

BEDT-TTF [ビス (エチレンジチオ) テトラチアフルバレン] 系有機伝導体の構造安定性

吉 村 雅 満・重 川 秀 実*・斉 藤 芳 男**・河 津 章

東京大学工学部 ☎113 東京都文京区本郷 7-3-1

* 筑波大学物質工学系 ☎305 つくば市天王台 1-1-1

** 高エネルギー物理学研究所 ☎305 つくば市大穂 1-1

(1991年3月29日受付, 1991年7月17日掲載決定)

Structural Stability of BEDT-TTF Based Organic Conductors [BEDT-TTF: bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalene]

Masamichi YOSHIMURA, Hidemi SHIGEKAWA*, Yoshio SAITO** and Akira KAWAZU

Department of Applied Physics, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

* Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba Science City 305

** National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba Science City 305

(Received March 29, 1991: Accepted July 17, 1991)

The structural stability of the BEDT-TTF based organic crystals, which is considered to correlated with the anion structure sandwiching the BEDT-TTF layers, was investigated by scanning tunneling microscopy (STM). In the case of the $(\text{BEDT-TTF})_2\text{XHg}(\text{SCN})_4$ ($X=\text{K}, \text{NH}_4$) crystal where the anion molecules have three-dimensional structure and are rigidly bonded each other, a perfectly arranged surface without any defects was observed over a wide range. In the case of β - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ crystal where the anion molecules are weakly bonded, on the contrary, a reconstructed surface with many defects was observed.

1. はじめに

現在, 有機伝導体の中で BEDT-TTF 分子をドナーとする電荷移動錯体は, 高い転移温度をもつ超伝導を示すことから, 電子構造など多方面から研究が進められている¹⁻³⁾。その中で I_3 をアクセプタ分子とする $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ は α, β, γ などの多くの結晶構造をもち, それぞれ超伝導臨界温度が異なるなど興味ある特性を示す⁴⁾。特に β - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ は, 熱履歴, 温度, 圧力などの環境に対し結晶構造が非常に不安定で, 条件によってはいくつかの超伝導相が混在する⁵⁾。これに対し $(\text{BEDT-TTF})_2\text{XHg}(\text{SCN})_4$ ($X=\text{K}, \text{NH}_4$) はアニオン構造が3次元的であるために非常に安定である。共に低温まで金属的性質を示し, $(\text{BEDT-TTF})_2\text{NH}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4$ は 1.1 K で超伝導相となる。このように BEDT-TTF 錯体の物理的性質は, その結晶構造に密接に関連してい

る。

一方, われわれは, これまでに κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ 表面について STM 観察を行い, STM 像がこれら有機分子結晶内の分子構造について有益な情報を与えることを明らかにしてきた^{6,7)}。

本稿では, アニオン構造と結晶構造の安定性との関係を明らかにするために, 上で述べたように, 不安定な構造をもつ β - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ と, 低温まで安定な構造を示す $(\text{BEDT-TTF})_2\text{XHg}(\text{SCN})_4$ ($X=\text{K}, \text{NH}_4$) 表面について STM 観察を行った結果について報告する。

2. 結晶構造および表面構造

Fig. 1 に BEDT-TTF 錯体の結晶構造の模式図を示す。BEDT-TTF 錯体共通の特徴として BEDT-TTF 分子層とアニオン分子層が交互に積層した構造をもつ。結晶中では BEDT-TTF 分子はこれらのアニオン層に

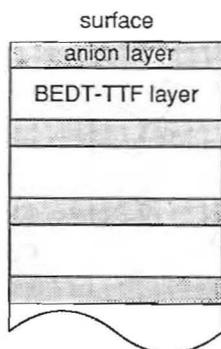


Fig. 1 Schematic of the layer structure of the BEDT-TTF salts.

より固定化されていると考えられ、絶縁層の構造が堅固なほど結晶構造も安定であると推測される。

電気的には BEDT-TTF 1分子あたり 1/2 個の電子がアニオン分子に移動し BEDT-TTF 分子層は伝導層を、これに対しアニオン分子は電子的に閉殻となり絶縁層を構成している⁸⁾。STM においては伝導層である BEDT-TTF 分子層がプローブされると考えられる。実際、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ に関するこれまでの研究により個々の BEDT-TTF 分子の中で表面に最も近い S 原子のまわりの分子軌道がトンネル電流に最も寄与することが明らかになっている⁷⁾。

BEDT-TTF 系結晶は、先に述べたように、アニオン層により構造が安定化されている。したがって、長時間大気中で保存した試料の STM 像が安定して得られることとあわせて、最表面が絶縁層であることが示唆されてきた。しかし、これまで観察を行ってきた κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ では、アニオン層の構造が単純で、しかもカチオン層中の BEDT-TTF 分子と重なりが小さく⁷⁾ STM 像にあまり影響を与えないため、アニオン層が最表面に存在するかどうかを明らかにすることができなかった。そこで、この点を明らかにするため、アニオン層が複雑な構造をもつ (BEDT-TTF)₂XHg(SCN)₄ (X=K, NH₄) 結晶についての STM 測定を行った^{8,9)}。

Fig. 2 に結晶構造の ac 面投影図を示す¹⁰⁾。アニオン層中の X(=K, NH₄), Hg イオンの位置と、カチオン層中の BEDT-TTF 分子の位置を合わせて示してある。BEDT-TTF 分子に関しては、最表面の六員環がトンネル電流に大きく寄与することを考慮して、表面に近い上半分のみを示してある。単位胞中には A~D の 4 種類の BEDT-TTF 分子が存在する。アニオン層の各イオンの位置は、A と B で構成される C 軸方向の列においては κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ と同様に BEDT-TTF 分子間に存在するが、C と D で構成される列においては

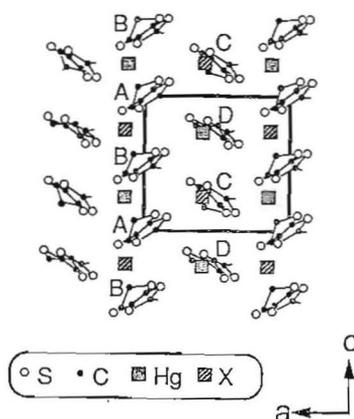


Fig. 2 Molecular arrangement of the (BEDT-TTF)₂XHg(SCN)₄ (X=K, NH₄) crystal projected onto ac-plane.

BEDT-TTF 分子の表面に近い六員環上に存在する。したがって、もしアニオン層が最表面に存在すると、トンネル電流はこの絶縁層を介して流れるため、C, D では STM 像にアニオン層の影響が現れると推測される。

Fig. 3 は (BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ 結晶の ac 面について得られた STM 像である。測定に先だって、純水で洗浄するほかは特別な表面処理は行っていない。トンネル電圧は 18.3 mV であり、探針の高さを一定に保ち走査したときの電流の大きさを像として表わしている。周期的な構造が観察され、単位胞中に 4 種類の突起 (a~d) が存在する。この単位胞の大きさは Fig. 2 に示す結晶中の ac 面の単位胞の大きさにほぼ等しく、観察された 4 種類の突起 (a~d) は Fig. 2 中の個々の BEDT-TTF 分子 (A~D) に対応したものと考えられる。STM 像中の c と d の突起に注意すると、矢印で示すように中央部にくぼみが存在し、Fig. 2 中の BEDT-TTF 分子 C と D の上に存在する K, Hg イオンの

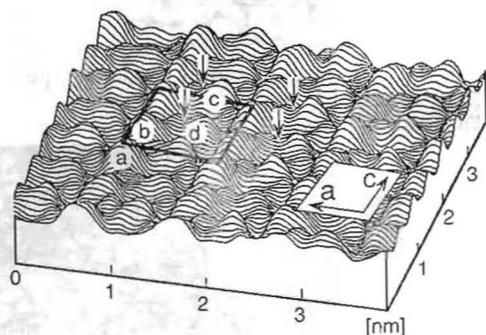


Fig. 3 A 3.8×3.8 nm² STM image of (BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ surface obtained at a sample bias of 18.3 mV. A unit cell is drawn.

位置とはほぼ一致している。したがって、この構造は上に述べた、絶縁層による影響によるものと考えられ、最表面がアニオン層であることを支持している。

3. アニオン層の構造と結晶の構造安定性

前章の結果により、結晶の最表面はアニオン層であると考えられる。しかも、STM 像は第 2 層の BEDT-TTF 層の分子構造を反映する。したがって、STM を用いて結晶表面を観察することにより、アニオン層の構造と BEDT-TTF 層の構造の関係を明らかにする可能性が期待される。そこで、アニオン層の構造が対照的である $(\text{BEDT-TTF})_2\text{XHg}(\text{SCN})_4$ ($X=\text{K}, \text{NH}_4$)、および β -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ の 2 種類の結晶について STM 観察を行った。

Fig. 4, Fig. 5 中に $(\text{BEDT-TTF})_2\text{XHg}(\text{SCN})_4$ ($X=\text{K}, \text{NH}_4$)、および β -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ 結晶のアニオン層の構造を示す。 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{XHg}(\text{SCN})_4$ では、アニオン分子は X, Hg を核とした立体構造をしており、これらが互いに結び付くことによって、アニオン層は厚みをもった 3 次元的な構造となる。これに対して、 β -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ ではアニオンである I_3 が直線状に連なるといふ非常に単純な構造をしており、厚さは薄く 2 次元的である。

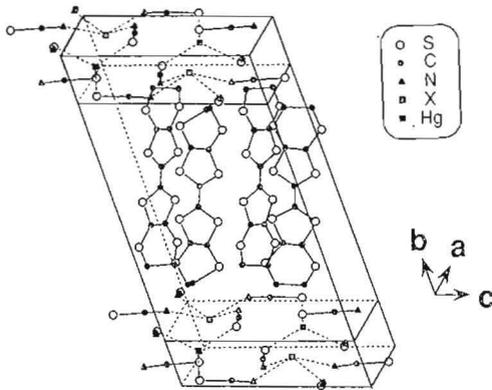


Fig. 4 Crystal structure of the $(\text{BEDT-TTF})_2\text{XHg}(\text{SCN})_4$ ($X=\text{K}, \text{NH}_4$)

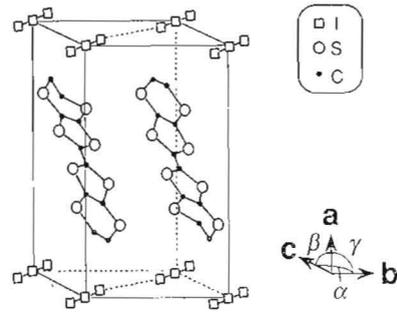


Fig. 5 Crystal structure of the β -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$.

Fig. 6 に、アニオン層が複雑な場合の例として、 $(\text{BEDT-TTF})_2(\text{NH}_4)\text{Hg}(\text{SCN})_4$ 結晶表面の STM 観察結果を示す⁹⁾。トンネル電圧 40 mV、トンネル電流 4.1 nA で得られた走査範囲 $50 \times 50 \text{ nm}^2$ の広い面積のトポグラフィー像である⁹⁾。走査時間は約 7 分を要したが、像は非常に安定しており、個々の BEDT-TTF 分子が鮮明に分解され、欠陥構造はまったく見られない。像が所々変化しているがこれは探針の形状が測定中に変化したためであると考えられる。分子配列は X 線回折で決定されている構造とよく一致する。したがって、図に見られるような、安定な BEDT-TTF 層の構造は、堅固で安定なアニオン層構造を反映したものであると考えられる。走査範囲を狭くした分解能の高い像においては $(\text{BEDT-TTF})_2\text{KHg}(\text{SCN})_4$ と同様に絶縁層の影響を受

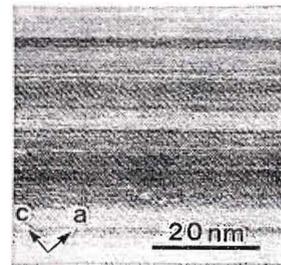


Fig. 6 A $50 \times 50 \text{ nm}^2$ topographic image of the $(\text{BEDT-TTF})_2\text{NH}_4\text{Hg}(\text{SCN})_4$ surface obtained at a constant current of 4.1 nA and a sample bias of 40 mV.

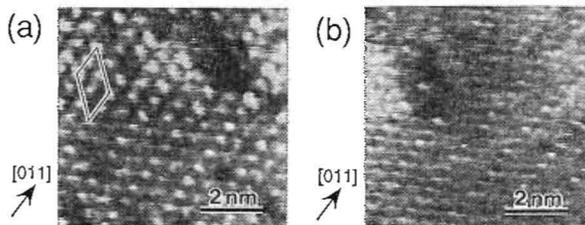


Fig. 7 STM images of the β -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ surface. A unit cell observed experimentally is drawn in the Fig. 7(a). (50 mV, $7.6 \times 7.6 \text{ nm}^2$)

けた像が確認された。

一方、Fig. 7(a) は、 β -(BEDT-TTF)₂I₃ 結晶の bc 面について得られた STM 観察結果である¹²⁾。トンネル電圧は 50.0 mV、走査範囲 7.6×7.6 nm² の STM 像である。BEDT-TTF 分子に対応した突起が配列しているのが見られるが、所々分子が欠損した構造が観察される。この欠陥構造は他の領域においても頻繁に観察され (Fig. 7(b))、何箇所かの測定で得られた平均の欠陥の面密度は 7~13% であった。

Fig. 8 に測定面である結晶内分子配列の bc 面投影図を示す。BEDT-TTF 分子については表面に近い上半分のみが描かれている。図中に示されている各記号は、BEDT-TTF 分子間の HOMO 軌道の重なり積分の値を示す。[011] 方向は p₁-p₂ で各分子はつながっているが、p₂<p₁ であるため BEDT-TTF 分子はこの方向でダイマー (対) 構造を形成している。したがって、Fig. 7 で見られた欠陥は、BEDT-TTF 分子対を単位として抜けると推測されるが、実際には 1 分子で欠損している箇所や、ダイマーで欠損していると思われる箇所でも、隣合ったダイマーの一方ずつが欠損してダイマーのように見えている場合もある。また、この bc 表面は、バルクとは異なる $\begin{pmatrix} 0 & -2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ で表わされる再配列構造を示すことが明らかになっている¹²⁾。

β -(BEDT-TTF)₂I₃ 表面において観察された欠陥構造や再配列構造は、アニオン層が不安定なために、BEDT-TTF 層をきっちりと固定化できないことによりおこると考えることにより説明される。これは、同結晶が多形であったり、外部の環境に対し構造が不安定であることの原因でもあったと考えられる。

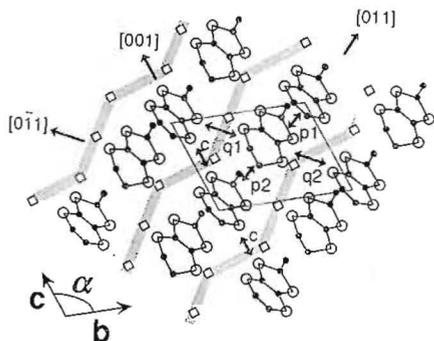


Fig. 8 Top view of the β -(BEDT-TTF)₂I₃ crystal. A unit cell is drawn. The values of overlap integrals of the HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) are as follows: p₁ = -24.5, p₂ = -8.4, q₁ = -12.7, q₂ = -6.8 and c = -5.0 [×10⁻³].

4. 結 論

STM により BEDT-TTF 系有機材料表面の観察を行った。(BEDT-TTF)₂XHg(SCN)₄(X=K, NH₄) 結晶において、最表面がアニオン層であるとして説明できる STM 像が得られた。3 次元的で複雑なアニオン構造をもつ (BEDT-TTF)₂XHg(SCN)₄(X=K, NH₄) では、欠陥のない安定な分子配列が観察され、一方、アニオン層の構造が 2 次元的で不安定と考えられる β -(BEDT-TTF)₂I₃ については、バルクとは異なる再配列構造や BEDT-TTF 分子が欠損した欠陥構造が観察された。以上の結果は、(BEDT-TTF)₂XHg(SCN)₄(X=K, NH₄) 結晶が低温まで安定であるのに対し、 β -(BEDT-TTF)₂I₃ の結晶構造、およびそれに伴う超伝導相が、外部の環境に大きく影響されるという事実に対応すると思われる。

本研究は一部、文部省科学研究費、および、筑波大学学内プロジェクト研究費の援助を受けて進められた。ここに感謝の意を表す。

文 献

- 1) H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, S. Sato, A. Kawamoto, J. Tanaka, T. Mori, Y. Maruyama and H. Inokuchi: Chem. Lett. **463** (1988).
- 2) "The Physics and Chemistry of Organic Superconductors" (Springer-Verlag, Heiderberg, eds. G. Saito and S. Kagoshima, 1990).
- 3) Anil Khurana: Physics Today **43**, 17 (1990).
- 4) A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita and W. Sasaki: Chem. Lett. **459** (1987).
- 5) 鹿兒島誠一: 日本物理学会誌 **45**, 249 (1990).
- 6) 吉村雅満, 荒 則彦, 影島賢巳, 塩田 隆, 河津璋, 重川秀実, 森 初果, 矢持秀起, 斉藤軍治: 表面科学 **11**, 353 (1990).
- 7) M. Yoshimura, H. Shigekawa, H. Nejoh, G. Saito, Y. Saito and A. Kawazu: Phys. Rev. **B43**, 13590 (1991).
- 8) M. Yoshimura, N. Ara, M. Kageshima, R. Shiota, A. Kawazu, H. Shigekawa, Y. Saito, M. Oshima, H. Mori, H. Yamochi and G. Saito: Surface Science **242**, 18 (1991).
- 9) A. Kawazu, M. Yoshimura, H. Shigekawa, H. Mori and G. Saito: J. Vac. Sci. Technol. **B9**, 1006 (1991).
- 10) H. Mori, S. Tanaka, M. Oshima, G. Saito, T. Mori, Y. Maruyama and H. Inokuchi: Bull. Chem. Soc. Jpn. **63**, 2183 (1990).
- 11) V. F. Kaminskii, T. G. Prokhoroea, R. P. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Karatsovnik, A. V. Zvarykina and L. I. Buravov: Pis'ma Zh. Eksp. Teor. fiz. **39**, 12 (1984).
- 12) M. Yoshimura, H. Shigekawa, H. Yamochi, G. Saito, Y. Saito and A. Kawazu: Phys. Rev. **B 44**, 1970 (1991).