

低次元有機伝導体表面の構造相転移と表面電荷密度波

重川 秀実 <筑波大学物理工学系 305-8573 つくば市天王台 1-1-1 e-mail: hidemi@ims.tsukuba.ac.jp>
 石田 真彦 <日本電気株式会社システムデバイス基礎研究本部 305-8501 つくば市御幸が丘 34 e-mail: ishida@ah.jp.nec.com>
 武内 修 <筑波大学物理工学系 305-8573 つくば市天王台 1-1-1 e-mail: takeuchi@ims.tsukuba.ac.jp>
 三宅 晃司 <産業技術総合研究所機械システム研究部門 305-8564 つくば市並木 1-2-1 e-mail: koji-miyake@aist.go.jp>
 森 健彦 <東京工業大学大学院理工学研究科 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1 e-mail: takehiko@o.cc.titech.ac.jp>

低次元系有機伝導体 (BEDT-TTF 系) における電荷移動錯体の結晶表面では、結晶全体の静電的な相互作用から生じる極性表面の性質を受けて、最表面層に特異な表面構造が誘起される。また、表面での特殊な電子構造を反映して、固体内部とは異なる電荷密度波が形成される。更に、分子結晶の場合、構成要素が分子であるため、分子自身の構造の自由度も存在し、個々の分子の緩和という新しい機構が含まれることが見出された。

1. はじめに

分子性導体では 1 次元系や 2 次元系等の低次元性が発現することが多く、低次元系に起因する興味深い特性の宝庫となっている。また、構成要素が分子であるため、高い構造設計の可能性を持ち、分子修飾等による構造制御が可能で、多様な物性が誘起される。¹⁾ 更に、最近では、化学的な方法に加えて、自己組織化やナノテクノロジーの手法を利用して人工的な微細構造を構築・制御することも可能で、これらの手法を併せて新たな物性を創製するとともに、次世代の新しい機能素子開発へと展開する試みが進められている。²⁾

一方、良く知られているように、固体の表面では、一般に不安定な結合状態の存在による表面エネルギーの増加を軽減するため、バルクとは異なる構造が形成されて安定化する。実際に、多くの無機結晶の表面では表面再構成、表面緩和として、表面特有の構造 (表面構造) が現れることが広く認識されている。表面構造の形成により、電子状態も変調を受けるため、バルクとは異なる物性の発現が期待される。

対象とする構造が微細化するにつれ、表面・界面の効果が重要な影響を及ぼすことも予想され、物性制御の観点と合わせて、分子性結晶表面構造の詳細を検討することは重

要であるとともに興味深い対象である。

しかし、分子性結晶の表面では、半導体の未結合ボンドのような不安定な結合状態が存在しないため、無機材料のような大がかりな表面再構成等は期待されず、表面構造については、これまであまり調べられてこなかった。

本稿では、低次元伝導体の一つである BEDT-TTF [bis-(ethylenedithio)tetrathiafulvalene] 系の電荷移動錯体を取り上げ、表面構造の発現や表面で誘起される電子構造について紹介する。

2. 低次元伝導体の STM

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金属-絶縁体相転移があげられる。その中でも電荷密度波 (Charge Density Wave, CDW) は、電荷分布の超周期構造を発現させるため、走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) 等を用いた直接観察の試みが多くなされてきた。

初めて CDW の STM 観察を行った報告は、1985年のコールマン (L. B. 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。³⁾ 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 CDW などを発生させることが知られており、転移温度が室温程度のものであることから、古くから STM 研究の対象とされてきた。⁴⁾

MX₂ の表面では結晶内 (バルク) と同様の周期構造が観察され、両者は同一のものであると結論された。⁵⁾ また、近年得られた TTF-TCNQ 表面における結果も、周期構造はバルクと同じもので、局所的な他の構造は、欠陥等の存在に起因するものとされている。⁶⁾

CDW を発生させるような低次元伝導性を示す物質は、層状物質であることが多い。層状物質は、各層の独立性が高く、層間相互作用もファンデアワールス結合のような弱い結合で説明されるため、表面層においてバルクとの違いが現れる必然性が低いものと考えられる。しかし、ある種の層状物質では、構成要素間の電荷移動に起因して表面がイオン性を持ち、表面の特異性につながる可能性がある。特に、各層が正負どちらかのイオンで構成され、これらの極性を持つ層が交互に積層している構造を持つ結晶の場合、最表面層には、補償電荷と呼ばれる結晶全体の静電ポテンシャルを平均に保つための特別な電荷分布が誘起される。そのために、表面の原子構造が影響を受ける。例えば、化合物半導体の (100), (111) 表面等では、化学量論的組成に合わない原子欠損等の周期的欠陥構造等の表面再構成が生じることによって、最表面層への補償電荷の導入を満たしている。MX₂ や TTF-TCNQ はイオン性を持ち合わせており同様の機構が期待されるが、結局、表面層全体では

中性になっているためこの条件には当てはまらない。

低次元伝導性を持つ層状物質では、グラファイト層間化合物 (GIC) や BEDT-TTF 系の有機伝導体上記条件に適合する。実際にこれらの物質の STM 観察では、前者で表面近くのインターカラント密度の減少を示唆する性質が現れ、また、後者については、本稿で述べるように、表面の分子配列や CDW にバルクと異なる構造が現れる実験結果が得られた。⁷⁻¹²⁾

3. β -(BEDT-TTF)₂PF₆ の表面構造

図 1 に X 線回折から求めた β -(BEDT-TTF)₂PF₆ 結晶の構造を示す ($a=1.4960$, $b=3.2643$, $c=0.6664$ nm)。BEDT-TTF 分子と PF₆ 分子が交互に積層し、BEDT-TTF 1 分子あたり 0.5 個の電子が PF₆ 分子層に移動して、前者が伝導層、後者が絶縁層となる。BEDT-TTF 層は擬一次元伝導性を持ち、約 297 K で金属-絶縁体相転移を起こす。^{13, 14)} 転移温度以下では、 $2k_F$ の電荷密度波によって、伝導軸である c 軸方向に格子の 2 倍の超周期構造が発生することが確認されている。

BEDT-TTF 化合物では、結晶によって表面に存在しやすい分子層が異なるが、 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ の場合、表面はカチオン分子である BEDT-TTF 層で終端される場合がほとんどである。しかし、アニオン層で終端された表面も存在し、両者はステップの高さから容易に区別できる。

図 2(a) はアニオン分子層表面で観察された STM 像である。図に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、点線 A, C 上に並んだやや小さめの輝点の 2 種類が存在することが分かる。ステップの高さ、バルクの構造から予想される分子配列との比較により、前者

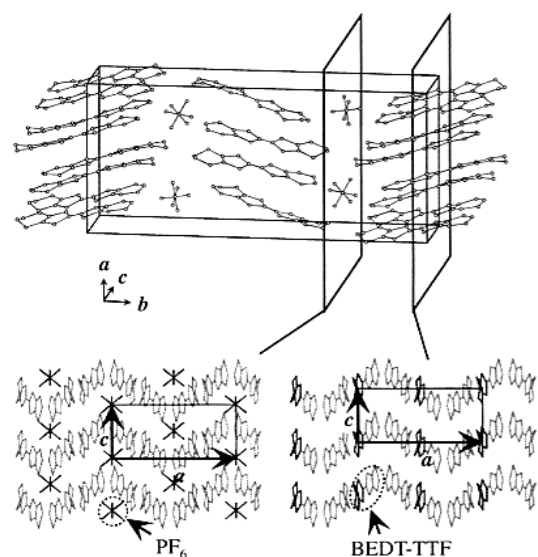


図 1 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ の結晶構造と、PF₆ 面、BEDT-TTF 面の分子配列。

が最表面層中の PF₆。後者が下層の BEDT-TTF のユニットであると推測される。⁹⁾ しかし、バルクでは PF₆ のユニットの中心に分子が存在する (図 1) ののに対して、表面で観察されたユニットの中心には分子が見られない。同様の構造は AFM によっても観察された。^{10, 11)}

最表面層では、片側の分子層が存在しないため、表面層の電荷移動のバランスはバルク内の層の半分に減少し不安定になる。そこで、アニオン分子層の表面では、一列おきに分子が脱離する (図 2(a) 右モデル図) ことで残された分子の電荷が調整され、表面を安定化しているものと考えられる。例えば、GaAs(100) 表面では、As 原子が脱離することによって電荷のバランスが調整されることが知られているが、¹⁵⁾ 本結果は、分子性結晶においても、無機結晶と同様のメカニズムで表面再構成が起こることを示した初めての例である。

一方、カチオンである BEDT-TTF で終端された表面では、分子間の相互作用が強いため、アニオンの場合の分子脱離のような大規模な表面安定化は現れないが、分子配列や分子自体の状態にバルクとは異なる構造が観察される。^{9, 10)} 図 2(b) に典型的な STM 像を示す。本来、ユニットセル内には、二組の等価なダイマーが存在する (図 1 及

び図 2(a) 右モデル図)。しかし、STM/AFM では異なる構造を持つダイマー列が交互に配列した像が観察される。隣り合うダイマー列 (A-B と C-D) の間では、高さの差 (図 2(b) 右モデル図、及び断面図) に加え、個々の分子像も異なり、分子自身の構造も変化していることを示唆している。これら結果は、C と S の s, p 軌道を用いたこれまでの拡張ヒュッケル法等の計算では明らかではなかったが、¹⁶⁾ S の d 軌道を取り入れることにより空間的な分布が正しく評価され、片方の分子列内で分子構造の緩和が生じていることが確認された。¹⁷⁾ β-(BEDT-TTF)₂PF₆ 表面で見られたこれら構造緩和は、BEDT-TTF 系の結晶表面で一般的な構造として観察されるものである。⁷⁻¹¹⁾

Si(100) 表面では隣り合う Si 原子がダイマーを作り、さらに傾斜 (バックリング) して対称性を壊し、電荷移動を伴う再構成を起こして安定化している。¹⁸⁾ β-(BEDT-TTF)₂PF₆ 表面の場合も、異なる状態にあるダイマー列の間で電荷移動を示すと思われる結果が得られており、¹⁷⁾ カチオン層の場合は、隣り合う二つのダイマー列が単位となって、Si(100) 面と同様の機構で表面構造が誘起されているものと思われる。BEDT-TTF ダイマーの対称性の破れは、ステップや欠陥による影響がなければ、交互のダイマー列のどちらが緩和構造を取るかは等価である。実際、二つの等価な構造の間での揺らぎと思われる構造変化が観察されており、¹⁹⁾ Si(100) 表面構造の揺らぎ²⁰⁾ との対応を思わせる。

アニオン層の再構成との差は、BEDT-TTF 層内では強い分子間相互作用が存在することや、アニオン分子と異なり分子自体の安定性に電荷量の変化がほとんど影響しないこと等から説明される。しかし、このことは逆に、カチオン分子層表面には、バルクとは異なる電荷を持った分子が存在することを意味しており、表面層の物性に強い影響を与える要因となり得る。実際、β-(BEDT-TTF)₂PF₆ 表面においてバルクとは異なる電荷密度波が観察された。

4. β-(BEDT-TTF)₂PF₆ の表面電荷密度波

先に述べたように、β-(BEDT-TTF)₂PF₆ は擬一次元伝導性を持ち、約 297 K で c 軸方向に 2k_F の CDW を誘起して金属-絶縁体相転移を起こす (図 3(c)).¹²⁾

285 K で得られた典型的な STM 像と模式図を図 3 に示す。STM 像では、伝導軸である c 軸方向に約 2.6 nm (図 3(a)), 3.3 nm (図 3(b)) の周期を持った超構造が観察されている。これは、c 軸の格子定数 0.67 nm に対して約 3.9 倍、及び 4.9 倍に相当する。また、模式図から明らかなように、これら超構造は c 軸に対して垂直ではなく、それぞれ、 $Q_{S1} = 0.13a^* + 0.26c^*$ (図 3(a), (d)), $Q_{S2} = 0.19a^* + 0.20c^*$ (図 3(b), (c)) と表される。

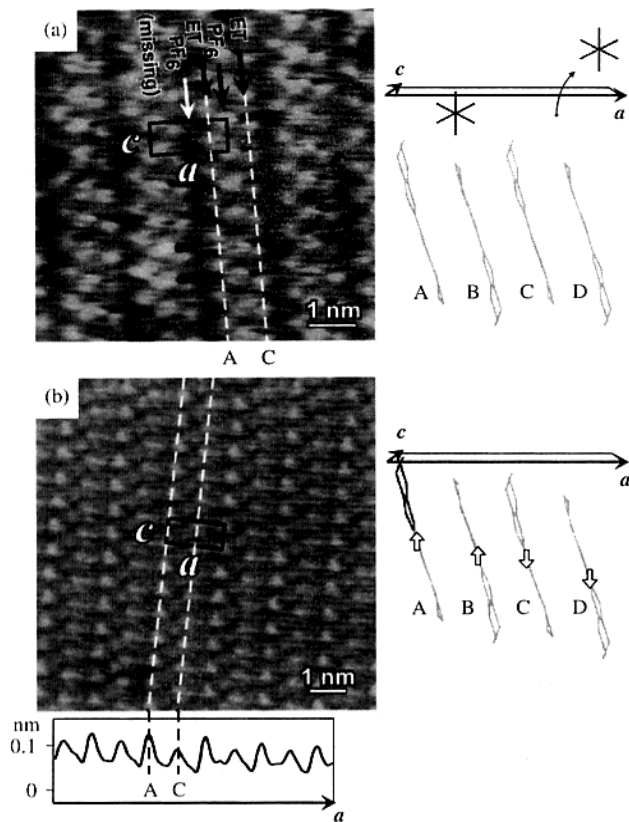


図 2 β-(BEDT-TTF)₂PF₆ 表面の STM 像とモデル図。(a) PF₆ 表面、(b) BEDT-TTF 表面。

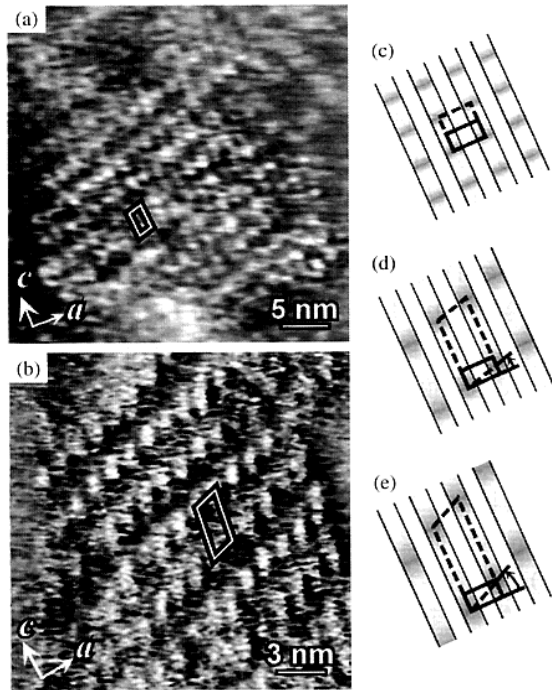


図3 β -(BEDT-TTF)₂PF₆ の2種類の表面CDWのSTM像(a), (b)と、それぞれのモデル図(d),(e). (c)はバルクのCDWのモデル図.

これら構造は比較的広い範囲で安定に観察された構造であるが、局所的には異なる周期を持つ構造も観察された。¹⁷⁾ しかし、いずれの構造もc軸方向におおよそ4-5倍の周期を持つことが確認された。これは、バルクの電荷密度波が2倍の超周期構造を発生することを考えると、非常に大きな値であり、表面特有の構造である。

5. 表面層の電子構造とCDW

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ため、その構造はフェルミ面の形状に大きく左右される。従って、フェルミ面の形状を調べることで、ある程度、発現する電荷密度波の構造を知ることができる。また、有機伝導体のような π 電子共役系のバンドについては、tight binding法が良い近似になることが知られている。

表面BEDT-TTF層では分子脱離が生じないため、分子の電荷量はバルクと異なることになる。バルクのBEDT-TTF分子は、1分子あたり0.5個の電子をアクセプタ分子に与えるため、HOMOで形成される伝導バンドの占有率は $(2-0.5)/2=0.75$ となる。しかし、表面では1分子あたりの電荷量がバルクの半分、+0.25であるため、その変化を考慮した占有率 $(2-0.25)/2=0.8125$ に対応する状態が新たなフェルミ準位となる。

また、STM/AFMにより確認された表面における構造緩和は最大0.02 nm程度で、表面のBEDT-TTFの分子は、

分子長軸の長さ(1.4 nm)に対してたかだか1.5%程度変化しているにすぎず、tight binding計算で使用する重なり積分に大きな影響を与えない。従って、今回 β -(BEDT-TTF)₂PF₆の表面バンド構造を計算する際、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¹⁴⁾を用いた。

更に、得られたそれぞれのフェルミ準位について、フェルミ面の構造がどの程度電荷密度波の発生に適した構造を持つかを数値的に評価するため、分極関数 $\chi(Q)$ の計算を行った。フェルミ面の構造と電荷密度波の関係は、ネスティングと呼ばれるフェルミ面形状の相似性に関連するモデルによって記述されるが、 $\chi(Q)$ はその度合を表す指標と考えられる。

バルクについての $\chi(Q)$ の計算結果は $Q_{\text{Bulk}}=a^*+0.5c^*$ で急峻なピークを持ち、これまで知られているc軸方向に2倍の周期を持つ構造によく対応することから、計算の正しさを確認した。フェルミ面の構造も、 Q_{Bulk} によってバルクではほぼ完全なネスティングが実現する。

一方、図4(a)は表面のフェルミ面と $\chi(Q)$ の計算結果である。表面ではフェルミ面の形状が変化したことによって、ネスティングが不完全なものになっていることが確認される。また、表面では $\chi(Q)$ の極値は Q_c 成分が減少する方向、

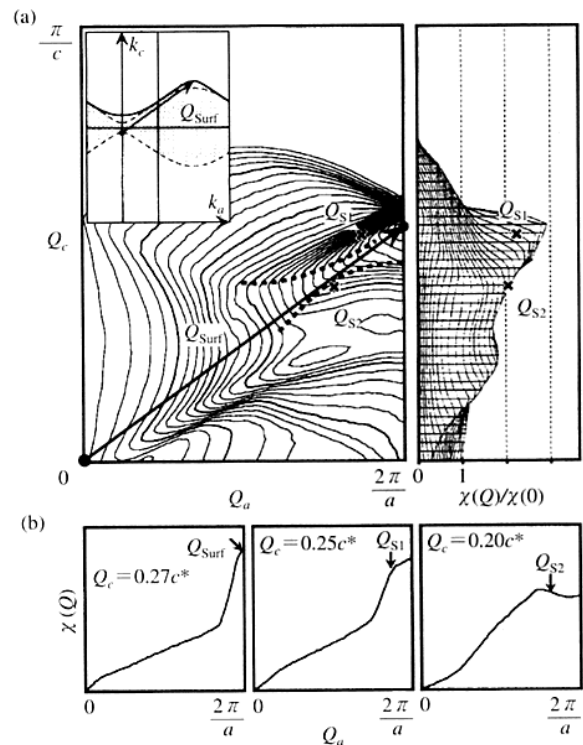


図4 (a) β -(BEDT-TTF)₂PF₆表面層のフェルミ面と $\chi(Q)$ の計算結果。(b) $Q_c=0.27c^*, 0.25c^*, 0.20c^*$ に沿った $\chi(Q)$ の断面図.

つまり c 軸方向に沿って電荷密度波の周期が増加する方向にシフトする。その位置は、 $Q_{\text{surf}} = a^* + 0.27c^*$ と、実空間で c 軸方向に約 3.7 倍に対応する。これは実験結果ともほぼ一致する値である。図 3 に示した実験で得られた値を Q_{S1} , Q_{S2} として、図中に示してある。 $\chi(Q)$ はバルクの場合に得られる対数発散的な増加は見られず、 $\chi(Q)$ の値の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。このような変化が、実験で見られた超周期構造の発現に関連している可能性が高い。

図 4(b) に $Q_c = 0.27c^*$, $0.25c^*$, $0.20c^*$ に沿った $\chi(Q)$ の断面図を示す。予想通り、 $\chi(Q)$ の極値近傍の広がりにより、 Q_{S1} , Q_{S2} は $\chi(Q)$ の極値付近のほぼフラットな領域に位置している。結晶との整合性から、整数倍の構造が安定に観察されたと考えられる。ここでは $c^* = 4$ 倍、5 倍の構造を安定構造として示したが、同様の考察によると 3 倍の構造も観察される可能性がある。実際、5 倍の構造からの揺らぎとしてではあるが、3 倍構造の存在が確認されている。¹⁷⁾

6. おわりに

低次元電子系物質の多くは層状構造であるため、各層の構造的な独立性が強く、低次元結晶の表面に特異な物性が現れにくい。しかし、電荷移動錯体では、構造の独立性とは別に、結晶全体の静電的な相互作用から生じる極性表面の性質を受けて、最表面層に特異な表面構造が形成されることが明らかになった。分子に化学修飾を施して構造を変化させたり、キャリアーを変調して物性を制御すること等が多くの系で進められているが、²¹⁾ 表面構造の発現により、分子自身の自由度の存在も顕わになった。²²⁾ 自己組織化を利用した単分子膜では、結晶とは構造が異なることが報告されており、²³⁾ 異なる分子の混合等により更に大きな変調を誘起することも可能かもしれない。また表面の吸着構造を利用して形成した低次元系の研究も進められているが、²⁴⁾ 上記機構と併せて、新たな物性発現への展開が期待される。

BEDT-TTF 系の材料に対しては、最近、同表面を fs レーザーのポンププローブ法を用いて解析し、コヒーレントフォノンが誘起されることも確認された。¹⁷⁾ フォノン制御による物性研究や新機能創製の対象としての展開も期待される。<http://dora.ims.tsukuba.ac.jp> 参照。

参考文献

- 1) 日本物理学会誌 **54** (1999) No.2—特集「強相関係の金属-絶縁体転移」。
- 2) H. Shigekawa, K. Miyake, J. Sumaoka, A. Harada and M. Komiyama: *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 5411.
- 3) L. B. Coleman, *et al.*: *Solid State Commun.* **12** (1973) 1125.
- 4) J. J. Kim, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 2103; *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4958.
- 5) B. Burk, *et al.*: *Science* **257** (1992) 362.
- 6) T. Nishiguchi, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 3187.
- 7) M. Yoshimura, H. Shigekawa, H. Yamochi, G. Saito, Y. Saito and A. Kawazu: *Phys. Rev. B* **44** (1991) 1970.
- 8) H. Shigekawa, K. Miyake, T. Miyauchi, M. Ishida, H. Oigawa, Y. Nannichi, R. Yoshizaki and T. Mori: *Phys. Rev. B* **23** (1995) 16361.
- 9) M. Ishida, K. Hata, T. Morita and H. Shigekawa: *Phys. Rev. B* **55** (1997) 6773.
- 10) M. Ishida, T. Mori and H. Shigekawa: *Surf. Sci.* **433-455** (1999) 147.
- 11) M. Ishida, *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 3823.
- 12) M. Ishida, T. Mori and H. Shigekawa: *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 596.
- 13) H. Kobayashi, *et al.*: *Chem. Lett.* **1983** (1983) 581.
- 14) T. Mori, *et al.*: *Solid State Commun.* **53** (1985) 627.
- 15) H. Shigekawa, H. Oigawa, K. Miyake, Y. Aiso, Y. Nannichi, T. Hashizume and T. Sakurai: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 607.
- 16) S. N. Magonov, *et al.*: *Adv. Matter.* **6** (1994) 355.
- 17) M. Ishida, O. Takeuchi, T. Mori and H. Shigekawa: *Phys. Rev. B* に投稿中。
- 18) A. Ramstad, *et al.*: *Phys. Rev. B* **51** (1995) 1394.
- 19) M. Ishida, T. Mori and H. Shigekawa: *Synth. Met.* **103** (1999) 2105.
- 20) H. Shigekawa, K. Hata, K. Miyake, M. Ishida and S. Ozawa: *Phys. Rev. B* **55** (1997) 15448. K. Hata, T. Saino and H. Shigekawa: *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 3084.
- 21) J. H. Schon, *et al.*: *Nature* **408** (2000) 549.
- 22) 最近、結晶内部で分子変形を伴う相転移の存在が確認されている。太田 明, 矢持秀起, 齊藤軍治: 分子化学研究所研究会講演要旨集 (2001) p. 108.
- 23) N. Ara, H. Shigekawa, K. Yase, M. Yoshimura and A. Kawazu: *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 3278.
- 24) 長谷川修司: 日本物理学会誌 **54** (1999) 347.

(2001年2月19日原稿受付)