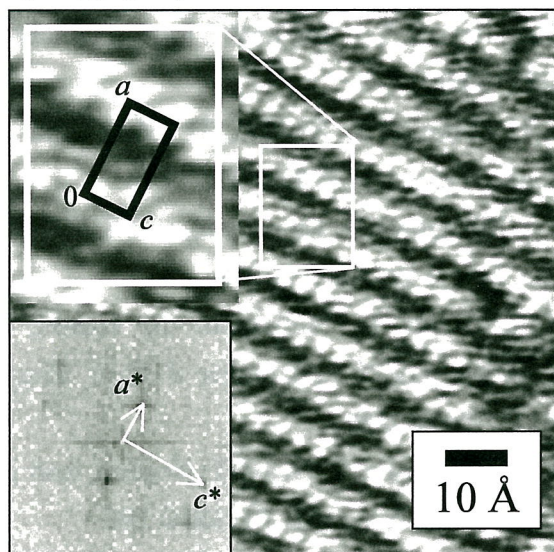


図 3. θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ の室温 STM 電流像 (トンネル条件 $V_{tip}=30\text{mV}$, $I=0.22\text{nA}$)。左下内挿図は電流像のフーリエ変換像。

次に、金属的ふるまいを示す、Cs 塩での結果を図 4 に示す。同じく分子解像度を持ったトンネル電流像が得られ、楕円型ユニットの一次元的なスタック構造を持つ点では Rb 塩と同様である。両者の大きな違いとして、Cs 塩では Rb 塩では見えにくい (単位格子中央に位置する) 分子も比較的是っきり結像する傾向があり、さらに分子一つに対応する状態密度の空間的広がりが小さいことが特徴である。逆に Rb 塩では、結像している分子一つに対応する状態密度の構造が、Cs 塩よりも空間的に広がって見える、といえる。

両塩ともに、単位格子頂点位置の分子と中央位置に相当する分子とで見え方が異なるのは、結晶構造から容易に説明される。図 1(b) は STM で走査している面を真横から眺めた結晶構造に相当するが、中央位置の分子は最表面からやや奥へ落ち込んだ構造であることがわかる。トンネル電流像は探針の高さ一定でスキャンするため、中央の分子位置では探針との距離が離れ、トンネル電流が小さくなる。結局、探針-分子間の距離が異なる分子が 2 種類あるため、STM では見え方が異なると考えられる。ところが、両塩での分子の見え方の違い、すなわち、Cs 塩では個々の分子の空間的広がりが小さいのに対し、Rb 塩では結像し

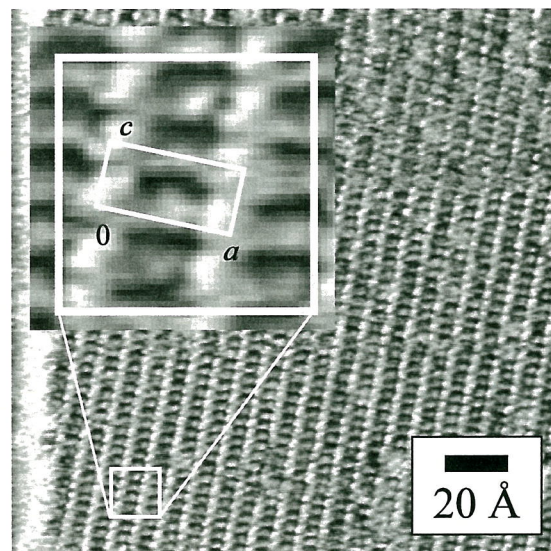


図 4. θ -(BEDT-TTF) $_2$ CsZn(SCN) $_4$ の室温 STM 電流像 (トンネル条件 $V_{tip}=20\text{mV}$, $I=0.05\text{nA}$)。

ている分子が広がって見える点は、容易には説明できない。可能性の一つとしては、最表面の分子再構成の仕方が両塩で異なっていることや、最表面の分子層の違い等が考えられるが、現時点の我々の STM 解像度では、これ以上の詳しい解析は難しい。

もう一つの可能性として、両塩の高温金属相における電子状態の違いを反映している、というシナリオが考えられる。もし室温付近の Rb 塩で“縦ストライプ”型の電荷分離状態があるとする、Rb 塩で結像している分子は電荷を多く負担しているために、空間的な広がりを持って見えるであろう。Rb 塩高温相での縦ストライプパターンは、反射スペクトルの実験で示唆されている[2]。これに対して Cs 塩では、分子の空間的広がりが小さく、すべての分子が結像して見えており、Rb 塩と異なる（電荷分離が無い）正常な金属的であることと良く対応する。ただし、この考察は X 線から求まる結晶構造の対称性や、NMR の実験結果など、過去の報告例と対応しない部分も存在しており、より詳しい研究が必要である。

最後に Rb 塩の低温電荷秩序相での STM 像について紹介しておく。図 5 は上が 180K、下が 125K でのトンネル電流像である。この塩は 190K 以下で絶縁体転移し、伝導性が大きく損なわれる。探針が試料に衝突するのを防ぐため、低温では比

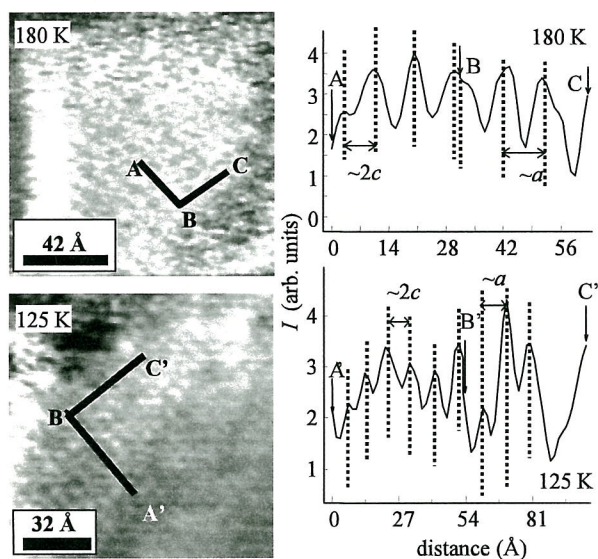


図 5. θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(SCN) $_4$ の低温 STM によるトンネル電流像 ($V_{tip}=0.3V, I=0.1nA$)。

較的高いバイアス電圧を印加している。得られた分子像の解像度は十分とは言えないが、190K 以下で c 軸方向倍周期の構造相転移に相当すると考えられる分子像が得られた (図 5 右側の断面図参照。それぞれ A-B、A'-B' 方向が c 軸方向であるが、電流像の空間周期は 2c になっている)。

Rb 塩では試料を冷やす際に、190K の相転移温度で結晶が割れ易い。そのせいもあって、実験的な再現性がうまく得られておらず、今後の課題となっている。また、本研究ではトンネルスペクトルの測定が重要であるが、現時点ではトンネル接合形成時の安定性が乏しく、信頼性のあるスペクトルを得るのが極めて難しい。ノイズ対策や表面処理により安定性の向上を図ることで、電荷秩序相のスペクトル測定を行う必要がある。

謝辞

STM ヘッドの設計・製作においては、カピッツア研究所の Troyanovskiy 博士に多くの協力と助言を頂いた。図面作成作業では修士学生の寺島健一氏の協力があった。本研究課題には文部科学省の科学研究費補助金から援助を受けた。以上の点を付記して、感謝の意を表す。

参考文献

- [1] H. Mori, S. Tanaka, and T. Mori, Phys. Rev. B 57 (1998) 12023.
- [2] H. Tajima, S. Kyoden, H. Mori, and S. Tanaka, Phys. Rev. B 62 (2000) 9378.
- [3] K. Miyagawa, A. Kawamoto, and K. Kanoda, Phys. Rev. B 62 (2009) R7679.
- [4] R. Chiba, H. Yamamoto, K. Hiraki, T. Takahashi, and T. Nakamura, J. Phys. Chem. Sol., 62 (2001) 389.
- [5] M. Watanabe, Y. Noda, Y. Nogami, and H. Mori, J. Phys. Soc. Jpn., 73 (2004) 116.
- [6] N. Yoneyama, T. Sasaki, T. Nishizaki, A. M. Troyanovskiy, and N. Kobayashi, J. Low. Temp. Phys., 142 (2006) 159.