

STM による (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ 結晶の 分子・電子構造の研究

重川 秀実・三宅 晃司・相磯 良明
森 健彦*・斎藤 芳男**

筑波大学物質工学系 ☎305 つくば市天王台 1-1-1
*東京工業大学工学部 ☎152 東京都目黒区大岡山 2-12-1
**高エネルギー物理学研究所 ☎305 つくば市大穂 1-1

(1994年4月20日受付, 1994年5月25日掲載決定)

Molecular and Electronic Structures of (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ Crystal Studied by Scanning Tunneling Microscopy

Hidemi SHIGEKAWA, Koji MIYAKE, Yoshiaki AISO, Takehiko MORI*
and Yoshio SAITO**

Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba 305

*Department of Organic and Polymeric Materials,
Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152

**National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba 305

(Received April 20, 1994; Accepted May 25, 1994)

A new structure other than κ -phase which shows superconductivity below ~ 10.4 K was found in a (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ crystal by using scanning tunneling microscopy (STM). The molecular structure was similar to that of a α -phase of (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, previously reported as a new structure with a metal-insulator phase transition at ~ 200 K. Properties of the both phase transitions were also observed in respect to the temperature dependence of I-V curves (tunneling current-bias voltage curves) measured on the crystal surface. This supports the fact that a new phase such as the α -phase coexists in the crystal as a mixture with the κ -phase.

1. はじめに

TTF-TCNQ (tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane) や BEDT-TTF (bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalene) 系の低次元有機錯体は、超伝導や電荷密度波 (CDW) など多くの興味深い物性を発現することから、分子・電子構造の解析をはじめとして、これまで多くの研究がなされてきた。なかでも、(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ は、 ~ 10.4 K で超伝導を示す κ 相の存在が示されて以来、有機高温超伝導への期待から注目され、勢力的に取り上げられてきた材料のひとつである^{1,2)}。しかし、多くの成果が得られてはきたものの、ESR 信号のふるまいや、種々の特性に関する再現性の問題などが

ら、 κ 相のほかにはいくつかの異なる相の存在が指摘されるなど^{3,4)}、まだ明らかにされていない問題点も多く残されている。

最近、同錯体の中に、200 K で金属-絶縁体転移を示す新しい相 (α 相) の存在を示唆する結果が報告され注目を浴びたが³⁾、その後、 α 相を作成する試みはいずれも成功していない。 α 相は、 κ 相に比べて作成温度が 10 K 異なるだけであり、(κ 相 293 K, α 相 283 K)、同様の条件下では通常 κ 相の成長が報告されていることを考慮すると、 α 相はかなり不安定な相であると考えられる。しかし、結晶構造が X 線回折により決められていることや、先に述べた、特性の再現性に関する問題などを考え合わせると、これまで κ 相として認識されてきた結

晶内に、たとえば α 相などの異なる構造が部分的に混在する可能性も高い。 κ 相と α 相ではそれぞれ金属-超伝導、金属-絶縁体転移と、相反する性質をもつこともあり、これら結晶構造の関連を明らかにすることは基礎的にも応用的にも緊急の課題といえる。

われわれは、これまでに走査トンネル電子顕微鏡 (STM) を用いて、有機錯体の分子・電子構造を原子レベルで明らかにすることを試み、分子軌道法による計算とあわせて、有機材料の解析に STM を使用することの有効性を示してきた⁵⁻⁹⁾。本研究では、上記観点から (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ 結晶の微細構造を明らかにする目的で STM による解析を試みた。

2. κ 相と α 相の分子構造と格子整合性

κ 相は単斜晶に属し、X線回折により得られた結晶構造は、 $P2_1$ で、 $a=1.6248$ nm, $b=0.8440$ nm, $c=1.3124$ nm, $\beta=110.30^\circ$, $V=1.6880$ nm³ である^{1,2)}。一方、 α 相は三斜晶で、現時点での結晶構造は $a=0.905$ nm, $b=1.085$ nm, $c=1.747$ nm, $\alpha=100.95^\circ$, $\beta=97.34^\circ$, $\gamma=90.37^\circ$, $V=1.672$ nm³ とされている³⁾。Fig. 1 に α 相の結晶構造を示す。 κ 相同様、BEDT-TTF 分子は結晶内ではダイマーを形成する。ただし、X線回折の結果からは、片側の六員環が歪む κ 相の場合 (文献5) と異なり、 α 相では両側の六員環が歪みをもつ。後で述べる STM 像の解析と関連して、表面に最も近い S 原子の隣の C 原子が、S 原子の STM 像を妨げない側に歪んでいるほうの六員環に斜線を入れてある。

両者の結晶構造の差から、 α , κ 両相の混在は一見困難と思われるが、たとえば、 α 相の格子を Fig. 2(b) のように取ると、 $a'=b'=1.413$ nm, 両軸のなす角 $\gamma'=100.3^\circ$ となり、格子長としては Fig. 2(a)³⁾ に示す κ 相の c 軸方向の格子の値に近くなる。しかも、図に見られるように、 κ 相の絶縁層中の (NCS) 鎖の c 軸方向の並びが、 α 相の a' および b' 軸方向の周期構造と近い構造をもち、 κ 相の c 軸と α 相の a' 軸または b' 軸が接して成長する可能性が期待される。

分子軌道法を用いた計算によると、BEDT-TTF 分子の S 原子の π 軌道に電荷が集中しており、STM 像はこれら π 軌道に対応する像を反映するとしてよく説明される。また、同じ S 原子の π 軌道でも、歪みをもつ六員環では電荷の集中度が高くトンネル確率も高いことが知られている⁵⁾。これらを考慮して、STM 像に反映すると思われる箇所を Fig. 2 に大小の楕円で示してある。大きい楕円は、 κ 相では歪みをもつほうの六員環に、また、 α 相では両六員環が歪みをもつため、ここでは、S 原子の像を妨げない方向に歪む Fig. 1 の斜線の側の六員環

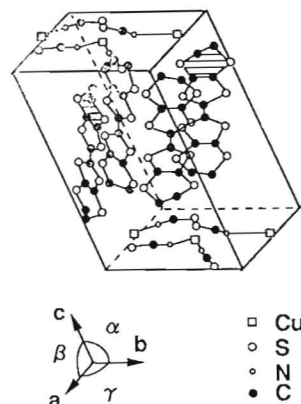


Fig. 1 Crystal Structure of α -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ determined by X-ray diffraction ($a=0.905$ nm, $b=1.085$ nm, $c=1.747$ nm, $\alpha=100.95^\circ$, $\beta=97.34^\circ$, $\gamma=90.37^\circ$, $V=1.67$ nm³).

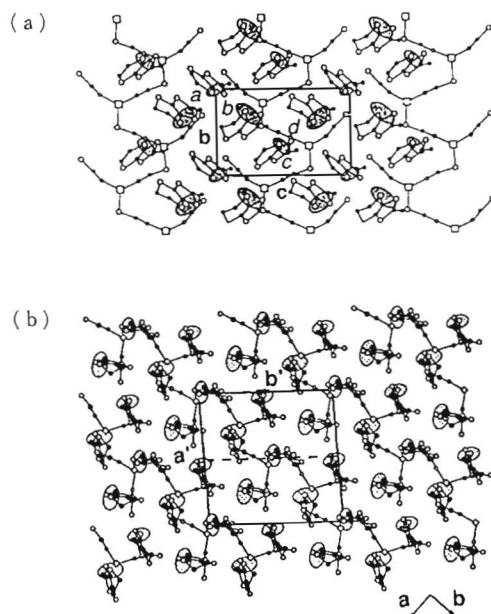


Fig. 2 Crystal Structures of (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ determined by X-ray diffraction (\square : Cu, \circ : S, \bullet : C, \circ : N); (a) κ -phase (b-c plane)³⁾, (b) α -phase (a-b plane).

に対応するように描いてある。

このモデルに従うと、両相を構造的に区別する可能性として、(1) κ , α 両相の界面での 7% (~ 0.10 nm) の格子不整合に加え、(2) α 相では $\gamma'=100.3^\circ$, (3) κ 相では歪みのない BEDT-TTF 分子の位置 (Fig. 2 において、小さい楕円の位置) が c 軸に沿ってジグザグ状になるが、 α 相では、対応する像が a' 軸に沿ってほぼ直線状に並ぶといった点が挙げられる。熱ドリフトなどを

考慮すると、(1)の格子定数や(2)の角度の差異を絶対値の差で示すことは困難と思われるが、(3)の構造の違いは両相を区別するうえで重要な判断の基準となることが期待される。

以上の点を考慮して、得られた STM 像の結果の解析を次章で行う。

3. STM 観察の結果および考察

試料としては通常の作成法に従って室温で作成したものをを用い、両相を区別するとされている 10 K の温度制御は行っていない。得られた結晶を銅基板上に固定し、大気中で PtIr を探針として用い STM 観察を行った結果、以下に述べるように 2 種類の構造を示す像が得られた。

Fig. 3(a), (b) に異なる構造をもつ 2 種類の STM 像の例を示す。同一の試料に対して、異なる箇所得られた像である。共に明るい粒からなる列と少し暗い小さな粒からなる列が交互に並ぶ構造をもつ。可能な格子が両図に書き込んである。ただ、(b)ではジグザグの構造が顕著でないため(a)ほど周期性が明らかでなく、ここでは像の明るさを考慮して(a)の単位格子に対応する形で描いてある。

Fig. 3(a) は、単位格子が $0.80 \text{ nm} \times 1.31 \text{ nm}$ 、また、暗いほうの粒が Fig. 2(a) のようにジグザグ状に並ぶことから、超伝導を示す κ 相に対応する構造に対応づけられる。実際、この像は、以前報告されている κ 相の STM 像 (文献 5)) とよく一致する。試料のほとんどの場所では、この κ 相に対応する像が得られた。

一方、Fig. 3(b) では、格子の大きさは、 $0.78 \text{ nm} \times 1.34 \text{ nm}$ と、 κ , α 両相の中間的な値を取り (基の軸での $a \times b$ は $0.96 \text{ nm} \times 1.07 \text{ nm}$)、ドリフトの影響を考慮すると、距離的な考察から α 相と断定することは困難である。しかし、 α 相では、先に述べたように、BEDT-TTF 分子の中で歪みの影響の少ない六員環に対応する像が κ 相に比べ直線的に並ぶはずである。実際、Fig. 3(b) では、暗いほうの像の並び方はほぼ直線的で、Fig. 2(a) に示した κ 相の構造に比べ、Fig. 2(b) に示した α 相の構造に近い。ただし、明るいほうの粒の像にいくらか見られる b' 軸に沿ったジグザグの並びは、隣合った列で位相のずれがなく、STM 像は、Fig. 2(b) に点線で示した $(1/2)a' \times b'$ の周期構造に近くなっている。この点について詳細を検討するためには、 α 相の結晶構造に関する確定的なデータと、その値を基にした結晶内での BEDT-TTF 分子の電荷分布の計算などが必要である。

Fig. 4 に両相の境界と思われる領域の STM 像を示す。図の中ほどに境界と思われる箇所を矢印で示してあ

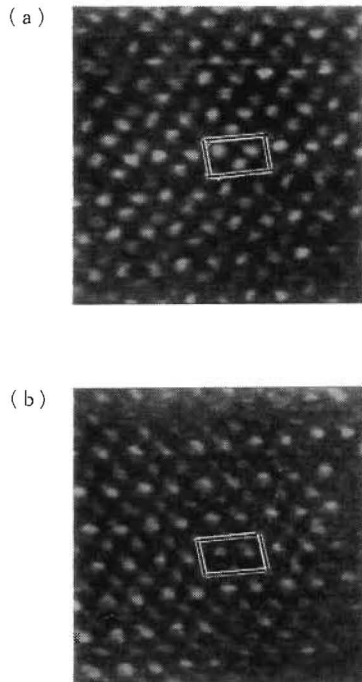


Fig. 3 STM images obtained for the $(\text{BEDT-TTF})_2 \text{Cu}(\text{NCS})_2$ crystal surface ($V_t = -2.0 \text{ mV}$, $I_s = 2.8 \text{ nA}$, $6.5 \text{ nm} \times 6.5 \text{ nm}$).

る。共に明るい粒の列と暗い粒の列が交互に並ぶ構造をもつが、図の上部では κ 相の特徴である暗いほうの粒のジグザグ状の構造が顕著なのに対して下部では直線的に並ぶことから、上部が κ 相、下部が新しく見出された相に対応づけられる。

Fig. 2 のように単位格子を取ると両者の格子の整合性が非常に良くなることを述べたが、それでも、界面での格子長は κ 相で 1.3124 nm 、 α 相で 1.413 nm と、両者の間に $\sim 7\%$ の不整合が存在することになる。実際、Fig. 4 に見られるように、両相間の境界では分子列のずれが存在している。境界に沿った方向の周期構造は構造の乱れのためばらつきもあるが、図中 $a-b$, $c-d$ に沿った周期はそれぞれ 1.32 nm , 1.38 nm と、 κ , α 両相の結晶構造の値から計算される値に近い。

得られた像が κ , α 両相に対応することを直接示すには、試料の温度を変化させ、STM 像および STS の変化をそれぞれの領域で取ることが理想的であるが、試料の温度を下げるにつれ像は不安定となり、 $\sim 200 \text{ K}$ での相変化を観察して電荷密度波 (CDW) を生じる α 相と超伝導相を生じる κ 相の対応づけを行うことはできなかった。

Fig. 5 に上記試料表面に対して行った、 277 K , 175 K , 27.7 K , 7.8 K における I-V 曲線 (トンネル電流-バ

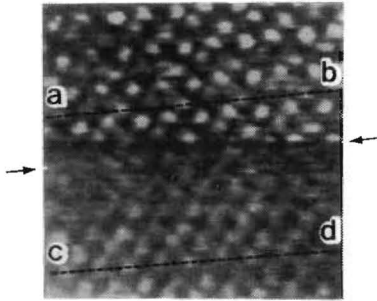


Fig. 4 STM image obtained for the (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ crystal surface ($V_t = -2.0$ mV, $I_s = 2.8$ nA, 6.5 nm \times 6.5 nm). Domain boundary is indicated by arrows.

イアス電圧曲線)の温度変化を示す。ただし、すべての測定で探針と試料の距離を同一の値に保って測定を行うことは困難であったため、設定電圧、電流値をそれぞれ(0.05 mV, 0.5 nA), (0.32 V, 0.5 nA), (1.0 V, 0.5 nA), (0.20 V, 5.0 nA)として測定を行った。したがって、今回の場合、温度変化を絶対値として検討することはできないが、相対的な特性の変化は比較可能である。抵抗は温度を下げると共に増加し、200 K 辺りで半導体的な特徴が顕著となり、金属-半導体転移に対応すると思われるふるまいを示す。バンドギャップの部分が完全には半導体的な特性とはならず、両相が混在することや CDW の揺らぎに対応する可能性が高い。さらに温度を低下させるとともに、抵抗は増加し、30 K 近辺ではほぼ絶縁体的な特性を示し、測定は非常に困難となった。しかし、15 K 辺りから抵抗は急激に減少し、 ~ 10.4 K で超伝導を起こす κ 相の存在を示す徴候が得られた。また、200 K 近辺で探針を軽く接触させると抵抗が減少して金属的な特性が回復した。探針と試料表面の相互作用が試料の構造を変化させ、CDW 相を乱している可能性が高い。

低温で STM 像を得られない理由としては、技術的な問題によるところも考えられるが、分子・電子構造の揺らぎなど、本質的な要因による可能性も高い。ほかに、試料温度を下げる場合と上げる場合で抵抗変化のふるまい(たとえば、転移点など)が異なるという結果が報告されているが、I-V 曲線の測定でも、試料温度を転移点以下の低温側から上昇させるときは高温側から転移点に向けて下げるときに比べ安定で、200 K 近辺での転移の様子もより明瞭に現れた。

本論文では、高さ一定のモードで測定を行ったため、ステップの高さなど表面に垂直方向の値が不確かで、2次元的な構造に関する考察のみを行った。しかし、層状の構造に垂直な方向でも $\sim 10\%$ 程度の格子不整合が存在するため、格子歪みなどの問題とあわせて検討が必要

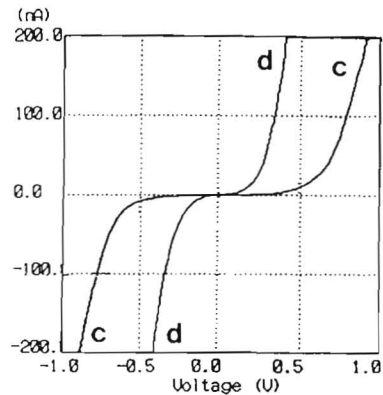
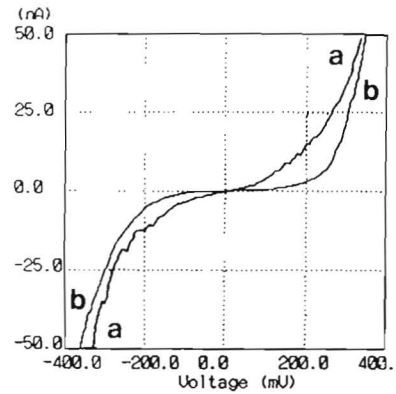


Fig. 5 I-V curves obtained for the (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ crystal surface at (a) 277 K, (b) 175 K, (c) 27.7 K and (d) 7.8 K.

である。今回得られた像が α 相以外の新しい構造に対応する可能性もあり、現在、実験および解析を進めている¹⁰⁾。

4. まとめ

(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ 結晶中に ~ 10.4 K で超伝導を起こす κ 相のほかに、新しい構造に対応する STM 像を見出した。同構造は、 ~ 200 K で金属-絶縁体転移をする相として存在が示唆されながら、試料の作成が困難とされ、これまで詳細が知られることなく、幻の相として扱われてきた α 相の構造に近い。実際、両相の境界における格子不整合の様子に加え、I-V 曲線の温度依存性においても、 ~ 200 K での金属-絶縁体転移、 ~ 10 K での超伝導転移の両者が混在する可能性を示す特性の変化が得られた。ただし、新しく見出された構造が上記 α 相とは異なる新しい構造である可能性も残されており、現在、CDW の履歴依存性や揺らぎの問題などを含めて詳細を検討中である。

謝 辞

α 相の X線構造解析の結果を提供していただきました電子技術総合研究所の木下博士に感謝いたします。また、本研究は文部省科学研究費およびカシオ、倉田、池谷、御器谷、泉の各財団の助成を得て行われました。最後に、低温での測定に協力していただいた、ユニソク株式会社の長村俊彦氏に感謝いたします。

文 献

- 1) H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto and J. Tanaka: *Chem. Lett.* **1988**, 55 (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) N. Kinoshita, K. Takahashi, K. Murata, M. Tokumoto and H. Anzai: *Solid State Commun.* **67**, 465 (1988).
- 4) U. Geiser, M. Benoit, A. Kini, H. Wang, A. Schultz, B. Gates, C. Cariss, K. Caridon and J. Williams: *Synthetic Metals* **27**, A 235 (1988).
- 5) M. Yoshimura, H. Shigekawa, H. Nejoh, G. Saito, Y. Saito and A. Kawazu: *Phys. Rev.* **B 43**, 13590 (1991).
- 6) M. Yoshimura, H. Shigekawa, H. Yamochi, G. Saito and A. Kawazu: *Phys. Rev.* **B 44** 1970 (1991).
- 7) M. Yoshimura, K. Fujita, N. Ara, M. Kageshima, R. Shiota, A. Kawazu, H. Shigekawa and S. Hyodo: *J. Vac. Sci. Technol.* **A 8**, 488 (1990).
- 8) H. Shigekawa, T. Morozumi, M. Komiyama, M. Yoshimura, A. Kawazu and Y. Saito: *J. Vac. Sci. Technol.* **B 9**, 1189 (1991).
- 9) K. Miyake, Y. Aiso, M. Komiyama, A. Harada, M. Kamachi and H. Shigekawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 6 B, 3720 (1994).
- 10) 最近、本論文中の α 相に対応すると思われる結晶構造の中に、 2×2 超構造が観察された。同構造は、BEDT-TTF 分子のダイマーを構成要素として電荷密度波 (CDW) が生じているとするモデルによりよく説明される¹¹⁾。また、1次元系で、常温で CDW を起こすとされている (BEDT-TTF)₂PF₆ についても超構造が観察された。超構造は、以前、TTF-TCNQ の STM 観察で得られたのと同様、1次元軸に対して垂直方向に見られた^{12,13)}。
- 11) H. Shigekawa, K. Miyake, H. Oigawa, T. Mori and Y. Saito: *Phys. Rev. B*, to be published.
- 12) S. Pan, A. L. Delozanne and R. Fainchtein: *J. Vac. Sci. Technol.* **B 9**, 1017 (1991).
- 13) H. Shigekawa, K. Miyake, Y. Aiso, H. Oigawa, T. Mori and Y. Saito: *Synthetic Metals*, to be published.