

原 著 論 文 ( 5 )

STM による有機超伝導体  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>

表面の研究

吉村 雅満・荒 則彦・影島 賢巳・塩田 隆・河津 璋・重川 秀実\*  
森 初果\*\*、a)・矢持 秀起\*\*、b)・斉藤 軍治\*\*、b)

東京大学工学部物理工学科 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1  
\*筑波大学物質工学系 〒305 茨城県つくば市天王台 1-1-1  
\*\*東京大学物性研究所 〒106 東京都港区六本木 7-22-1

(1990年3月23日 受理)

Surface Study of an Organic Superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>  
Using a Scanning Tunneling Microscope

Masamichi YOSHIMURA, Norihiko ARA, Masami KAGESHIMA, Ryu SHIOTA,  
Akira KAWAZU, Hidemi SHIGEKAWA\*, Hatsumi MORI\*\*,  
Hideki YAMOCHI\*\* and Gunji SAITO\*\*

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, The University of Tokyo  
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113  
\*Institute of Materials Science, University of Tsukuba  
1-1-1, Tennodai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305  
\*\*Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo  
7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

(Received March 23, 1990)

The surface structure of  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> [BEDT-TTF, bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene] crystal was studied by scanning tunneling microscopy (STM). The STM image over the crystal *bc* plane has revealed the individual BEDT-TTF molecules, whose arrangement is in good agreement with the projected image of the bulk structure determined by X-ray diffraction. The alternative stacked structure of BEDT-TTF layer and Cu (NCS)<sub>2</sub> layer was also revealed by the measurement over the *ab*-plane.

1. はじめに

$\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> [BEDT-TTF, bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene] は、現在報告されている有機超伝導体の中で最も高い転移温度 ( $T_c=10.4$  K) を

もつことで知られる。この錯体はこれまでの最高の  $T_c$  を示した  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の高  $T_c$  相のような準安定相ではなく、一つの安定な層として得られている。BEDT-TTF 分子の充填様式は  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 塩と同型であり、室温における格子定数は両者でほぼ一致する。しかし、 $T_c$  の値は、3.6 K→10.4 K と3倍近く増加している。これら錯体の結晶構造と、電子状態を詳しく調べることは、超伝導機構を探る上で非常に重要である。一方、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) により有機材料の観察が試みられ注

第9回表面科学講演大会(1989年11月27~30日)にて発表。

a) 現: 超電導工学研究所名古屋研究室 〒456 名古屋市熱田区大野 2-4-1

b) 現: 京都大学理学部化学教室 〒606 京都市左京区北白川追分町

目を浴びている<sup>1)</sup>。本稿では、STM を用いて、上記錯体の表面構造を観察した結果について述べる。

## 2. 試料及び実験方法

X線回折の結果より、その結晶系は単斜晶系 (monoclinic: P2<sub>1</sub>) に属することが知られている<sup>2)</sup> (Fig. 1)。BEDT-TTF 分子及び Cu(NCS)<sub>2</sub> 分子がそれぞれ bc 面内で2次元のシートを形成し、これらが a 軸方向に交互に積み重なる構造をとる。そして、BEDT-TTF 2分子につき電子1個が Cu(NCS)<sub>2</sub> 分子に移動することにより、カチオン層 (BEDT-TTF 層) は伝導性を持ち、これに対してアニオン層 (Cu(NCS)<sub>2</sub> 層) は絶縁層となっている。この結果、結晶は bc 面内で2次元伝導性を示す。また、単位格子中には BEDT-TTF 分子が4個、Cu(NCS)<sub>2</sub> 分子が2個あり、BEDT-TTF 分子は2個ずつ対をつくっている。

我々は成長面である bc 面、及びこれと垂直な ab 面について、大気中、常温で STM 観察を行なった。試料形状は 3 mm × 2 mm × 0.05 mm で、それぞれ b, c, a 軸に対応し、試料面は鏡面となっている。(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> 表面は大気中でも安定であり、測定に先立って、純水で洗浄する他は特別な表面処理を行なわなかった。探針には白金イリジウム (Pt:Ir=80:20) を用いた。

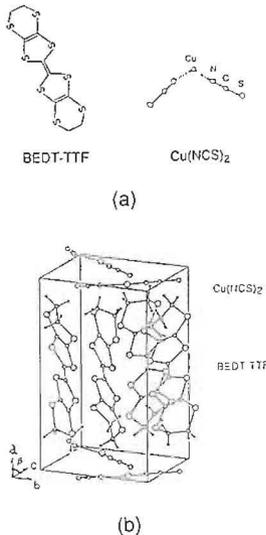


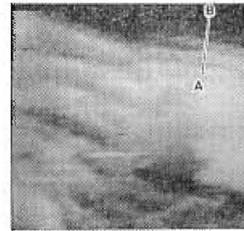
Fig. 1 (a) Molecular structures of BEDT-TTF and Cu(NCS)<sub>2</sub>. (b) Crystal structure of (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> determined by X-ray diffraction, which has a monoclinic structure ( $a = 1.6248$  nm,  $b = 0.8440$  nm,  $c = 1.3124$  nm,  $\beta = 110.30^\circ$ ,  $V = 1.6880$  nm<sup>3</sup>). There are four BEDT-TTF molecules and two Cu(NCS)<sub>2</sub> molecules in the unit cell.

## 3. 実験結果及び考察

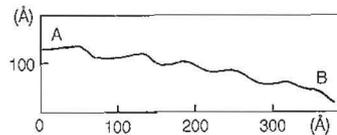
### 3.1 bc 面観察<sup>3-4)</sup>

Fig. 2(a) は、比較的広い 110 nm × 110 nm の範囲で bc 面を走査したときの STM 像である。トンネル電圧は 80 mV (探針基準)、トンネル電流は 4.6 nA である。倍率の小さなこの写真においては個々の分子は分解できないが、いくつかのステップが観測される。図中の A-B に沿った断面 (Fig. 2(b)) をみると、テラス幅は約 6 nm、ステップの高さは約 1.6~1.7 nm であることがわかる。この高さの値は、結晶の単位胞の a 軸の長さ (BEDT-TTF 分子の長さ) 1.6124 nm に近い値となっており、この階段構造は1層に相当するステップとテラスからなると考えられる。

Fig. 3 は 6 nm × 6 nm の走査範囲における STM 像である。測定時の印加電圧は 31.4 mV で探針の高さを一定にして走査した電流像である。bc 面が周期的構造



(a)



(b)

Fig. 2 (a) A 110 nm × 110 nm image of the bc-plane at -80 mV tip bias and 4.6 nA tunneling current. Steps are observed. (b) Cross section along A-B line in Fig. 2(a).

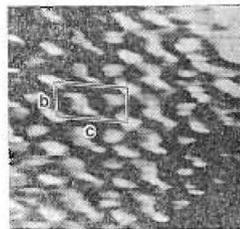
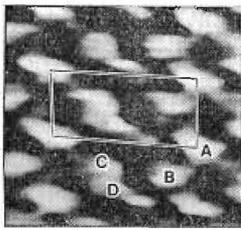


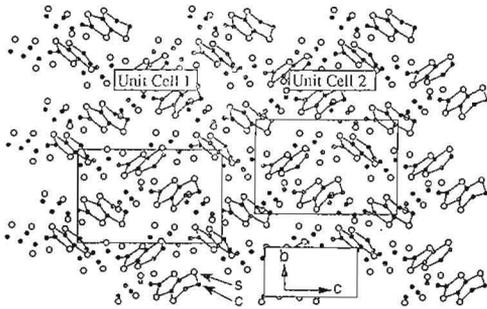
Fig. 3 Current image of the bc-plane at 31.4 mV. The unit cell is drawn in the figure. The scan area is 6 nm × 6 nm.

から成り立っているのがわかる。この倍率では分子に対応した構造が見られ、図中に示すような単位格子がかけられる。その大きさは  $0.87 \text{ nm} \times 1.62 \text{ nm}$  で、 $bc$  面の単位格子の大きさ ( $0.8440 \text{ nm} \times 1.3124 \text{ nm}$ ) に対応している。また図中の  $b, c$  軸の方向は、先に述べた試料の形状から推測できる結晶軸の方向とも一致した。

Fig. 4(a) は Fig. 3 を拡大したものである。電圧を逆転させてもほぼ等しい像が得られ、金属的性質を示すことから、STM 像は BEDT-TTF による伝導層の構造



(a)



(b)

Fig. 4 (a) The closer image of the Fig. 3. There are four kinds of protrusions, labeled with A, B, C and D. (b) The BEDT-TTF molecular arrangement projected onto the crystal  $bc$ -plane. There are two possible unit cells in agreement with that in Fig. 4(a).

を反映していると思われる。単位胞を実線で囲み、凹凸の形状をその種類に対応して A, B, C, D と4つに分類してある。AとB, CとDは、それぞれ位置が近く、対 (ダイマー) である可能性が高い。これらを実際の BEDT-TTF 分子の配列と対応付けてみると、Fig. 4(b)中の単位胞1, 2の2つが考えられる。ここで Fig. 4(b)は、BEDT-TTF 分子を  $bc$  面に投影した図であり、BEDT-TTF 分子の上半分のみ結合ボンドを実線で結んである。単位胞2はそのままの位置で対応づくと、単位胞1の方は紙面を上下逆にすると、Fig. 4(a)に合わせることができる。

$\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> 結晶において、BEDT-TTF 分子は Cu(NCS)<sub>2</sub> から成る絶縁層に縁よりフレーム化され安定となるため、STM 像が安定して得られることは、最表面における絶縁層の存在を示唆している。阪東らはSTM 像を Cu(NCS)<sub>2</sub> 分子に対応させたが、両者の一致は良くない<sup>5)</sup>。また、 $\sim 50 \text{ mV}$  程度のバイアスでは、伝導層を見ている可能性が高い。

STM においては、トンネル電圧を適当に選ぶことによりその電圧に対応したエネルギー準位における電子状態を知ることが出来る。本試料においても、Fig. 5に示すように非常に強いトンネル電圧依存性が観察され、複雑な電子構造の存在が示唆される。Fig. 5においては、いずれも電流一定モードで測定し、ドリフト較正はしていない。

### 3.2 $ab$ 面観察

続いて、この結晶の断面 ( $ab$  面) の観察結果について述べる。劈開は試料が脆いので不可能なため、成長した結晶の側面をそのまま観察した。300 nm  $\times$  300 nm の広い走査範囲の STM 像より、表面の凹凸がかなりあることが観察された (Fig. 6)。走査範囲をせまくしていくと Fig. 7(a) に示すように  $b$  軸方向に沿った明暗の縞が  $a$  軸方向に重なっているのが見られる。さらに走査範囲をせまくすると、Fig. 7(b) のように縞間隔がそれに対応して大きくなることにより、ノイズではなく実際の構

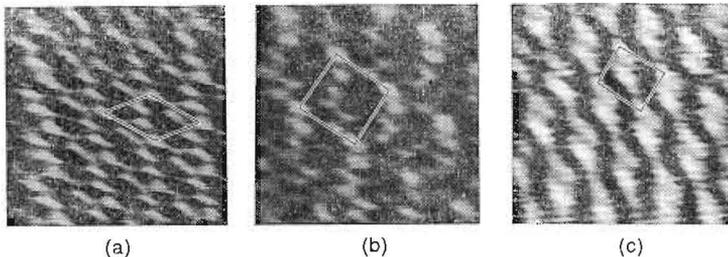


Fig. 5 Topographic images at various tip bias (No drift corrections).  
 (a)  $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$ , 66 mV, 4.6 nA ; (b)  $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ , 152 mV, 2.05 nA ;  
 (c)  $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ , 300 mV, 1.98 nA



Fig. 6 A 300 nm×300 nm image scanned over the surface of the *ab*-plane.

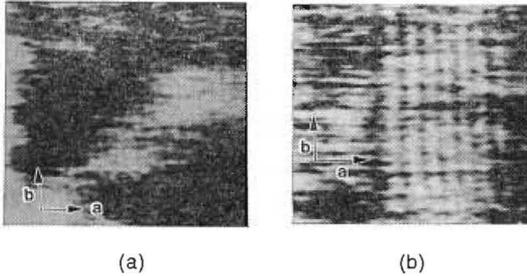


Fig. 7 Current image of the surface of the *ab*-plane at the tip bias of  $-73.9$  mV. Layer structure along the *b*-axis is clearly visible. (a)  $40$  nm× $40$  nm; (b)  $26$  nm× $26$  nm

造であることが確認される。この縞の間隔は、約  $1.6 \sim 1.8$  nm であり *a* 軸方向の結晶の周期  $1.6124$  nm とよく一致している。従って、明るい部分が伝導層の BEDT-TTF 分子層、暗い部分が絶縁層の  $\text{Cu}(\text{NCS})_2$  分子層に対応していると考えられる。これら両層が交互に重なっている様子が良くわかる。また、伝導層に注目すると、やや不鮮明ではあるが、*a* 軸方向にそった細かい縞が見られ、BEDT-TTF 分子の配列に対応するものと思われる。

#### 4. ま と め

走査型トンネル顕微鏡 (STM) により、有機超伝導体  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$  の成長面 (*bc* 面) および断面 (*ab* 面) 構造の観察を行なった。成長面においては、結晶の 1 層に相当するステップや、個々の BEDT-TTF 分子が観察された。そして、バルクの BEDT-TTF 分子の配列との対応づけを行なった結果、単位胞の選び方として 2 つの可能性が得られた。これらのいずれか一方を特定するためには、電荷密度の空間分布の計算を行ない、STM 像との対比が必要である。また、STM 像の強い電圧依存性も観測され、今後、光電子分光 (UPS) などの実験結果とも組み合わせて議論する必要がある。

試料断面については、2 次元的な伝導層と絶縁層が交互に積み重なっている構造が観察された。また、伝導層中に個々の BEDT-TTF 分子の配列に対応する構造も見られた。

#### 文 献

- 1) T. Sleator and R. Tycko: Phys. Rev. Lett. **60**, 1418 (1988).
- 2) H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, S. Sato, A. Kawamoto, J. Tanaka, T. Mori, Y. Maruyama and H. Inokuchi: Chem. Lett. **1988**, 463 (1988).
- 3) M. Yoshimura, K. Fujita, N. Ara, M. Kageshima, R. Shiota, A. Kawazu, H. Shigekawa and S. Hyodo: J. Vac. Sci. Technol. **A 8**(1), 488 (1990).
- 4) M. Yoshimura, N. Ara, M. Kageshima, R. Shiota, A. Kawazu, H. Shigekawa, H. Mori, M. Oshima, H. Yamochi and G. Saito: "The Physics and Chemistry of Organic Superconductors", ed. by G. Saito and S. Kagoshima (Springer Verlag, Heidelberg, 1990, in press).
- 5) H. Bando, S. Kashiwaya, H. Tokumoto, H. Anzai, N. Kinoshita and K. Kajimura: J. Vac. Sci. Technol. **A 8**(1), 479 (1990).