

有機伝導体の
走査型トンネル顕微鏡による研究

吉村 雅満

①

有機伝導体の
走査型トンネル顕微鏡による研究

吉村 雅満

有機伝導体の走査型トンネル顕微鏡による研究

目 次

第1章 序論	
§1. 1 研究の背景	1
§1. 2 研究の目的	3
§1. 3 本論文の構成	4
第2章 走査型トンネル顕微鏡 (STM)	6
§2. 1 STMの原理	6
§2. 2 測定法	9
§2. 3 装置	9
§2. 4 有機物質のSTM	11
第3章 試料	12
§3. 1 試料作製法	12
§3. 2 一般的性質	13
第4章 有機伝導体の測定	14
§4. 1 κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂	14
§4. 1. 1 はじめに	14
§4. 1. 2 試料	14
§4. 1. 3 結晶構造および物理的性質	15
§4. 1. 4 実験結果および考察	16
§4. 1. 5 結論	26
§4. 2 β -(BEDT-TTF) ₂ I ₃	27
§4. 2. 1 はじめに	27
§4. 2. 2 試料	27
§4. 2. 3 結晶構造および物理的性質	27
§4. 2. 4 実験結果および考察	30
§4. 2. 5 結論	35
§4. 3 (BEDT-TTF) ₂ KHg(SCN) ₄	36
§4. 3. 1 はじめに	36
§4. 3. 2 試料	36
§4. 3. 3 結晶構造および物理的性質	37
§4. 3. 4 実験結果および考察	38
§4. 3. 5 結論	42

§ 4. 4	(BEDT-TTF) ₂ (NH ₄)Hg(SCN) ₄	4 3
§ 4. 4. 1	はじめに	4 3
§ 4. 4. 2	試料	4 3
§ 4. 4. 3	結晶構造および物理的性質	4 3
§ 4. 4. 4	実験結果および考察	4 4
§ 4. 4. 5	結論	4 8
§ 4. 5	薄膜への応用	4 9
§ 4. 5. 1	はじめに	4 9
§ 4. 5. 2	実験方法	4 9
§ 4. 5. 3	実験結果および考察	4 9
§ 4. 5. 4	結論	5 7
第 5 章	総括	5 8
謝辞	6 0
参考文献	6 1
本研究に関する発表論文	6 4
その他の発表論文	6 6

第1章 序 論

§1. 1 研究の背景

有機伝導体の歴史は新しく、1954年の赤松、井口、松永らによるペリレン-臭素錯体に始まる(図1.1, [1.1])。活性化エネルギーを要する有機半導体(Organic Semiconductor)ではあったが、それまで有機物に電気が流れないのが当然とされていた時期においては画期的なことであった。それ以後さまざまな電荷移動錯体の合成の研究が行われ1973年に初めての有機金属(Organic Metal)であるTTF-TCNQ錯体の合成にいたる。この物質に対しては1次元伝導体であるとの興味も加わり、化学、物理両面から伝導機構などを解明すべく数多くの研究がなされた[1.2]。これら有機金属の一群から最初の有機超伝導体である(TMTSF)₂PF₆が1980年に発見された。超伝導の転移温度(T_c)は12Kbarの圧力下で0.9Kであった。この発見の原動力には1964年のLittleによる励起子モデル-ある種の低次元伝導体ではT_cの値が1000Kを超えることができる-という理論的支えがあった。

そして、TMTSF系で1981年に常圧超伝導体が発見された後、BEDT-TTF分子をドナーとする錯体が現在まで有機(超)伝導体の中心的な花形となっている。このBEDT-TTF化合物は1981年に齊藤軍治(現在 京都大学理学部)により合成され、これをドナーとする錯体(BEDT-TTF)₂ClO₄(C₂H₃Cl₃)_{0.5}が2次元の伝導性を持つことが1982年に同じく彼ら

- 1954 Perylene-Br; an organic semiconductor
- 1954 Fröhlich's model for superconductivity
- 1955 Peierls, "Quantum Theory of Solids"
- 1957 The BCS theory of superconductivity
- 1960 TCNQ complexes
- 1964 Excitonic mechanism of superconductivity
- 1968 KCP
- 1970 TTF
- 1971 Polyacetylene film
- 1973 TTF-TCNQ; an organic metal
- 1975 (SN)₂; a superconducting polymer
- 1976 NbSe₃; nonlinear conductivity associated with sliding CDWs
- 1980 (TMTSF)₂PF₆; a first organic superconductor
- 1981 (TMTSF)₂ClO₄; an organic superconductor at ambient pressure
- 1982 (BEDT-TTF)₂ClO₄(C₂H₃Cl₃)_{0.5}; a two-dimensional organic metal
- 1983 (BEDT-TTF)₂ReO₄; a sulfur-based organic superconductor
- 1984 β-(BEDT-TTF)₂I₃; a sulfur-based organic superconductor at ambient pressure

図1.1 有機伝導体の歴史

により確認された。この物質の電気伝導は低温に至るまで金属性を保つが、これは2次元の性質のため金属-絶縁相転移であるバイエルス転移が抑えこまれたためだと解釈された。こうして有機伝導体を設計するための指針が確立されたのである。

有機超伝導体はその転移温度こそ無機物にくらべて低いが、その物質設計可能性 (designability) は非常に大きい。例えば、アニオンの種類を系統的に少しずつ変化させることにより新物質がえられる。こうして現在までにBEDT-TTF系超伝導体は約20種類合成されており、1988年東大物性研究所の浦山、斉藤らによって初めて10Kを超える有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ (Tc=10.4 K)が登場した[1.3]。去年の夏(1990年)、米国のアルゴンヌ国立研究所のWilliamsによりさらにTcの高いBEDT-TTF塩(陰イオンCu[N(CN)Br]⁻, Cu[N(CN)₂Cl]⁻)が発見され[1.4]、2年間座り続けたトップの座を明け渡した訳である[1.5]。この間に化学、物理面から研究された内容は非常に多く重要なものとなっているが[1.6]、未だ有機超伝導の機構[1.7]が解明されるに至っていない。

一方、本実験で用いた手段である走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy : STM) もBEDT-TTF錯体が注目されつつある1982年にIBMのBinnigらによって世の中にデビューした[1.8]。図1.2にSTMと他の分析手段との分解能の比較を示す[1.9]。それまで表面の形状や反応を原子レベルで調べるには電子回折などの手段しかなく、試料表面も周期的構造が要請され、得られる情報も逆格子空間内でのものであった。実空間でしかも原子レベルで表面の凹凸が調べられるこのSTMの登場は表面科学のみならずあらゆる科学の分野で非常にセンセショナルであった。その後、原子オーダーでのスペクトロスコピー (STS) の可能性、絶縁物の表面構造を調べることができる原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy : AFM) の開発 (1985年)

[1.10]などSTMを応用した分析手段へと発展してきた。この間発表された論文数も年と共に増えはじめその内容もそれまで他の分析手段で得られていたデータを今までにな

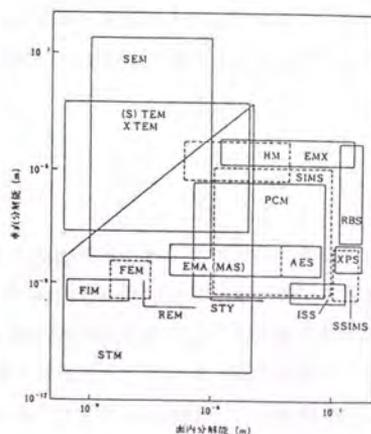


図1.2 表面分析法の分解能の比較

い新しい見地から見直すものであり、1985年異例のスピードでノーベル物理学賞が与えられたのである。翌年、第1回STM国際会議がスペインにて開催され現在まで毎年夏に開かれている[1.11]。

発明当時、STMは表面科学を専門分野とする科学者にその使用が限られ彼らはしのぎを削って装置作りに専念した。そして、主にSi, GaAsなどの半導体、Au、Ptなどの金属、グラファイトや MoS_2 等の層状物質表面を研究の対象としていた。ところが市販の装置が徐々に開発され現在十数社に及びAUGER、SEM、LEEDなどと同じように1つの表面分析手段となった。その結果、装置は表面科学の専門家から広く一般の科学者や技術者の手に引き渡されたのである。その後の研究分野の広さは半導体から液晶、DNAなどの生体にいたるまで多岐に渡り発表論文数もめざましく増加している[1.12]。

有機物のSTM測定に関しては、Lippelらによる有機半導体の銅フタロシアニン[1.13]、大谷らによる白金上のベンゼンの観察[1.14]、Sleatorらによる電荷移動錯体TTF-TCNQ結晶表面の研究[1.15]が有名である。一般に有機物は脆くまた電子線の衝撃などに弱いため研究の対象としては取り扱いにくいものであった。トンネル電流の電流密度は小さいため試料に大きな影響を与えることがないこともSTMの特徴の1つである。これらの報告のSTM像はいずれも原子分解能を持っており、このような研究はSTM以外では不可能といっても過言ではなからう。有機物質のSTM測定に関しては第2章で述べる。

§1.2 研究の目的

本研究の目的は、有機伝導体そのものの物性を表面構造からアプローチすることと、この結果をもとに有機物研究に対するSTMの有効性、限界などをさぐることである。

有機超伝導体は前項で述べた通り $\sim 13\text{K}$ と酸化物超伝導体に比べて非常に低い転移点しかもっていないが、その設計可能性は非常に興味深い。すなわち結晶構造そのものがその物質の電子構造、物理的性質を担っているのである。 $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ 結晶は圧力、熱履歴など外部の環境に対してその結晶構造が敏感であり電子構造が多様に変化するという非常に興味深い物質である[1.17]。また $\text{(BEDT-TTF)}_2\text{(NH}_4\text{)Hg(SCN)}_4$ は超伝導相をとるが NH_4^+ イオンを K^+ イオンで置き換えると金属のままであり、超伝導とはならない[1.18]。こういった結晶構造と電子構造の関係を微視的に研究し伝導機構を探索することは非常に大切であり、表面が比較的安定であることを考えるとSTMにより原子レベ

ルで表面電子構造を研究することが重要な意義を持つと思われる。さらに今後、薄膜などによる本物質の実用化が要求されるだろうが、薄膜の分子配列構造を正しく評価するためにも単結晶表面の微視的な分子配列構造の研究が必要である。

STMによりさまざまな物質について研究されすばらしい成果を得ていることは前項で述べた通りであるが、いったいSTM像が何を反映しているのか、何を見ているのかという基本的な問題に関して理論的な解釈が完全になされていない。むしろ実験事実が理論に先行している状況である。たとえば、層状物質であるグラファイトはへき開がしやすくまたその原子構造は明らかになっていることより、STM装置の試金石的な試料となっている。ところがそのSTM像は三角格子になったり六角形になったりバラエティに富んでおり、これがグラファイトの電子状態によるものなのか、あるいは探針の影響によるものか未だに解決していない大問題である[1.16]。そして、現在では液晶やDNAなど絶縁物の観察の報告が非常な勢いで増加しており、今後1歩進んでDNAの塩基配列の同定などという原子レベルでの研究を進めて行く要請も増えてこよう。有機物質に関しては、これまでにフタロシアニンやTTF-TCNQの研究が原子レベルで行われ、STM像を分子軌道計算と対応させ像の解釈に成功している[1.13, 1.15]。しかし、これからの有機物質に関するSTMの需要を考えるとまだ実績も少なく不十分である。こうした見地から、まず伝導性の有機物で結晶構造が分かっている物質について精力的にSTM実験を行って分子軌道計算などと組合せ積極的に像を解釈することは、STMによる有機物質の研究を確立する意味で将来不可欠であると考えられる。

§1.3 本論文の構成

本論文は、第2章でSTMの理論、測定法、有機物質測定のためのSTMの現状など一般的なことに触れ、第3章では本実験で用いた試料である有機伝導体のBEDT-TTF錯体の一般的な作製法について一般的な結晶構造や物理的性質について述べる。第4章では4種類の試料の各々について、それぞれ作製法、結晶構造や物性、実験結果と考察、結論という順序で議論していく。また、応用例として薄膜表面の観察例を示す。

第5章でこれらの実験結果などの総括を行う。図1.3に第4章で扱う試料の一覧を示した。

Compound	κ -ET ₂ Cu(NCS) ₂	β -ET ₂ I ₃	ET ₂ KHg(SCN) ₄	ET ₂ (NH ₄)Hg(SCN) ₄
Crystal Type	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space Group	P2 ₁	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a [nm]	1.6248	1.5243	1.0082	1.0091
b [nm]	0.8440	0.9070	2.0565	2.0595
c [nm]	1.3124	0.6597	0.9933	0.9963
α [deg]	90	109.73	103.70	103.65
β [deg]	110.30	95.56	90.91	90.53
γ [deg]	90	94.33	93.06	93.30
Vol. [nm ³]	1.6880	0.8489	1.9970	2.0081
Tc [K]	10.4	1.5, 7	--	1.1

図1.3 本実験で用いた試料の性質

第2章 走査型トンネル顕微鏡 (STM)

§2.1 STMの原理

図2.1に示すように、金属の探針を試料から1 nm程度の距離に近づけると、トンネル効果により両者の間に電流が流れる。このように両者の間の相互作用の小さいときは、トンネル電流は次のように表される[2.1)、

$$I = (2\pi e/h) \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] \times |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (1)$$

$$M_{\mu\nu} = -(\hbar^2/8m\pi^2) \int dS (\psi^*_{\mu} \nabla \psi_{\nu} - \psi_{\nu} \nabla \psi^*_{\mu}) \quad (2)$$

μ : 探針の状態、 ν : 試料の状態、 V : エネルギー障壁にかかる電圧

$f(E)$: フェルミ関数、 ψ : 波動関数

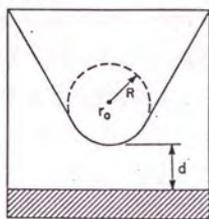


図2.1 STM探針と試料表面

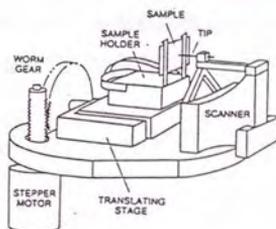


図2.2 STMトンネルユニット

探針の形として図2.2の様な球状の先端を仮定すると、伝導率は

$$\sigma \sim 0.1 R^2 \exp(2\kappa R) \rho(r_0, Ef) \quad (3)$$

$$\rho(r_0, Ef) = \sum \nu |\psi_\nu(r_0)|^2 \delta(E_\nu - E) \quad (4)$$

κ^{-1} : 真空中の波動関数の減衰距離 $\kappa = (2m\phi/h^2)^{1/2}$

ϕ : 仕事関数、 r_0 : 探針の球の中心位置、 R : 探針先端の球の半径

d : 探針と試料間の距離 E_f : フェルミ準位

と表される。ここで、試料の波動関数は、表面から遠ざかるにつれ指数関数的に減衰するとして、

$$|\psi_\nu(r_0)|^2 \propto \exp(-2\kappa(R+d)) \quad (5)$$

の関係を用いると、伝導率の空間的な変化は次のようになる。

$$\sigma \propto \exp(-2\kappa d) \quad (6)$$

$d \sim 1 \text{ nm}$ 、 $\phi \sim 5 \text{ eV}$ とすると、試料と探針の間の距離が $\Delta d \sim 0.1 \text{ nm}$ 程度変化することにより、トンネル電流の値は一桁程度変化する。従って、表面の原子的なスケールでの変化を十分に検出することが可能であり、ピエゾ素子を用いて試料に平行な面内で探針を走査すれば、試料表面の原子レベルの凹凸が、トンネル電流の変化として読み取れることになる。探針をトンネル領域まで近付ける粗動機構としては、図の様にステップモーターや、てこを利用したものが用いられている[2.2]。

一方、水平方向の分解能は

$$\delta = 1.66(\kappa^{-1}(d+R))^{1/2} \quad (7)$$

と表される。金属では、 $\phi \sim 5 \text{ eV}$ 、 $\kappa^{-1} \sim 0.08 \text{ nm}$ であるから、 $\delta \sim 0.05 \text{ nm}$ 程度の分解能を得るためには、 $(d+R) \sim 1.1 \text{ nm}$ となり、探針の先端は数個の原子から成るクラスターであることが必要である。

また、垂直方向の分解能は次のように書ける。

$$\Delta = 2\kappa^{-1} \exp(-\beta(d+R)) \quad (8)$$

$$\beta = (1/4)\kappa^{-1}G^2$$

G：表面の逆格子ベクトルの中で最小のもの

図2.3はFIM(電解イオン顕微鏡)を用いて調べたW(0 0 1)探針先端の原子配列の様子と、その探針を用いて測定したAu(0 0 1)1×5構造の表面の起伏の様子である。左図では先端のクラスタの大きさは~0.63nmで、横方向の分解能は約0.4nmとなり、Au(1×1)構造の表面の構造が分解されている。起伏としては 0.06 ± 0.01 nmという値が得られている。右図では探針の先端のクラスタの大きさは2~3nmで横方向の分解能は0.7~0.8nm、また表面の起伏は 0.013 ± 0.005 nmとなっている[2.3]。探針上のクラスタのサイズと測定された表面の起伏の間の関係を図2.4に示してある。式(8)がよく成立していることが分かる。

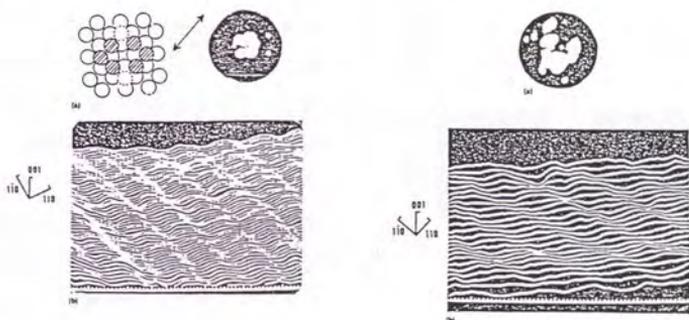


図2.3 W(0 0 1) 探針先端の原子配列とAu(0 0 1)1×5構造

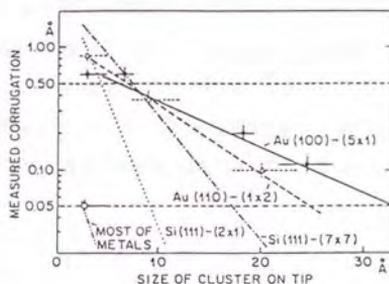


図2.4 探針の大きさと表面の起伏の関係

§ 2. 2 測定法

走査方法としては、図2.5左のようにトンネル電流が一定になるように試料に垂直な方向のピエゾ素子にフィードバックをかけ、ピエゾ素子にかかる電圧の変化から表面の起伏の情報を得るモード(constant current mode)と、図2.5右のように垂直方向のピエゾ素子にかかる電圧を固定して高さ一定のまま探針を走査し、トンネル電流の変化から表面の起伏を調べるモード(constant height mode)がある[2.2]。前者では走査の速さは数Hzと遅いが、表面の等電子密度面を描くことができる。後者の方法は、ある程度試料表面が平坦であることが要求される。また試料表面からある距離における電子密度の空間的变化を見ることになるが、走査の速さとしては数十Hzと速いデータの取り込みが可能で、ドリフトの影響等がある程度押さえることができる。

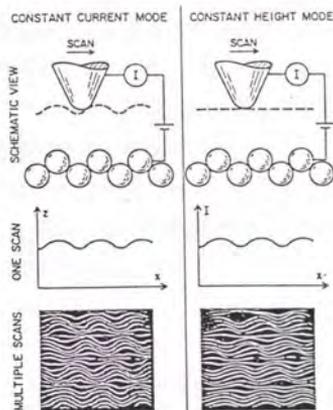


図2.5 主に用いられる測定モード

試料を正バイアスにすると電子は探針から試料にトンネルし、試料の空準位を観察することになる。逆に、試料を負バイアスにすると電子は試料から探針にトンネルし、試料の充満準位を観察することになる。

走査の途中で場所を固定してバイアス電圧を変化させ、対応するトンネル電流の変化を読み取れば、原子レベルの空間分解能を持つスペクトロスコピーが可能となる。

§ 2. 3 装置

本研究では主に2種類の市販のSTM装置、(1) NanoScopeII (Digital Instrument 社) (2) STM-SU2 (Park Scientific Instrument 社) を用いた。以下、それぞれの装置について

簡単に説明する。

(1) 本装置は大気中専用であり、世界中で最も広く使用されており操作性もよくデータの信用性も高い。試料と探針の粗動はステッピングモータで行われ、トンネル領域に入ると常に探針が試料面を操作し実時間でSTM像がモニターされる。必要なデータはハードディスクに保存される。STMは外部の振動に弱いとされBinnigらによる最初の装置は超伝導磁石によって外部から隔離されていたが、最近ではそのような大がかりな機構は必要ないとされている。この装置も簡単な卓上空気除振台や自動車用タイヤチューブを用いてその性能を十分に発揮できるよう設計されている。探針の走査は、その共振周波数が高いとされるチューブ型ピエゾを用いている。画像処理ソフトも非常に充実しており、フーリエフィルターや3D鳥観図などが高速に実現される。

(2) 元スタンフォード大のParkらによって開発された装置である。真空中でも作動できるようにフランジと一体で設計されている。除振は二重ばね機構を用いている。粗動は(1)と同じくステッピングモータを用い、微動機構はトライポッド型ピエゾを使用している。

本実験においては両装置とも用いたが、操作性が良いことなどの理由により主に(1)を使用した。

§2.4 有機物質のSTM

STMは探針と試料間のトンネル電流の測定を前提としており、基本的には対象とする有機物質には導電性が要求される。しかし、序章で述べたように、分解能が高く試料損傷が非常に小さいというSTMの特徴を生かして、DNAを初めとする生体物質や液晶など非導電性物質の優れた研究例が、最近著しく多くなっている。これらはグラファイトやモリブデナイトなど良導性の基板に吸着させて構造観察が行なわれているが、なぜSTM像が得られるのか自明ではない。これらの像を正しく解釈するためには、基板との相互作用機構を含めた微視的な解析が必要である。これまでに共鳴トンネル効果を用いた解釈など提案されているが、いまのところ明らかではない。

一方、導電性有機物質の測定例としてはTyckoらによるTTF-TCNQ単結晶表面の観察例が有名である。得られたSTM像は、分子軌道計算によるTTF分子の最高占有分子軌道(Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)とTCNQ分子の最低非占有分子軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO)の形状に一致することを明快に示した。また、Lippelらは、銅上の銅フタロシアニンの蒸着膜の観察を行ない、やはり軌道形状と対応した明瞭な分子像を得ている。しかし、探針のプロープにより分子軌道がどのように影響を受けるかという問題も考慮しなければならず、ある程度構造がわかっている導電性有機物質について基本的なSTMのデータを蓄積することは、非導電性有機物質のSTM像解釈においても、非常に重要である。

本研究において、有機物質の測定という点で考慮にいられた実験技術を以下に述べる。

- (1) 探針：大気中において測定するため、表面に酸化膜が形成されにくい白金イリジウムを主に使用した。また、作製後数時間以内のタングステンも用いた。
- (2) 測定：測定による試料の影響を少なくするためできるだけ小さな電流、小さなトンネル電圧で測定を行なった。また、STM像は探針の形状によって変化することも考えられるので、グラファイト試料によって測定前後に分解能をチェックし、データも大量に蓄積した。

第3章 試料

§3.1 試料作製法

STM測定用試料として第4章で示す4種類のBEDT-TTFをドナーとする電荷移動錯体を用いたがいずれも電解合成法と呼ばれる通常使われる方法をもちいて合成されている。この方法では、Hセル（全容量 20 ml）あるいはこれを改良して一方のセルをエルレンマイヤーフラスコ（Erlenmeyer's flask）で置き換えた容器（100 ml）中で結晶を成長させる。2つのガラスセルは多孔性のフィルターで分離されており、電流を流したときだけそれぞれのセルの中のイオンがもう一方に移動でき、それ以外は混ざらないようにしておく。それぞれのセルに白金電極を差し込み、素材とするアニオンの塩をTCEやTHFなどの有機溶媒に溶かした溶液を入れる。BEDT-TTFを陽極（アノード）側のセルに加え、電気分解を行う。電流を流すとBEDT-TTF分子は酸化されて $(\text{BEDT-TTF})_2^+$ となり、目的とする結晶が陽極に析出する。結晶成長は電流の大きさ、セルの形状、電極、溶媒、支持電解質、ドナーの純度に大きく依存するといわれる。Williamsによるとこの中でとりわけ電流密度に左右されるといい[1.5]、数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ という小さな値が一般的に用いられる。また、一つの析出物中にいくつかの種類の結晶ができることがある。例えば、東京大学理学部の小林らによると、多形で知られる $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ では α 、 γ' 、 δ 、 θ および κ 相が同時に得られるという[3.1]。そして溶解質の重量比を変化させることにより、特定の相を選択的に増加させることができるようである。しかし、他の相が全くなくなるということではなく電解合成機構自体がはっきりと分かっていない現状においては、完全に結晶成長をコントロールすることは難しい。

結晶成長に要する時間は目的とする結晶にもよるが数十日かかる。 $\kappa(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ では、溶液中に少量のエタノールを加えると劇的に成長時間を短縮できるという報告もある[3.2]。

こうしてできた結晶は単結晶であり、その形状は、大きくて米粒大である。実験的にも応用的にも、少し小さすぎる感もしないわけではない。より実用的な試料を得るには、薄膜化などの形成法が必要となろう。実際、 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ 系においては薄膜化の試みがなされ始めており超伝導も確認されている[3.3, 3.4]。しかし現在のところ結晶性はあまりよくなく蒸着条件などの改善が望まれる。

いずれにせよ、良質の結晶を作るためには電解合成による結晶成長の微視的なメカニ

ズムを説明する必要がある。

§3. 2 一般的性質

BEDT-TTF塩に対するX線解析結果によると、結晶構造はBEDT-TTF分子から成る層とアニオン層が交互に積層した構造をもつ。ESCAなどの測定によりBEDT-TTF分子は1/2価の正イオンとなっており、アニオン分子は逆に電子を受取り-1価で閉殻となる[3.5]。その結果、詰まった価電子帯に孔があきこれが金属伝導を担う。こうして、BEDT-TTF分子層は伝導層となりアニオン層は絶縁層となる。有名なTTF-TCNQ錯体では、TTFからTCNQ分子に0.59個の電子が移動し、この場合は両分子とも伝導に関わっている。このように有機導体は電荷が部分的に移動することにより生じた正孔、あるいは移動した電子が伝導を担っている。過去10年間に研究された有機導体はすべて電荷移動錯体である。

それでは、伝導はどの様にして生じるのかについて考えてみる。Na金属では最も浅い準位にある3s電子が伝導電子になる。BEDT-TTF分子の場合はこの分子自体が金属における原子の役割をはたす。そうして伝導電子の役割を果たしそれが配置しているのが、分子軌道のなかで浅い準位にあるHOMO軌道である。このHOMO軌道は計算の結果、分子中のS原子および中心のC原子に集中し分子面に対して垂直に大きな広がりをもっている。これらがとなりの分子と重なることにより電気伝導が生じる。BEDT-TTF分子自体平面的構造をしており、このHOMO軌道がやはり方向性を持っているため等方的な電気伝導を示すはではなく一般に低次元性が現れてくる。このHOMO軌道のとなりの分子との重なり（移動積分）の度合は、いくつかの物質に対して計算されており、伝導面内でTMTSF塩は1次元、BEDT-TTF塩は2次元性をもつ[3.6-3.8]。また、伝導帯の幅は0.5から1eVで、異方性が高くBEDT-TTF塩において層間の伝導度は面内に対して約1/100から1/1000となっている。この方向には電子は熱励起によってホッピング伝導を生じると考えられる。伝導電子の密度も結晶構造の格子定数が大きい 10^{21}cm^{-3} と普通の金属の数分の1程度となっている。電気抵抗率は最も低い方向で $10^{-2}\sim 10^{-3}\Omega\text{cm}$ 程度である[3.9]。

試料表面は空気、湿気などに対して安定であり、また鏡面になっているため探針の位置合わせにも都合がよく大気中のSTM観察に非常に適している。

第4章 有機伝導体の測定

§4.1 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂

§4.1.1 はじめに

本物質は1988年、東京大学物性研究所の齊藤研究室の浦山（現在、森）初果により合成された。T_c（転移温度）が初めて10 Kを超えた（10.4 K）最初の有機超伝導体である[1.3, 3.5, 4.1]。以後、昨年（1990年）の夏アルゴンヌ国立研究所のWilliamsにより新物質が発見されるまで2年もの間最高の転移点を誇ってきた[1.4, 1.5]。この物質に関しては現在まで実に多くの物理的性質が研究されてきた。

§4.1.2 試料

有機電荷移動錯体の合成に通常使われている電解合成法(electrocrystallization)により合成された。具体的には、BEDT-TTF(30mg)、CuSCN(70mg)、KSCN(130mg)を陽極のセルにいれ、窒素あるいはアルゴンガスを封入する。これに100mlのTCEを加えて不活性ガスのもとで溶解させる。そのまま1日置くことによって非溶解物は析出され、その状態で電気分解を1-5 μ Aの定電流の条件下で行う。結晶成長は5-14日続けられできた試料をTCE、MeOH、THFで洗浄し真空乾燥する。少量のEtOH（1-2 wt%）を溶液中に溶媒として加えると劇的に成長速度は増加し4-5mmの試料が1週間ほどでできあがる[3.2]。結晶は光、空気、湿気に対して安定であり、熱的にも190度までは安定である。190度以上になると質量が減少し始め230度付近でガスとして分解する。

本実験で用いた試料の形状は歪んだ六角形をしており、そのサイズは0.05 x 2 x 1 mm³ (a x b x c)である。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂では試料の長軸がb軸であることが知られており、本試料についてもX線解析実験により確認した。試料表面は金属的光沢を呈し、鏡面であった。

本実験では試料の厚さ方向の側面であるa b面と広い成長面であるb c面についてSTM実験を行った。有機物質は概して脆く、本物質も例外ではない。従ってへき開などはむずかしく両面とも成長したままの面を用いた。探針はPt80%-Ir（NanoScope用、D

I社)を用いた。

試料は銀ペーストで銅のプレート (5 mm x 5 mm x 0.1mm) に接着した。試料の表面処理法としては純水で洗浄する他は特に行っていない。具体的には、試料はピンセットでもつかめないほど脆いので、シャーレに純水をはりそこに試料を浮かべその回りをかき混ぜて洗浄した。この方法は残りの3種類の試料についても同様にを行った。

§ 4. 1. 3 結晶構造及び電子構造

図4.1.1にX線により構造解析された結晶構造を示す[1.3, 4.1, 4.2]。単斜晶系、P2₁対称群に属する。カチオンであるBEDT-TTF分子層とアニオンであるCu(NCS)₂層が交互に積層している。κ-(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂の常温(298K)での結晶定数は $a = 1.6248$ nm, $b = 0.8440$ nm, $c = 1.3124$ nm, $\beta = 110.30^\circ$, $V = 1.6880$ nm³であり、常温から低温までのこれら格子定数の温度依存性は調べられており、それによると a は260–270Kまで一定でありその後ゆっくりと増加する(図4.1.2)。一方 b と c は減少し、104Kにおいて $a = 1.6382$ nm, $b = 0.8402$ nm, $c = 1.2833$ nm, $\beta = 111.33^\circ$, $V = 1.6453$ nm³と単位胞全体の体積は減少する。しかし層間の距離($a \times \sin\beta$)はほとんど変化していない。

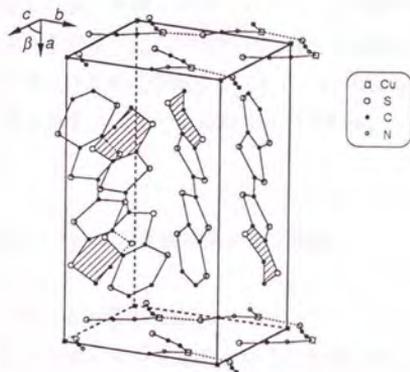


図 4.1.1 結晶構造

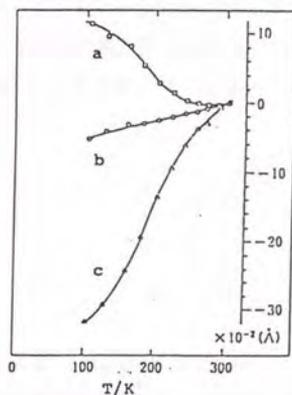


図 4.1.2 格子定数の温度依存性

単位胞中には4つのBEDT-TTF分子が存在し、2つのBEDT-TTF分子がダイマー（対）となりさらにダイマー同士はほとんど垂直に配置し、 κ -(BEDT-TTF)₂I₃とほとんど同じ配列構造となっている[4.3]。個々のBEDT-TTF分子は非対称構造をもつ。すなわち外側の2つの6員環に注目すると一方は他方に比べその形状が歪んだ形をしている（図4.1.1に斜線で示す）。この非対称構造は、BEDT-TTF分子がやはりダイマーとなっている β -(BEDT-TTF)₂I₃においても見られ、ダイマーを形成する上でエネルギー的に安定な構造であるものと考えられる。一方アニオン分子は非対称で非直線的に配列している。そこではブーメラン構造がb軸方向に一次元の高分子を形成している。結晶構造がほとんど同じである κ -(BEDT-TTF)₂I₃のアニオン構造に比べ多少複雑になっている[4.3]。当初、転移温度の結晶の体積依存性が言われたことがあったがこれは否定され、現在ではこのアニオン構造の差によるものであると考えられている。

ESCA、EPRの測定によりBEDT-TTFは1/2価の正イオン、Cu(NCS)₂は-1価でありCuはCu(I)であることがわかっている[3.5]。従ってBEDT-TTF分子は伝導電子を持つことになり、後者は閉殻構造となり絶縁物となる。ダイマー間、ダイマー同士にS-Sコンタクトがあり、この結果BEDT-TTF分子はbc面内で2次元の伝導シートを形成している。

この2次元性は、超伝導のコヒーレンス長の異方性に現れており、面内で18 nm、層間で1 nmである。また4端子法による電気伝導度測定によると、室温においてb軸方向に10-40 Scm⁻¹であり、伝導度比は方向に対しa*:b:c=1/600:1:1.2である。室温から温度を下げていくと270Kまでは抵抗はゆっくりと減少し、それから90Kまで増加していく。その後、急激に減少していく。Tcの値は10.2 K-10.4 Kであり圧力を加えると小さくなっていく（-1.3 K/kbar）。エチレン基の水素を重水素で置き換えたD体ではTcの値は10.8-11.0 Kに増加する[4.4]。この同位体効果はBCSで予想されているのとは逆の性質を示すので逆同位体効果と呼ばれる。

§4. 1. 4 実験結果および考察

(1) ab面の観察 [4.5, 4.6]

図4.1.3はab面を走査したSTM像である（走査範囲 19.0 nm x 19.0 nm）。バイアス電圧は探針に対し-22.9 mVであり、電圧一定モードの電流像となっており、明るい部分ほど電流密度が大きい。電圧の極性を逆転しても構造はほとんど変化しなかった。これは試料表面が金属的であることを示唆するものである。画面はほぼ上から下へと向か

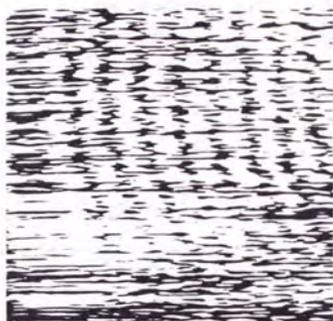


図4.1.3 a b面STM像
(19.0 nm x 19.0 nm)

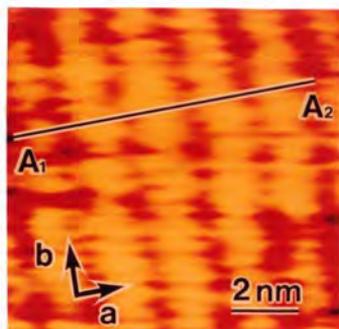


図4.1.4 a b面STM像
(10.2 nm x 10.2 nm)
($V = -22.9$ mV, $I_{av} = 3.8$ nA)

う b 方向に沿った明るい帯構造と暗い帯構造が、a 方向に交互に並んでいる。さらに走査範囲を小さくした拡大図を図4.1.4に示す。トンネル条件は前と等しい。同様に縞構造が観察される。図中A1-A2に沿った電流値のプロファイルを図4.1.5に示す。隣接する山と山の間隔は約1.70 nmであり、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂の a 軸方向の格子定数の値1.6248 nmに近い。従って、図4.1.3、図4.1.4における明るい部分と暗い部分は、それぞれ伝導層であるBEDT-TTF分子層と絶縁層であるアニオン層に対応すると考えられる。一般にSTMにおいては試料表面が伝導性であることが要求される。伝導度が極端に低いと試料と探針が接触する可能性があるからである。この結晶において伝導面に垂直なa軸方向での伝導度は、面内の1/600であるが、実際このa b面に対し電流一定モードでの実験を試みたが非常に不安定であった。また、電圧一定モードにおいても走査速度が小さいと像は不安定となり、図4.1.4のSTM像は装置の持つ最高速度(156Hz)で取り込んだものである。これは、図4.1.4に示す暗い、伝導度の低い部分を、探針が試料に近づき接触してしまうためである。この意味でも暗い部分は絶縁性のアニオン層であることが確認される。このような伝導層と絶縁層が交互にスタックしている構造は、間接的には予測されていたが本実験により初めて直接的に観察された。

図4.1.5下部にプロファイルに対応する分子構造を示す。BEDT-TTF分子内で伝導に寄与するのはS原子であると考えられるので表面に近いS原子に外から1~4のラベルを付ける。そしてBEDT-TTF分子のS原子1および4の距離 l_{1-4} (0.86 nm)に対応する位

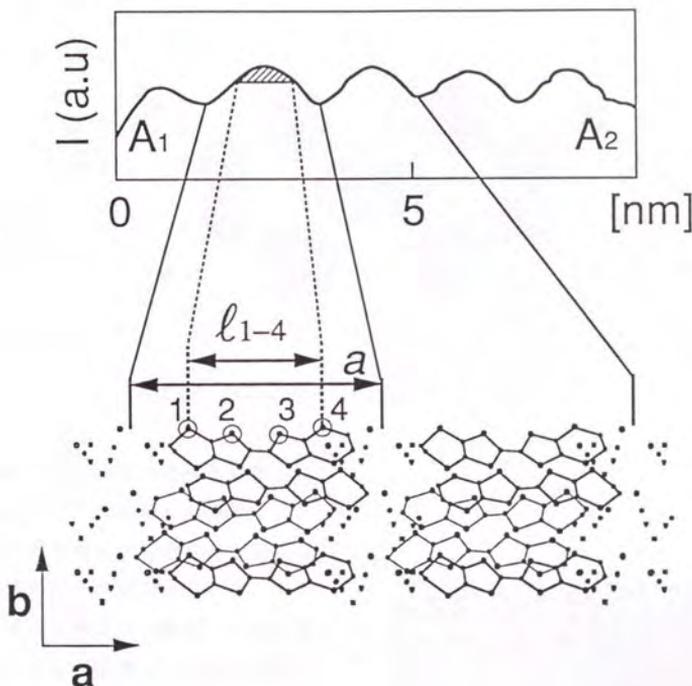


図4.1.5 A1-A2に沿った断面プロファイル

置をプロファイル中に斜線で示す。1から4までの各S原子は表面からほぼ等距離にあるので、もしこれらのS原子の電子分布が等しければ斜線部は平坦に近くなるはずである。ところがそうではなく中心部分が大きくなっていることより、S原子2と3は外側のS原子1と4に比べて電子分布が大きいと言える。従って、BEDT-TTF分子内では中心のTTF部分に電子分布が集中していることがわかる。図4.1.6は、*ab initio*法により計算した $|\psi|^2 = 0.081/\text{bohr}^3$ でのHOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)の等位面の分布を表したものである。中心のTTF部分にHOMO分布の広がりが見られ、上で述べたSTMの結果と一致する。S原子2と3が図4.1.5のプロファイルで区別されないのは、実際のSTMの測定においては $|\psi|^2 = 10^{-4} \sim 10^{-5}/\text{bohr}^3$ の等電荷密度面をプローブしており、探針の位置が約1 nmと離れている位置においてはS原子2と3のHOMO分布はなだらかになっており区別できないためだと考えられる。

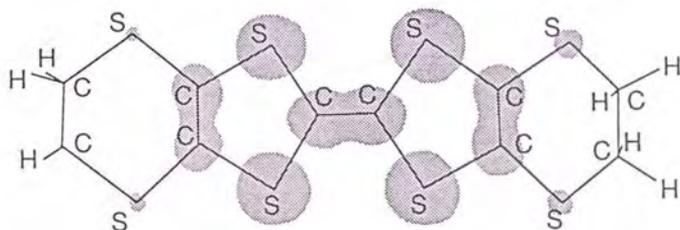


図4.1.6 HOMO電子分布 ($|\phi|^2 = 0.081/\text{bohr}^3$)

図4.1.7は、試料の他の場所を走査したSTM像を示す。伝導層と絶縁層のスタック構造が見られるが図中の線を境にしてその積層の方向が異なっている。このようなドメイン構造は広範囲のSTM像においてしばしば観察された。試料表面だけがこのようになっているのか、あるいはバルク中でもドメインが存在するのか（この場合は単結晶とはいえなくなるが）は、不明である。a軸方向の伝導メカニズムは熱励起による電子トンネリングによるものと考えられているが、そのほかに今回頻繁に観察されたドメイン構造が関わっている可能性もある。

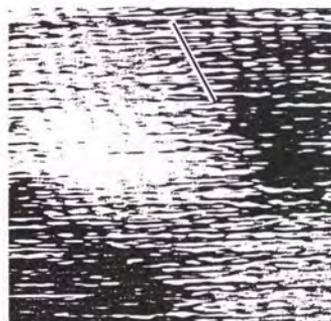


図4.1.7 ドメイン構造 (27 nm x 27 nm)

図4.1.8に、本試料面で測定したSTS（トンネル分光法）の結果を示す。縦軸は $(dI/dV) / (I/V)$ の値を示し、これは規格化されたDOS（density of state）を表している。（a）と（b）では形状がことなり異なった場所でのトンネル分光であると考えられるが、測定中の温度ドリフトが大きいため、図4.1.4の一定場所に固定することはできなかった。（a）の方がより直線的であることより、おそらく（a）より

(b)の方がより絶縁層に近い箇所であると思われる。

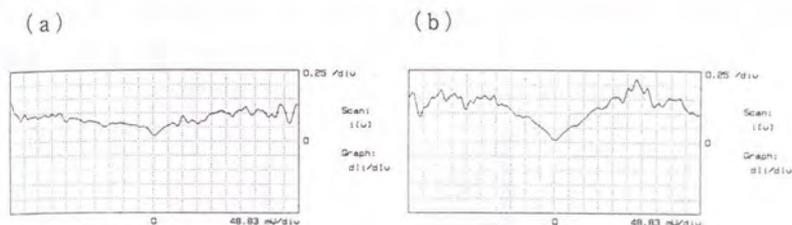


図4.1.8 a b面に対するSTS測定

(2) 光電子分光による分子軌道の観測

(1)の図4.1.6の描像を補

足するため、角度分解光電子分光法による実験を行なった。図4.1.9は試料のb軸方向に沿って得られた試料からの光電子強度分布の偏光依存性を示す。入射光のエネルギーは40 eVに設定した。図からわかるようにエネルギーが-7 eV (ピークA) および-11 eV (ピークB) 付近にピークが見られる。入射角度が大きくなるに従い、ピークAの強度は入射角45度ぐらいを境として消えていくが、一方ピークBの方はほとんど変化しない。

なお、図においてはバックグラウンドは除去していない。

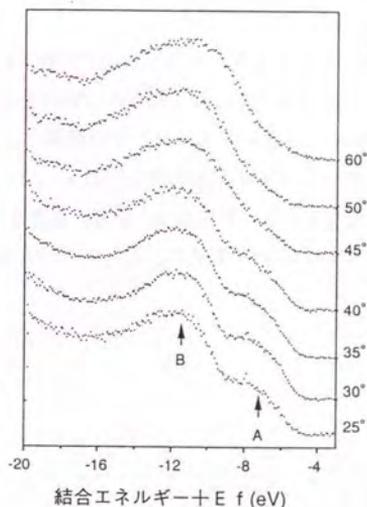


図4.1.9 光電子強度の偏光依存性

拡張ヒュッケル法によるBEDT-TTF分子の状態密度の計算結果を図4.1.10に示す。この図からわかるようにフェルミレベルより4 eV下に π 軌道のピーク、8 eVくらい下に σ 軌道のピークがある。従って、光電子分光で見えているAとBのピークは、これら π 軌道と σ 軌道と考えられる。

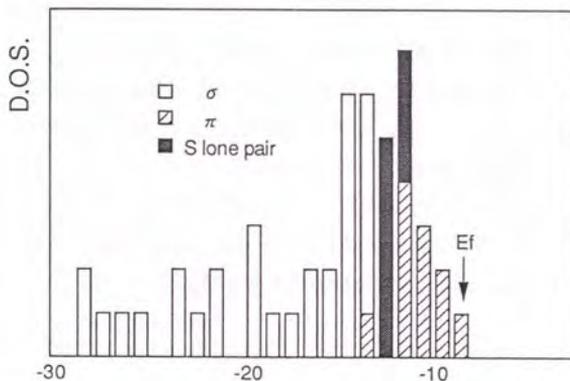


図4.1.10 BEDT-TTF分子の電子構造 (拡張ヒュッケル法による)

今、光の偏光方向は入射方向と垂直な面内にのびており、ピークAすなわち π 軌道によるピークの強度が、入射方向がbc面に垂直になるほど強くなっているのは、 π 軌道がbc面内にのびていることを示し、図4.1.9の描象がそのままあてはまる。一方、 σ の方はどちらかと言えば、この逆の傾向をとるが、 σ 結合の方向性はあまりはっきり偏っていないため、偏光方向による依存性があまり観察されなかったと考えることができる。c方向および対角方向に対しても同様な結果が得られ、上記の結果がそのままあてはまる。

図4.1.11に拡張ヒュッケル法により計算された伝導電子のバンド構造を示す。今回の測定においては、フェルミレベル近傍のこのバンドを観察することができなかった。これは、試料表面が汚染されていることやアナライザーの分解能の限界などの理由が考えられる。前者については、試料表面の加熱やへき開などの工夫を考える余地があるといえる。

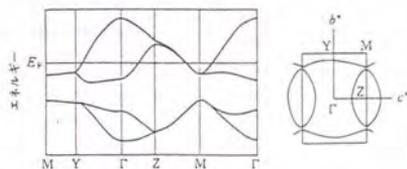


図4.1.11 バンド計算図

(3) b c面の観察 [4.6-4.9]

図4.1.12は、試料トンネル電圧 20.8 mV、走査範囲3.7 nm x 3.7 nmの電流像である。A~Dでラベルをした形状、明るさの異なる4種類の突起が観察される。観察された単位胞はb方向とc方向を辺とした長方形をしており、その大きさは0.97 nm x 1.70 nmでありX線より求められているバルクのbc面の周期0.8440 nm x 1.3124 nmに対応するものと考えられる。測定値のバルクの値からのずれは、測定中の温度ドリフト等によるものと思われる。電圧の極性を変化させてもSTM像に大きな変化は生じなかった。従って、表面はab面観察結果と同様に金属的であり得られたSTM像は伝導層であるBEDT-TTF分子層を反映しているものと考えられる。実際、結晶の単位胞中には4つのBEDT-TTF分子が存在し、各プロトルージョンはそれぞれこの4つのBEDT-TTF分子を反映している。また、BEDT-TTF分子はアニオン層により安定化していると考えられるので最表面はアニオンのCu(NCS)₂層である可能性が高く、図4.1.12のSTM像を解釈する上で考慮にいれなければならない。

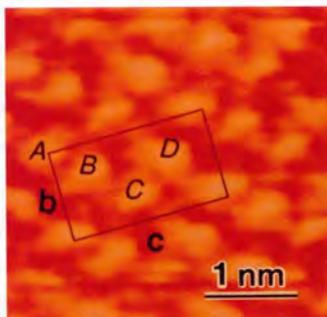


図4.1.12 bc面STM像
($V = 20.8$ mV, $I_{av} = 4.6$ nA)

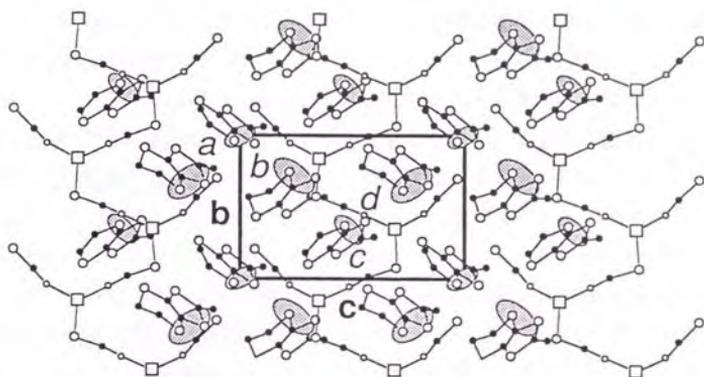


図4.1.13 結晶中の分子のbc面投影図

図4.1.13は、カチオンであるBEDT-TTF分子及びアニオン分子配列のbc面投影図である。BEDT-TTF分子は図を見やすくするため表面に近い上部半分だけが描かれている。BEDT-TTF分子がアニオン分子のネットワークの網の目から見える位置に配列している様子がわかる。電圧一定モードにおいてSTM像はHOMO電子軌道をなぞったものである。BEDT-TTF分子に関する分子軌道計算の結果は図4.1.6に示した通りであり、表面に近い6員環ではS原子にHOMOが分布していることがわかる。

BEDT-TTF分子は表面(bc面)に対して傾いており2つのS原子の高さ方向の位置には約0.1 nmの差が生じている。トンネル電流の距離依存性よりこれらの2つのS原子のうち表面に近い方のS原子がよりトンネル電流すなわち観察された突起に寄与するものと考えられる(図4.1.14)。

さらに、図4.1.6より分かるようにab initio法による厳密な計算の結果、BEDT-TTF分子の2つの外側の6員環のうち歪んでいるほうのS原子が他方に比べHOMOの分布が大きい。図4.1.13中に

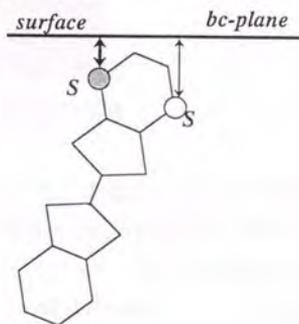


図4.1.14 傾いているドナー分子

これらのS原子の位置を楕円で示し、より歪んだ6員環に属する方は、より大きく示してある。4つのBEDT-TTF分子にa~dとラベルをつけるとaとcは小さく、bとdは大きく表されている。最上部のアニオン面の存在のトンネル電流への影響を考えると、aとcのうちその上に複雑なアニオン分子が配置しているc分子の方がアニオン原子による散乱などの障害が大きく、実際のSTM像に反映すると思われる。従ってc分子が最も暗いことが予想される。一方、図4.1.12のSTM像において4つの突起の内Cが最も暗く形状も小さい。従って、図4.1.12のCと図4.1.11のcを一致させてかつ他の3つの分子についても矛盾しないように照らし合わせてみると図4.1.10の単位胞は図4.1.13の実線で囲む部分に対応し、突起A~Dはそれぞれa~dに対応することがわかる。図4.1.15にこれら2つの図を重ねて示してあり、両者は非常に一致していることがわかる。また、図4.1.12のBとDを比べるとDの方がより明るいが、これは図4.1.13でわかるようにbとdではdの方がその上に配置しているアニオン分子に対してよりフリーであり、トンネル電流がアニオン層の影響を受けにくいからである。

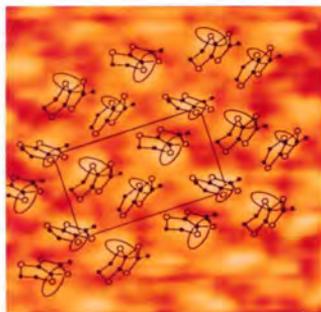


図4.1.15 STM像と分子配列の対応図

図4.1.16は、比較的広い110 nm x 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ABにそった断面(図4.1.17)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軸方向の長さ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。

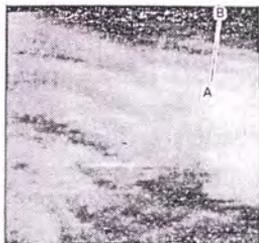


図4.1.16 広範囲像 (110 nm x 110 nm)

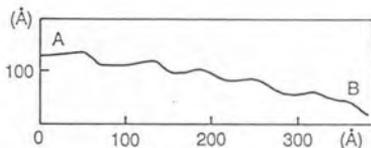
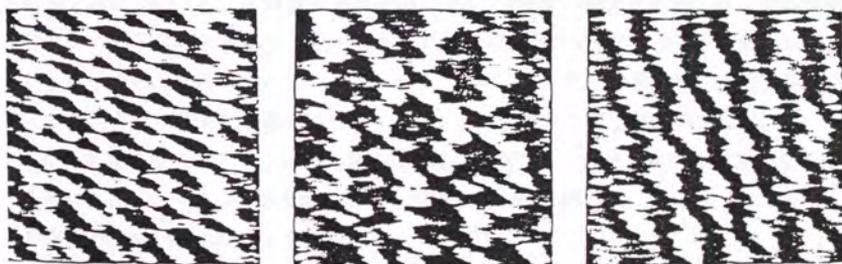


図4.1.17 ABに沿った断面

この他、基本的には図4.1.12と大きく変わることはないがSTM像のトンネル電圧依存性も観察された(図4.1.18)。それぞれ異なった電子状態に対応していると思われ、光電子分光やSTS等による伝導電子構造との比較が必要であるが、前者については前章で述べたように、また後者については次に述べるように、現在のところ同定は難しいと思われる。



66 mV

152 mV

300 mV

図4.1.18 STM像のトンネル電圧依存性

上記の電圧依存性について明らかにするため、a b面と同様にSTS測定を行った(図4.1.19)。金属的なI-V曲線が得られ、所々構造があるように思われるが、やはり測定中は熱ドリフトなどの影響により不安定であり、再現性のある結果は得られなかった。

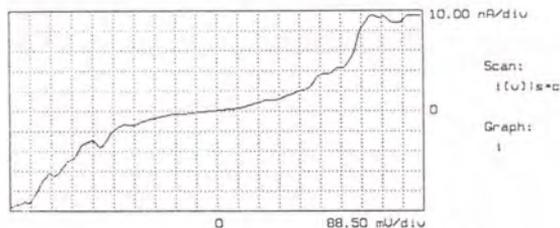


図4.1.19 b c面で得られたSTS

§4.1.5 結論

STMにより単結晶 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂表面を観察した。a b面のSTM像により、BEDT-TTF分子からなる伝導層とCu(NCS)₂分子からなる絶縁層が交互にa軸方向に積み重なっている様子が初めて直接的に観察された。また伝導層内の電子分布がBEDT-TTF分子の中心部分に集中していることがわかり、分子軌道計算の結果と一致した。b c面については、伝導層内の個々のBEDT-TTF分子の構造が観察され、その配列は結晶中の分子配列と対応するものであった。STM像はBEDT-TTF分子の表面に最も近いS原子を強く反映していることもわかり、これも分子軌道計算結果を支持するものであった。また結晶単位1層分に相当するステップとテラス構造が観察された。

また、光電子分光により π 軌道の偏光依存性が観測され、分子軌道計算の結果を支持するものであった。また、伝導電子のバンド構造は、今回観測することはできなかった。試料表面の清浄化が必要だと考えられる。

電圧依存性などの解釈を行なうため、空气中でSTS測定を行なったが、a b面、b c面とも不安定であり、熱ドリフトの影響により場所の同定が困難であった。今後、真空中での測定といった、より厳格な条件下の測定が望まれる。

§ 4. 2 β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$

§ 4. 2. 1 はじめに

β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ は1984年BEDT-TTF系で最初の常圧超伝導体として発見された。その後多くの結晶構造が発見され注目を浴びている。その中でとりわけ注目されているのが β 相と呼ばれる本結晶であり、以下に示すように興味深い温度、圧力依存性を持つ。

§ 4. 2. 2 試料

κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ と同じく電解合成法により合成する。溶解物として(n-C $_4$ H $_9$) $_4$ NI $_3$ と(n-C $_4$ H $_9$)NAuI $_2$ の混合物を用い、BEDT-TTFを陽極酸化する。こうしてできた試料は α 型、 β 型両方であり、形状により区別することができる[3.1]。試料表面は κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ や後出の(BEDT-TTF) $_2$ (NH $_4$)Hg(SCN) $_4$ などに比べて鏡面度性においてやや劣り、これは以下に述べる欠陥が多い表面構造に起因するものと思われる。

§ 4. 2. 3 結晶構造および物理的性質

図4.2.1にX線回折実験により得られたバルク中での分子配列を示す。三斜晶系(P1)に属し各パラメータは $a = 1.5243$ nm, $b = 0.9070$ nm, $c = 0.6597$ nm, $\alpha = 109.73^\circ$, $\beta = 95.56^\circ$, $\gamma = 94.33^\circ$, $V = 0.8489$ nm 3 である[4.10]。単位胞中にBEDT-TTF 2分子とI $_3$ 1分子を含む。BEDT-TTF分子は κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ と同様に b c 面に対し傾いている。図中斜線で示すようにBEDT-TTF分子内の方の6員環はもう一方に比べて歪んでおりそれぞれ電子分布が異なっていると考えられる。

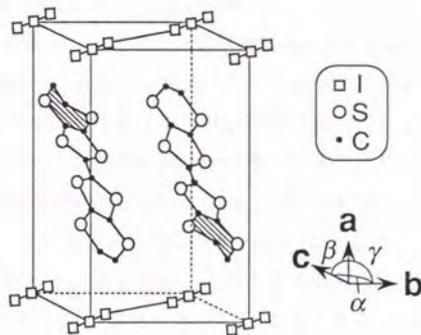


図4.2.1 結晶構造

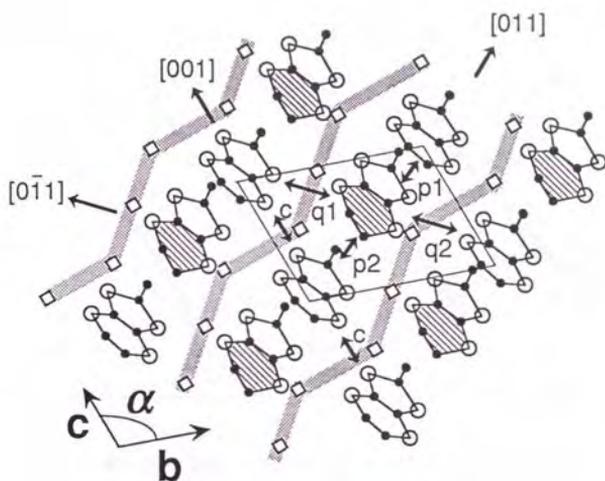


図4.2.2 構成分子のbc面投影図

図4.2.2に構成分子のbc面投影図を示す。単位胞は図中実線で囲んである。BEDT-TTF分子は分かりやすいように上半分のみを描き、歪んだ6員環は斜線で示してある。歪んだ6員環を持つBEDT-TTF分子とそうではない分子が[011]方向に交互に配列したコラム状の構造をとっている。 I_3 もこれに対応し同じ方向に1次元ネットワークを形成している。

電気的には、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ と同様にBEDT-TTF 1分子から平均1/2個の電子が I_3 1分子に移動しておりカチオンのBEDT-TTF分子はホール伝導性を持ち、これに対しアニオンである I_3 分子は閉殻構造となり絶縁性を持つことになる。結晶はBEDT-TTF伝導層と I_3 絶縁層がa軸方向に交互に積層した構造をしており、以上述べたことよりbc面方向に2次元伝導を示す。この2次元性はBEDT-TTF分子同士のHOMO軌道の重なりによって実現されている。各BEDT-TTF分子間のHOMO軌道の移動積分の値が計算により求められている。[3.6] 図中に示されている各記号の値は、 $p_1 = -24.5$, $p_2 = -8.4$, $q_1 = -12.7$, $q_2 = -6.8$, $c = -5.0$ である。[011]のコラム方向に $p_1 - p_2 - p_1 - p_2$ となり、BEDT-TTF分子の強い相互作用があることがわかる。さらに p_1 と p_2 の大きさに差があることよりBEDT-TTF分子は[011]方向に沿ってダイマー構造をとっているといえる。図4.2.3に[011]方向の断面図を示す。ダイマーユニットを点線で結んである。

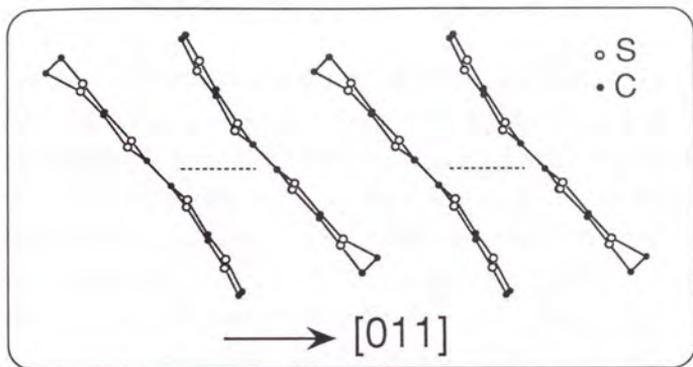


図4.2.3 BEDT-TTF分子の[011]方向の断面図

β -(BEDT-TTF)₂I₃の温度と圧力に関する相図は、図4.2.4のように示される[3.9]。常圧では175K以下で分子変位による超格子構造が発生する。これは格子周期とインコメンシユレイトとなっている[1.17]。超伝導は1.5Kで現れ、low-Tc相と呼ばれる[4.11]。

0.4Kbarの静水圧のもとではこの超格子構造は出現せず低温まで金属相を保った後超伝導相 (high-Tc相) となる。転移温度は7-8Kと飛躍的に上昇する[4.12, 4.13]。圧力を高くすると κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂と同じく転移温度は減少する。これらの実験事実は構造の安定性という見地から解釈されてきたが、最近110 Kで長時間アニールすると2 Kの臨界温度を持つ別の超伝導状態が作られることが報告されている[4.14]。

超伝導のコヒーレンス長の値は、low-Tc相では面内で60 nm、面に垂直方向で3 nmであり、High-Tc相では異方性を保ったまま low-Tc相の約 1/3 から 1/4 程度である[4.15, 4.16]。

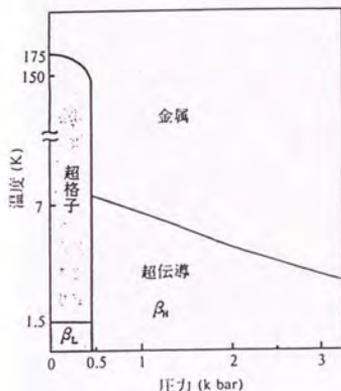


図4.2.4 温度と圧力に関する相図

§4. 2. 4 実験結果および考察 [4.9, 4.17]

図4.2.5にbc面観察の結果得られたSTM像を示す。走査範囲は5.2 nm x 5.2 nmであり、トンネル電圧は30.2 mVの電圧一定モードで得た電流像である。画面左下から右上にかけて列状構造がみられ、この方向が[011]方向であると考えられる。走査範囲を3.2 nm x 3.2 nmとした拡大像を図4.2.6に示す。電圧の極性を逆転しても同様の像が得られ、表面が金属的であることを反映している。拡大図より、前の図で見られた列状構造は2種類の列C1, C2からなっていることがわかる。そして、C1, C2の断面図(図4.2.7)より明らかのように、それぞれの列中には2種類の形状の突起が存在する。

BEDT-TTF分子のHOMO分布に関する計算結果と比較するとこれらの突起は、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂の場合と同様にBEDT-TTF分子の表面に近いS原子に対応するものであると考えられる[4.6]。図4.2.3において点線で結んで示したダイマー対のうち右側のBEDT-TTF分子の最も表面に近い位置にあるS原子の方が、左側に比べ約0.1 nm高い位置にあり、表面に近くなっている。従って、右側のBEDT-TTF分子からのトンネル電流の寄与は左側に比べてより大きいと考えられ、より高い突起としてSTM像に現れよう。C1, C2の断面図における2種類の突起もそれぞれ高さの違いがみられ、断面図の下に対応すると思われる[011]方向のBEDT-TTFのダイマー配列構造を示した(図4.2.7)。図4.2.7においてはBEDT-TTFの表面に最も近いS原子の位置が実験で得られたプロファイルの頂点の位置に合わせられている。

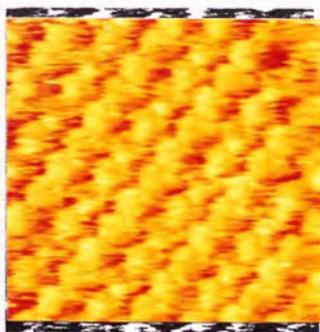


図4.2.5 STM像 (5.2 nm x 5.2 nm)
(V = 30.2 mV, I_{av} = 1.4 nA)

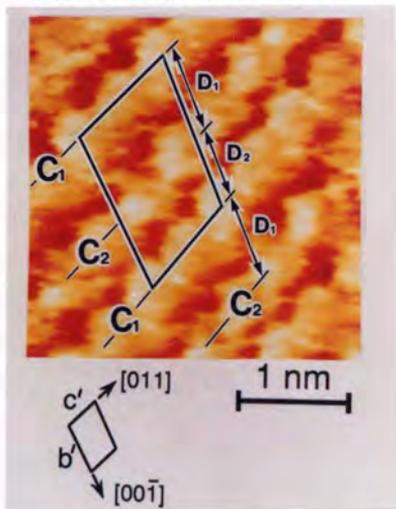


図4.2.6 STM像 (3.2 nm x 3.2 nm)

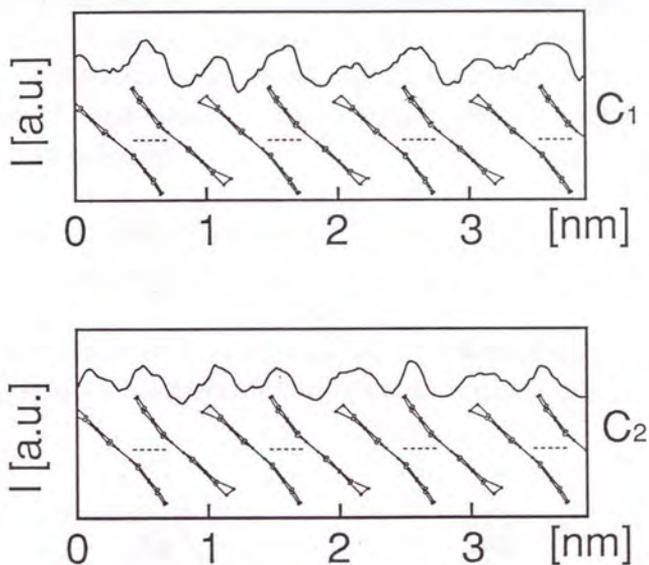


図4.2.7 C1、C2の断面図と対応する分子配置

しかし、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂のところで述べたように HOMO 分布は BEDT-TTF の分子面に対してほぼ垂直にたっており、厳密には頂点と S 原子の位置が一致することはない、試料と探針の距離にもよるが多少ずれるであろう。また、列 C1 と C2 内の突起の形状が明らかに違うことよりそれに対応する分子構造ならびに分子配置が違うはずであるが、後で述べるように詳細は不明であり図 4.2.7 では両列ともバルクにおける BEDT-TTF の分子配列と同じであるとして示した。いずれにせよ、図 4.2.7 においてダイマー構造は基本的にはプロファイルをよく説明するものとなっており、この観点から [011] 方向のダイマー構造は保たれているといつてよい。

次に個々の分子の配列について検討してみる。実験で得られたSTM像の単位胞(b' , c') (図中、実線で囲まれた部分) 中には4個の突起で示されるBEDT-TTF分子が存在している。結晶中ではBEDT-TTF分子は2種類しか存在しないので、表面ではバルクとは異なった配列になっていることが示唆される。実験により得られる単位胞の大きさは(b' , c') = (1.52 nm x 1.05 nm)、方向はそれぞれ[001]、[011]方向である。 b' の大きさはバルクの c 方向の周期(0.6597 nm)の2倍の値に近く、 c' の大きさはバルクの($b+c$)方向すなわち[011]方向の周期0.924 nmにほぼ等しいことより、観察された表面での単位胞(b' , c')とバルクの単位胞(b , c)は、

$$\begin{pmatrix} b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b \\ c \end{pmatrix}$$

と、行列を用いて関係づけることができる。従って、半導体表面でみられるような再配列(reconstruction)が、本有機物表面においても観測されたことになる。

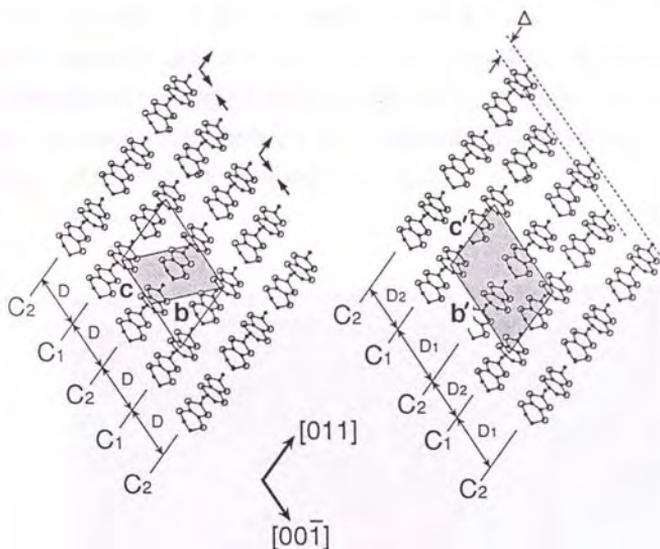


図4.2.8 バルク配列構造

図4.2.9 再配列のモデル図

図4.2.8は結晶中でのBEDT-TTF分子のbc面配列構造を示し、図4.2.9は上で述べた再配列を解釈するモデル図を示す。図4.2.8において矢印で示すように[001]、[011]方向にコラムが移動すると図4.2.9で示す分子配列になり、これが図4.2.5、図4.2.6のSTM像におけるBEDT-TTF分子の配列構造となっていると考えられる。観察されたD1、D2の値はそれぞれ0.84 nm、0.68 nmである。これを図4.2.8、図4.2.9のD(=0.6597 nm)の値と比較するために観察されたb'の大きさをバルクのcの2倍として較正してみるとD1* = 0.73 nm、D2* = 0.59 nmとなり、 $(D1^* - D2^*) / 2 = 0.07$ nmほどの相対移動が列C1とC2の間にあることになる。また、[011]方向相対的な位置の変化分 Δ は0.18 nmである。列C1及びC2の太さ、形状が異なっていることにより、(1) a方向すなわち高さ方向にもコラムが動いている、(2) bc面内のコラムの相対的な位置変化のためバルクとは電子状態が変わっている等の可能性が考えられる。(1)については、STM像が電流像であることよりその値を正確に確認することは困難である。(2)については、このような再配列の可能性をエネルギー的に考慮する必要がある、例えば、分子軌道計算との比較が必要である。図4.2.7でそれぞれの列の断面図を示したように、[011]方向のダイマー構造が再配列後も保たれていることは、BEDT-TTF分子をフレーム化しているアニオンのI₃が[011]方向にネットワークを構成していることと関連していると思われる。

図4.2.10に比較的広い範囲(6.4 nm x 4.0 nm)のSTM像を示す。STMの探針と試料表面との接触を避けるため、電圧は50.0 mVに増加させた。この結果、[011]方向に平行な2種類のコラム構造は同様に観察されるが、構成要素であるBEDT-TTF分子の突起の形状が変化しコラム内ではっきりと分離されている。

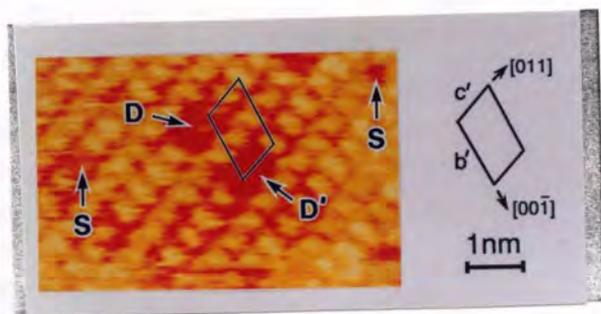


図4.2.10 欠陥構造
(V = 50.0 mV, I_{av} = 4.6 nA)

注目すべきことは所々にBEDT-TTF分子が欠損している部分 (void) が観察されることである。このような欠陥構造はこの結晶の他の表面領域においても頻繁に観察された (図4.2.11)。

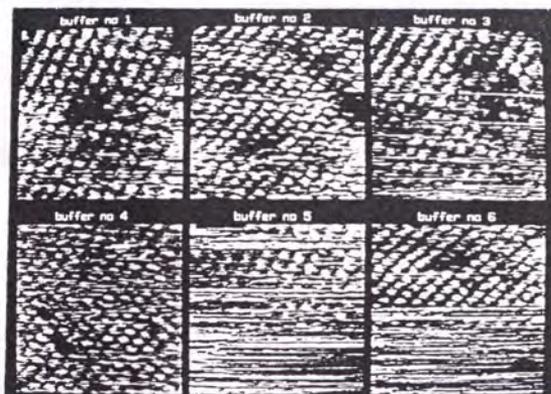


図4.2.11 他の試料領域で見られた欠陥構造

これらの欠損部分はBEDT-TTF 1分子 (図4.2.10中 S(single)) あるいは2分子 (図中DおよびD'(ouble)) から構成されている。

結晶中の $[011]$ 方向のBEDT-TTF分子のダイマー構造を考えると、2分子で欠損している箇所はこのダイマー構造と関係したものであるように思われるが、実際は図4.2.12に示すようにDではダイマーで欠損しているがD'ではそうになっていない。これは、Sで示した場所のように1分子で欠損することもありうるので実際におこり得るのであろう。また、3分子以上で欠損した箇所は観察されなかった。図4.2.12でDとD'で挟まれたBEDT-TTF分子は隣接するBEDT-TTF分子がないため不安定であると考えられるが、特に他の部分と比べてBEDT-TTF分子の形状に大きな変化はない。これは、 $[011]$ 方向のコラム構造が強く保たれ安定であることを示すものである。

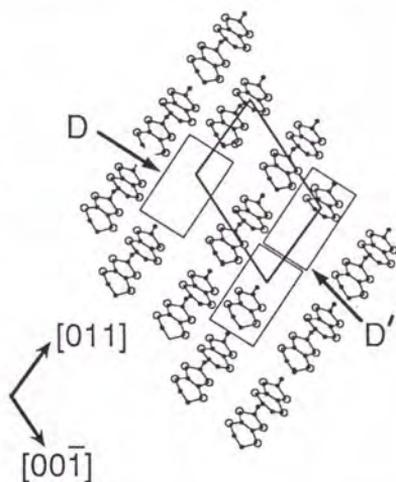


図4.2.12 欠陥構造のモデル図

このよう欠陥構造や表面再配列は、前で述べた κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂や、後で述べる(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄や(BEDT-TTF)₂(NH₄)Hg(SCN)₄においては観察されなかった。特に(BEDT-TTF)₂(NH₄)Hg(SCN)₄では広範囲にわたって欠陥の全くない安定したバルクに対応した分子配列が観察された。従って、ここでみられた構造は β -(BEDT-TTF)₂I₃に特徴的なものであるといえ、実際、先に述べたように(BEDT-TTF)₂I₃が多形であることやその中でも β -(BEDT-TTF)₂I₃が外部の環境に敏感である事実とも関連していると思われる。なぜ、 β -(BEDT-TTF)₂I₃の表面がこのように不安定であるかの議論は後に述べることにする。

§4. 2. 5 結論

STMにより β -(BEDT-TTF)₂I₃のbc面観察をおこなった。その結果、表面において結晶内部とは異なった分子配列が見られ、有機物において初めて半導体と同じような再配列がおこっていることがわかった。また、BEDT-TTF分子が欠如した構造も多くみられ、これらの現象は、バルクの β -(BEDT-TTF)₂I₃結晶の不安定性とも関連している可能性が強い。

§ 4. 3 (BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄

§ 4. 3. 1 はじめに

東京大学物性研究所の大島らにより合成された錯体[4.18, 1.18]で低温まで金属相を保ち、超伝導相が観察されていない有機金属である。結晶の単位胞の体積を増加させると超伝導臨界温度が上昇するという期待から合成され、その厚い絶縁層に特徴がある。

§ 4. 3. 2 試料

Hg(SCN)₂ (319 mg)、KSCN (98 mg)、crown (328 mg)をCH₂Cl₂ (100 ml)に溶解し1μAでBEDT-TTF (57 mg)を陽極酸化すると、18日後長くて黒い結晶 (2 x 0.25 x 0.03mm³)の(BEDT-TTF)₃Hg(SCN)₃が得られる。この結晶は180 Kで金属-絶縁体転移が起こるまで金属的である (σ (r.t.) = 23 Scm⁻¹)。

TCEを溶媒として用いると結晶は成長しないが、これに重量比10%のEtOHを加えると35日ぐらいで平板状の結晶ができる。これが(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄であり、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂や β -(BEDT-TTF)₂I₃に比べて厚さが大きく、そのサイズは1.5 x 0.3 x 0.2mm³である。試料表面は鏡面である。

§ 4. 3. 3 結晶構造および物理的性質

X線解析の結果、結晶は三斜晶系で格子定数は $a = 1.0082$ nm, $b = 2.0565$ nm, $c = 0.9933$ nm, $\alpha = 103.70^\circ$, $\beta = 90.91^\circ$, $\gamma = 93.06^\circ$, $V = 1.997$ nm³である (図4.3.1, [1.18])。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂、 β -(BEDT-TTF)₂I₃と同じく伝導層と絶縁層が交互に積層する構造をしている。伝導層はBEDT-TTF分子からそして絶縁層はKHg(SCN)₄分子からなる。前出の物質では絶縁層は非常に薄く0.1 nm程度であり2次的であったのに対して本結晶は3次的にアニオン分子がネットワークを構成しているのが特徴である(図4.3.1)。絶縁層の厚さは約0.7 nmで、このネットワークは図4.3.2に示すようにK(NCS)₄とHg(SCN)₄の2つの分子単位からなったもので3層で構成されている。すなわち、まん中のシートはK及びHgイオンを含み、前者のユニットではKイオンはNCS分子のN原子と静電的に結合しピラミッド型構造になっていて、後者ではHgイオンがSCN分子のS原子と結合し立方体を形成しており、第1層と3層にこれらのNCS分子が配置している。

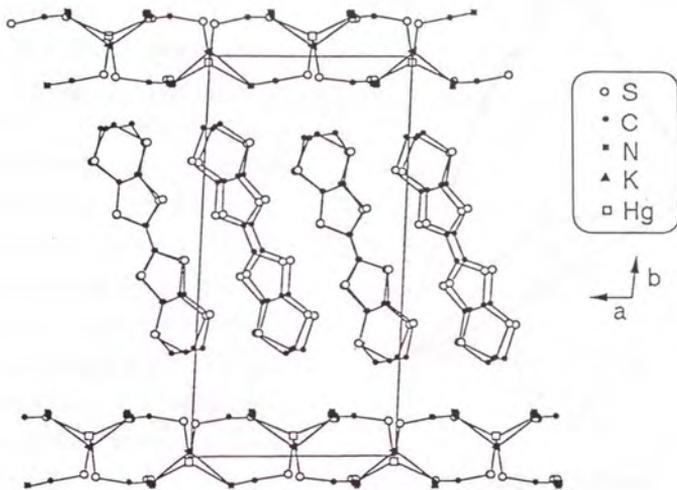


図4.3.1 結晶構造

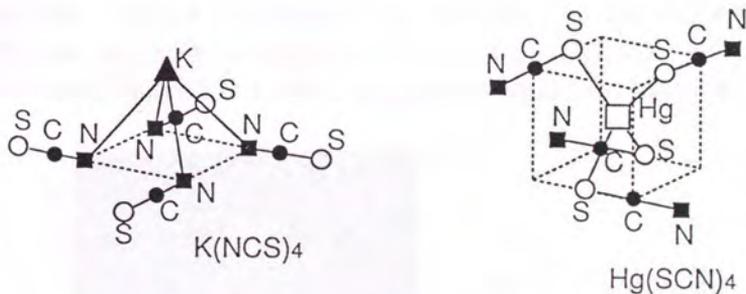


図4.3.1 アニオン分子構造

伝導層についてみると、結晶の単位胞中にBEDT-TTF分子は4つ存在している。前出の2つの物質においてはBEDT-TTF分子はダイマー対を形成していたが本結晶ではそうではなく、*c*軸にそって配列している。

電気伝導度は $20-100 \text{ Scm}^{-1}$ であり、温度依存性は試料によってまちまちである。図4.3.3に典型的な抵抗の温度依存性を示す。AとBにおいては130K付近で極大値と弱いショルダー構造をそれぞれ示す。Cは5Kまで単調に減少しそこで急激に減少するが1.8Kまでは抵抗は0にならず金属である。130Kのピークが何なのか、試料による差はなぜ生ずるのかはまだ分かっていない。いずれにせよ、伝導度が室温と1.8Kにおいてほとんど1桁しか改善されないのは、低温において結晶はある程度の乱雑さを含んでいることが考えられる。

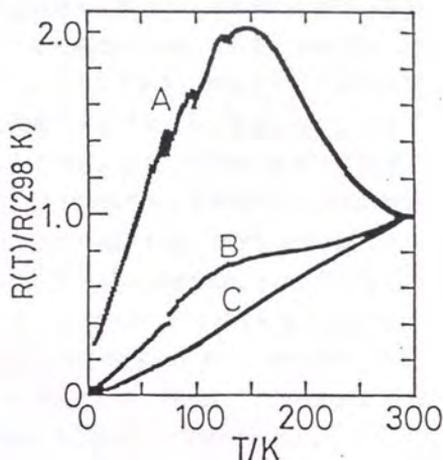


図4.3.3 電気抵抗の温度依存性

§4. 3. 4 実験結果および考察 [4.19]

探針の走査は成長面である a c 面に対して行なった。図4.3.4はトンネル電圧18.3mV (探針基準) で得られたSTM電流像である。a 軸方向にそって周期的なジグザク構造が見られる。電圧を -18.3 mV と極性を変化させてもほとんど同じ構造が得られ、前出の2つの物質と同様に観察された突起はBEDT-TTF分子を反映しているものと思われる。

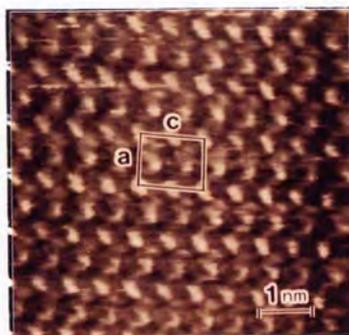


図4.3.4 a c 面STM像
($V = 18.3 \text{ mV}$, $I_{\text{av}} = 1.0 \text{ nA}$)

図4.3.5に結晶中のBEDT-TTF分子の a c 面投影図と、アニオン中の重いKイオン及び Hgイオンの位置も併せて示す。BEDT-TTF分子の上部だけを描いてある。実線で囲んだ単位胞中に4つのBEDT-TTF分子（A～Dまでラベルしてある）が存在し、それぞれ形状及び a b 面に対する配列が違っておりSTM像でも差が生じると考えられる。分子CとDは上部にK、Hgイオンが存在し、これらの存在によりSTM像は何等かの影響を受けると考えられる。分子軌道計算によると、STM像に大きな寄与を示すHOMO軌道はS原子の位置に大きな分布を持つことがわかっている。またこの分布は分子面にほぼ垂直に立っているためSTM像は非対称になる。さらにこのHOMO分布は、Sが含まれている6員環の歪の度合が大きくなるにつれて広がっているという結果も得られている。BEDT-TTF分子AとBを比べたとき、S原子の高さ方向の位置はほぼ等しいが（図4.3.1）、Aの6員環は表面に対してより傾いておりまた歪んでいる。従って、A分子に対応するSTM突起はB分子に比べてより明るくかつ非対称であることが期待される。

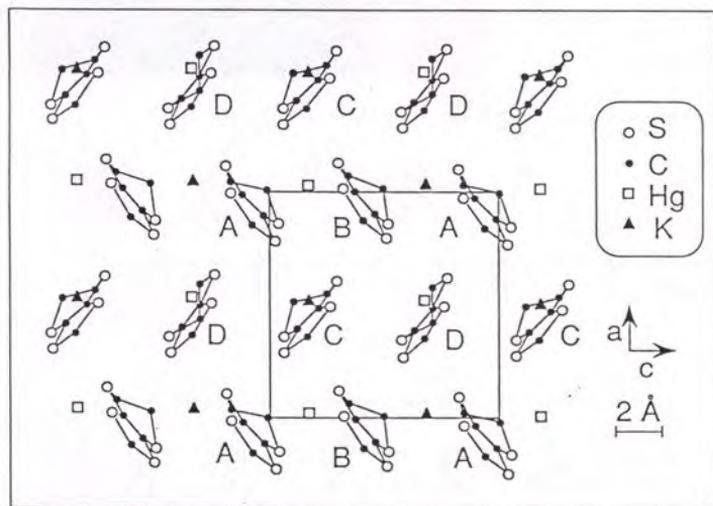


図4.3.5 結晶中のBEDT-TTF分子の a c 面投影図

図4.3.6は高倍率像 (3.5 nm x 3.5 nm) であり、画像処理は一切していない。トンネル電圧は図4.3.4の場合と同じく18.3mVであり、個々の分子に対応した像の形状がはっきりと分解できている。図のL上の突起の形状は非常に鋭く、M上のそれは広がっており歪んでいるように見える。LおよびMの断面形状を図4.3.7に示す。両列とも2種類の明るさをもった突起が交互に配列している。実験で得られた単位胞の大きさは0.98 nm x 1.2 nmでありこれはX線により得られたバルクの周期1.0082 nm x 0.9933 nmに非常に近い。図4.3.6に実線で示したこの単位胞が多少歪んでいるのは熱ドリフトの影響によるものと思われる。

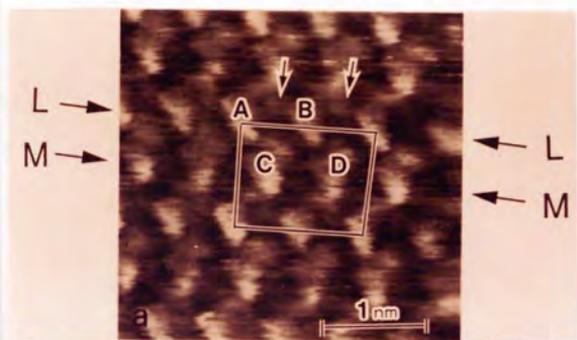


図4.3.6
高倍率像 (3.5 nm x 3.5 nm)
($V = 18.3$ mV, $I_{av} = 1.0$ nA)

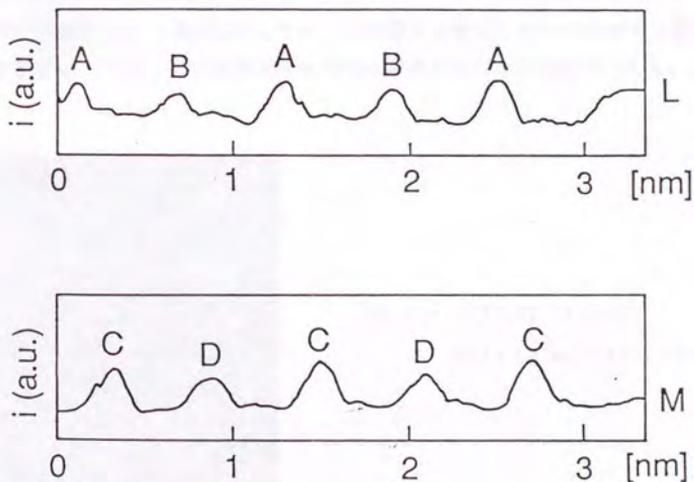


図4.3.7 L、Mの断面図

M上の像が広がって歪んでいるのはその上にアニオン分子が存在しているからと考え、L上の像の明るい方を図4.3.5の分子Aに対応させると図4.3.6中に示すバルク分子(A~D)との対応図が得られる。CとDの明るさの差が大きいのは分子の形状の差がAとBの差に比べて非常に大きいことと、BEDT-TTF分子の上方部に存在するアニオン分子の構造の違いを反映しているためと思われる。また、CとDの像の中心部に暗い部分が存在しこの位置がほぼK、Hgイオンの位置に対応しており、これらのイオンによりトンネル電子が散乱されたことが予想される。また、図4.3.6中に矢印で示したように分子AとBの中間の位置に別の突起が存在している。これが何に対応するのかわからないが、絶縁層の薄い κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂などではこのような構造は観察されなかったため、複雑な絶縁層が密接に関係していることは確かであろう。

もしも、上に述べたように分子CとDのSTM像がアニオン分子すなわち絶縁層による影響を受けているのであれば、トンネル電圧を変化させることによってこれらの影響の度合は変化するはずである。図4.3.8と図4.3.9にトンネル電圧3.1 mV ($3.5 \times 3.5 \text{ nm}^3$)、33.9 mV ($6.5 \times 6.5 \text{ nm}^3$)のSTM像を示す。前者では像の形状の鋭さが減少しはやけてきて、CとDの像は小さくなっている。電圧を増加すると(図4.3.9)、a軸方向のジグザグ構造は消えて像の形状は単純となり丸くなる。しかし明るさの差はまだ観察される。いくつかの他の構造がBEDT-TTF分子間に見られ、これらは格子のようになっている。これを図4.3.10に示した。分子CとDは格子点にAとBは格子間に位置している。本試料のように厚い絶縁層をもつ結晶に対しては、絶縁層をも考慮にいれた総合的な電子構造の理論的計算が、上述のSTM像の電圧依存性を解釈するために必要とされる。

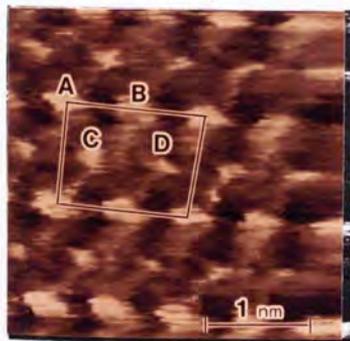


図4.3.8 STM像 (3.1 mV)
($3.5 \times 3.5 \text{ nm}^3$) ($I_{\text{av}} = 1.0 \text{ nA}$)

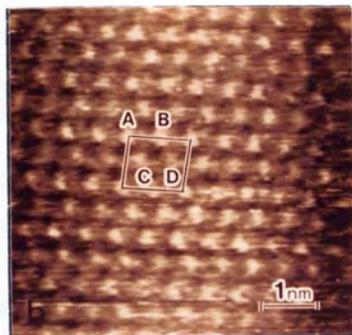


図4.3.9 STM像 (33.9 mV)
($3.5 \times 3.5 \text{ nm}^2$) ($I_{av} = 1.0 \text{ nA}$)

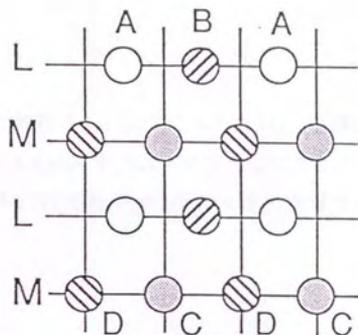


図4.3.10 格子モデル

§ 4. 3. 5 結論

単結晶(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄の a c 面をSTMにより観察した。観察されたBEDT-TTF分子の配列構造は結晶中の分子配列に対応するものであった。最上層の絶縁層の影響とおもわれる構造も観察された。STM像のトンネル電圧依存性も観測された。

§ 4. 4 (BEDT-TTF)₂(NH₄)Hg(SCN)₄

§ 4. 4. 1 はじめに

本研究の中で最も最近に(1989年12月)超伝導が確認された物質である[1.18]。有機伝導体の設計可能性を積極的に利用して(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄のKイオンをほぼ大きさも等しいNH₄イオンに置換して合成された。(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄が1.1Kまで金属であるのに対して本結晶では1.1Kで超伝導相をもつ。

§ 4. 4. 2 試料

(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄の合成において、溶解質のKSCNをNH₄SCNと置き換えたものであり、得られた結晶の形状もほぼ等しい。表面は大変きれいであり鏡面となっている。本研究で用いた試料は、国際超電導センターの森 初果博士に提供して頂いた。

§ 4. 4. 3 結晶構造および物理的性質

X線解析の結果、結晶構造は(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄の結晶においてKイオンをNH₄と置き換えたものほとんど等しいことが明らかになっている[1.18]。格子定数は $a = 1.0091 \text{ nm}$, $b = 2.0595 \text{ nm}$, $c = 0.9963 \text{ nm}$, $\alpha = 103.65^\circ$, $\beta = 90.53^\circ$, $\gamma = 93.30^\circ$, $V = 2.0081 \text{ nm}^3$ である。やはり層間の厚さはアニオン分子が複雑な3次元ネットワーク(図4.4.1)を形成し絶縁層が厚いため大きなものになっている。その結果伝導度の異方性が大きく層間の伝導度は面内に比べて約1/1000になっている。電気抵抗の測定の結果、1.1Kで金属相から超伝導相となることがわかっている。

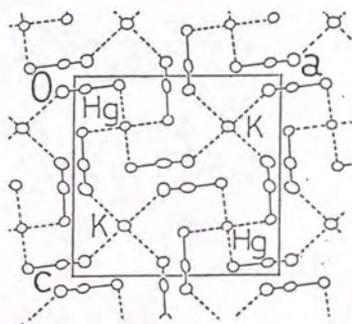


図4.4.1 絶縁層の3層構造

§4.4.4 実験結果および考察 [4.20]

図4.4.2は、結晶のac面のSTM像である。走査範囲は120 nm x 120 nmでトンネル電圧50 mV、トンネル電流4.1 nAの定電流モードで得られたトポグラフィーである。ステップとテラスからなる構造が観察されそのステップエッジはa軸方向に走っているのがわかる。これはa軸方向のBEDT-TTF間の相互作用がc軸方向に比べて大きいことを物語るものである。図4.4.3にX線解析で定まった結晶中のBEDT-TTF分子のac面投影図を示す。単位胞当たり4つのドナーBEDT-TTF分子がありそれぞれA~Dのラベルがつけられている。そしてtight binding法により各ドナーBEDT-TTF間のHOMO軌道の重なり積分が計算されており[1.18]、それによると分子AとD及びBとCの相互作用が他の組合せに比べ大きくなっている。すなわち、ADA DADあるいはBCBCBCといった方向にステップが入りやすく、その結果a軸方向にステップが走っているとい

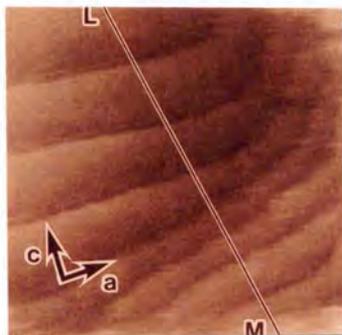


図4.4.2 ac面のSTM像

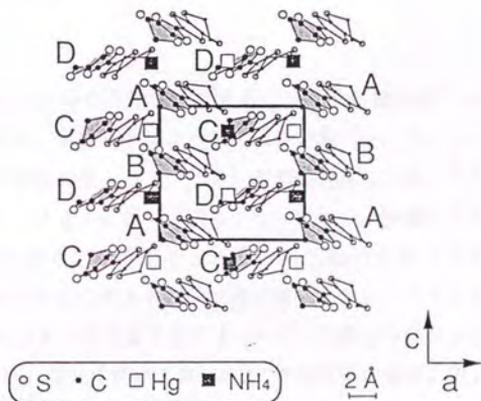


図4.4.3 結晶中分子のac面投影図

うSTM像が得られたと考えられる。他の場所についてもa軸方向のステップ以外は観察されなかった。

図4.4.2中のLMに沿った線上の断面図を図4.4.4に示す。この線にそったステップの高さはいずれも約2.0~2.2nmであり伝導層と絶縁層の積層方向のb軸方向格子定数($b \times \sin\gamma$, 1.9975 nm)に近い値となっており、このステップは結晶ユニットからなっていることがわかる。

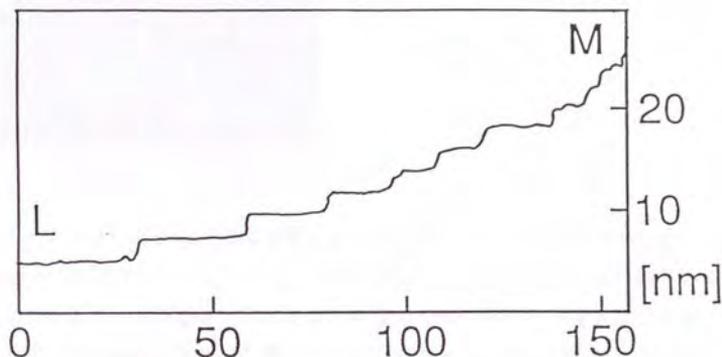


図4.4.4 LMの断面図

図4.4.5は走査範囲を6 nm x 6 nmとした時のSTM像である。トンネル電圧40.2 mVの電流像である。周期的構造が観察され、単位胞中に4種類の明るい像(a, b, c1, d1)とそれよりも暗くて小さい2種類の像(c2, d2)が解像されている。aとbの明るさはほとんど同じであるがc1はd1に比べて明るくなっている。観察された単位胞の大きさは1.18 nm x 1.09 nmであり、結晶でのa c面の単位胞の大きさと近い(1.0091 nm x 0.9963 nm)。BEDT-TTF1分子に対する分子軌道計算によると、トンネル電流に寄与すると思われるHOMO分布は8つのS原子及びまん中のTTF部分のC原子に集中している。BEDT-TTF分子はa c面に対して傾いておりBEDT-TTF分子の表面に近い方の6員環にあるS原子がSTMの像として観察されるわけである。このHOMOは分子面に対して垂直に立っており、分子面が表面に対して傾いているほどこのHOMO分布は表面に近くなりSTM像は明るくなるはずである。

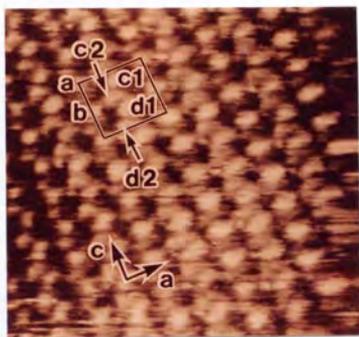


図4.4.5 STM像 (6 nm x 6 nm)
($V = 40.2$ mV, $I_{av} = 4.1$ nA)

図4.4.3中のAとBのこの傾きはほぼ等しく、最上層のアニオン絶縁層中の重いイオン (NH_4 , Hg)が上に存在しないことより、これらの分子に対応するSTMの像の明るさ、形状は同様であることが予想される。CとDに関しては、分子Dの傾きはCに比べて小さいことより、Dの像はCに比べて暗いことが予想される。さらにCとD分子はその上に絶縁層中の重いイオンが位置しており、STM像に影響を与える可能性が大きい。

以上のことを考えあわせて、STM像で見られた像 a, b, c 1, d 1 をそれぞれ図4.4.3中のA~D分子に対応づけることができる(図4.4.6)。各像は、BEDT-TTFの表面に最も近いS原子に対応した位置に一致している。さらにc 2とd 2は、絶縁層の存在により生じた分子CとDの副次的な像であると考えられる。

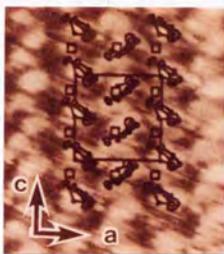


図4.4.6 分子配列とSTM像の対応図

図4.4.7は、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 nm x 50 nmのトポグラフィー像である。走査時間は約7分であり、非常に安定しており大きな

熱ドリフトは観察されていない。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。広範囲像であるにもかかわらず、個々のBEDT-TTF分子が分解でき全く欠陥構造が見られない。

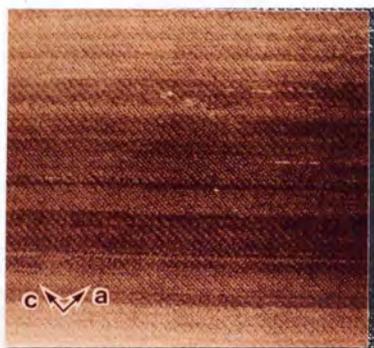


図4.4.7

高分解広範囲像 (50 nm x 50 nm)

このような非常に安定な表面構造は β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の場合と対照的である。 β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ においては、4.2項で述べたように多くのBEDT-TTF分子が欠損した表面構造が図4.2.10よりも狭い走査範囲で観察されている。これを解釈するために、これら2つの間の結晶構造の違いについて考えてみる。

図4.4.8に示すように、いずれも伝導層と絶縁層が交互に積み重なった構造をしているが、大きな違いはその絶縁層の構造である。 β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の場合はI $_3$ が[011]方向に1次元的にネットワークを組み、それに対して(BEDT-TTF) $_2$ (NH $_4$)Hg(SCN) $_4$ ではアニオン分子が3次元的な構造をしておりその厚さは約0.7nmと非常に大きなものとなっている。一般にBEDT-TTF分子はこの絶縁層によりフレーム化されて固定されていると考えられ、最表面は絶縁層と考えられるので、(BEDT-TTF) $_2$ (NH $_4$)Hg(SCN) $_4$ の方がより堅固に固定されていると考えられる。またI $_3$ は蒸気圧が高く表面では不安定であるとも考えられる。結晶構造が多形であり構造が不安定であるのもこのアニオン構造の不安定さと関連しているものと思われる。

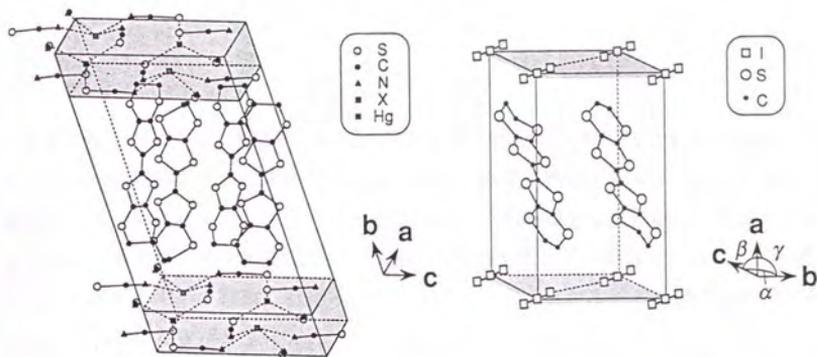


図4.4.8 β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ と(BEDT-TTF) $_2$ (NH $_4$)Hg(SCN) $_4$ の絶縁層の構造の比較

§ 4. 4. 5 結論

(BEDT-TTF) $_2$ (NH $_4$)Hg(SCN) $_4$ 表面をSTMにより観察した。得られたSTM像は周期的構造をもち、バルクのBEDT-TTF分子配列に対応した。最上面の絶縁層により影響を受けたと思われる構造も観察された。広範囲の像では、非常に安定で欠陥のない構造が確認され、 β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のSTM像との比較により絶縁層の安定した構造を反映したものであることがわかった。

§ 4. 5 薄膜への応用

§ 4. 5. 1 はじめに

前章で示したように、BEDT-TTF系単結晶の物性はその分子配列に大きく依存しており、これらの配列を自由に制御することは新しい物質、物性を発見するうえで非常に興味深い。これを実現するには、分子的なスケールで配列構造を直接観察し評価する必要がある。本章では、真空蒸着法によりBEDT-TTF系有機物質の薄膜を形成し、その表面構造をSTMを用いて観察した結果について述べ、STMが本系の薄膜構造評価に非常に有力であることを示す。

§ 4. 5. 2 実験方法

薄膜化する試料として、ヨウソ錯体を選んだ。これまでにBEDT-TTF系錯体で薄膜化に成功した報告例があるのはこの系のみであり [4.21-4.23]，それはこの物質の結晶構造がきわめて単純であるためだと考えられる。

蒸着するヨウソ錯体は、BEDT-TTF結晶にヨウソを直接反応させる気相ドーブ法により作製した。これを一定温度に保たれたガラス基板の上に、 1×10^{-3} Paの真空槽内においてヨウソ錯体の昇華点である約200度に蒸着源を加熱し真空蒸着した。これ以上の温度に蒸着源を加熱するとBEDT-TTF分子の分解が起こるため注意深く行う必要がある。また蒸着源と基板との距離は4 cm程度である。こうして得られた薄膜の膜厚は約500 nmであり、蒸着速度は100 nm/分である。

STM測定は、真空中から試料を取り出し、大気中で、常温で行った。探針はPt-Irを用いた。

§ 4. 5. 3 実験結果および考察

はじめに、ヨウソ錯体薄膜の構造の基板温度依存性を図4.5.1に示す。図では基板温度70度および80度で作製された試料に対して得られたX線回折結果を示してある [4.21]。図から分かるように基板温度が70度では α 相の錯体が薄膜化として結晶化される。一方、基板温度が80度では β 相が生成される。さらに α 相については、アニールすることにより超伝導となる α t相（構造は β 相とほぼ同じ）が得られ、同様なことは単結晶につい

でも報告されている [4.24] . また, この結果から, 薄膜が錯体結晶の層構造 (a b 面) が基板に平行になるように成長していることも明らかになっている.

今回, STM測定を行ったのは, 基板温度70度で蒸着した試料 (以下Aと示す) およびそれをアニールした試料 (以下B) についてである.

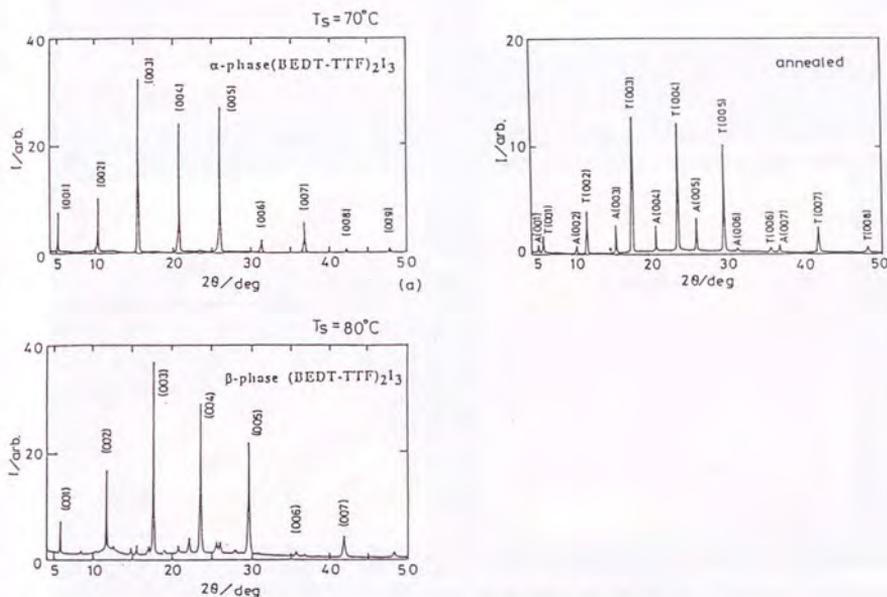


図4.5.1 ヨウソ錯体薄膜構造の基板温度依存性

まず, 薄膜が全体的にどのように成長しているかを見るために, それぞれの試料について広範囲ピエゾユニット (最大 $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ の走査が可能) を用いて, 比較的広範囲を走査してみた. 図4.5.2にA試料について, 図4.5.3にB試料について, いくつかの走査範囲で得られたSTM像を示す. STM測定条件としては, 試料表面の伝導性が結晶の場合に比べてあまりよくないため, トンネル電流は0.5nA程度と結晶の時より小さな電流でプローブしている. また, 広範囲測定のため試料と探針との接触を避けるため, 測定モードとしてはトンネル電流が一定となるようにフィードバックをかけた電流一定モードで測定した. 図4.5.2上部の2つの写真では, 試料表面が平坦でないため, それぞれの写真の下部は探針の試料に対して垂直方向の動きを制御するピエゾに対する制御電圧が飽和し, 正常な測定が行われていない.

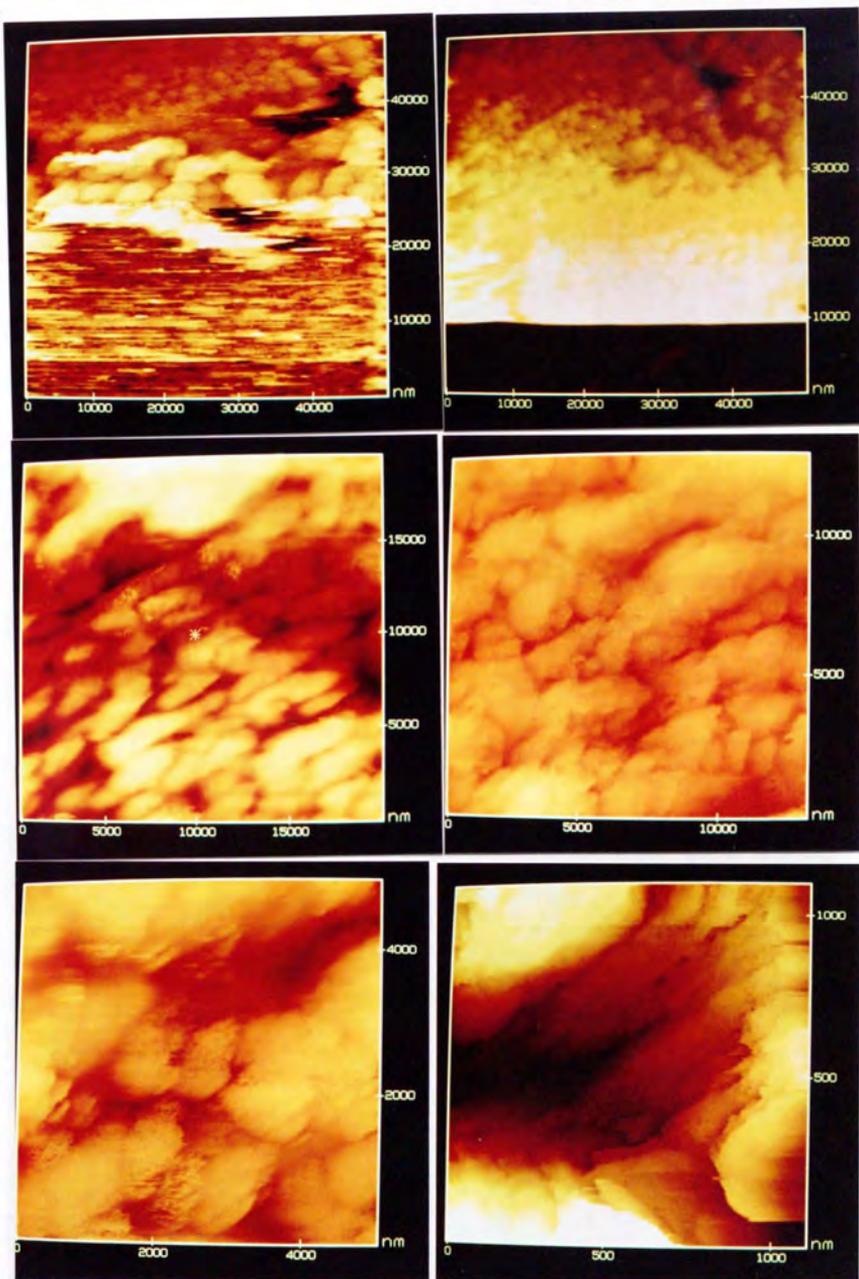


図4.5.2 試料Aで得られたSTM像

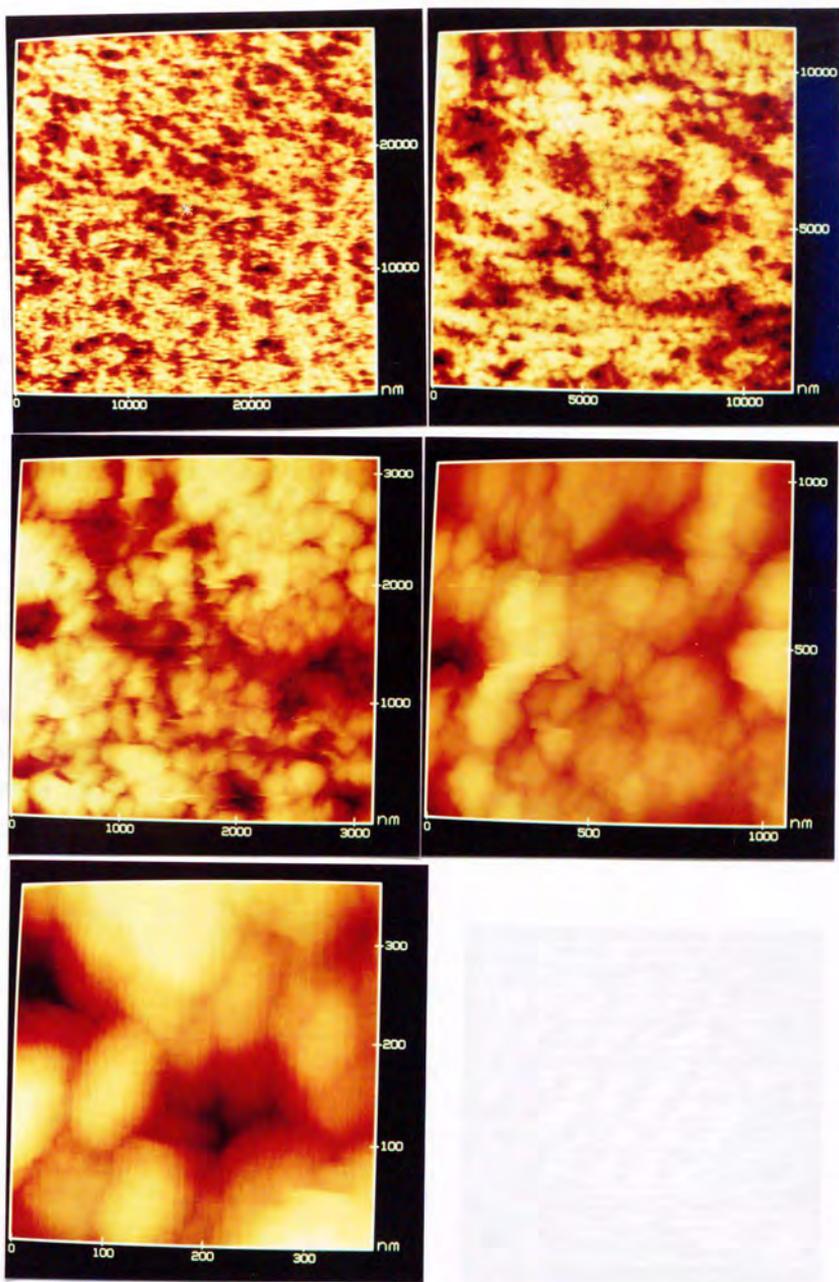


図4.5.3 試料Bで得られたSTM像

さて図4.5.2を見ると薄膜が島状に成長している様子が分かる。右下の写真では層状に膜が成長している様子が観察される。一方、図4.5.3のアニール後の試料では上部の広範囲像では表面がアニール前に比べて荒れているように見える。しかし、範囲を狭くしていくとやはり島状に成長している様子が分かる。島の大きさはアニール前後で小さくなっている。一見、逆のように思えるが、これはアニールによって表面近傍のヨウソが昇華してしまうためだと考えられる。さらに図4.5.3の上部の写真でアニール前に比べて荒れた表面が観察されたのも、このためだと考えられる。一方、膜としての質は島の大きさと方向があまり揃っていないため良質とはいえず、今後、分子デバイスなどの材料として用いるためにはさらに蒸着条件等を探求する必要がある。

試料Aについて、走査範囲を小さくして測定したSTM像を図4.5.4に示す。測定条件は、トンネル電圧10.1mV、平均のトンネル電流が3.9nAでの電流可変モードであり、(a)は走査範囲8.3nm x 8.3nm、(b)は5.6nm x 5.6nmである。画面右上から左下にそって両者とも列構造が観察される。上でのべたX線回折の報告例では試料Aは α 相のヨウソ錯体が薄膜化している。そこで、図4.5.5に α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 結晶構造を示す。BEDT-TTF分子の配列様式は4.4章、4.5章で対象とした(BEDT-TTF) $_2$ XHg(SCN) $_4$ (X=K,Hg)と同様であり、a軸方向にコラムになっている。 β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 単結晶で得られたSTM像(図4.2.6)から、コラム方向であるa軸方向に列構造としてSTM像が得られることが期待される。従って、図4.5.4で観察される画面斜めに走る列方向は、表面はa b面であるというX線の解析結果を考え合わせると、a軸方向であると思われる。

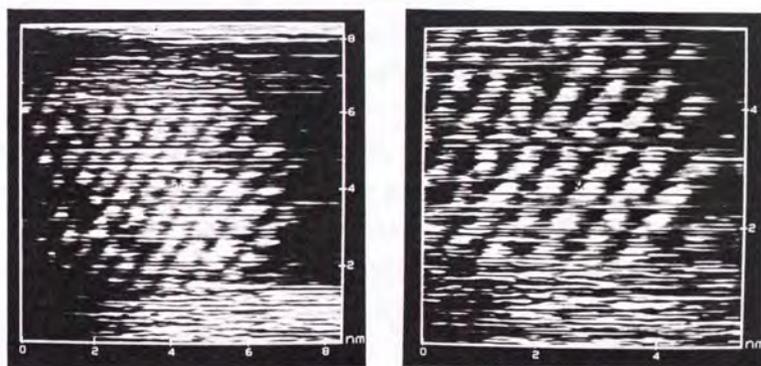


図4.5.4 (a) 走査範囲 8.3 nm x 8.3 nm

(b) 走査範囲 5.6 nm x 5.6 nm

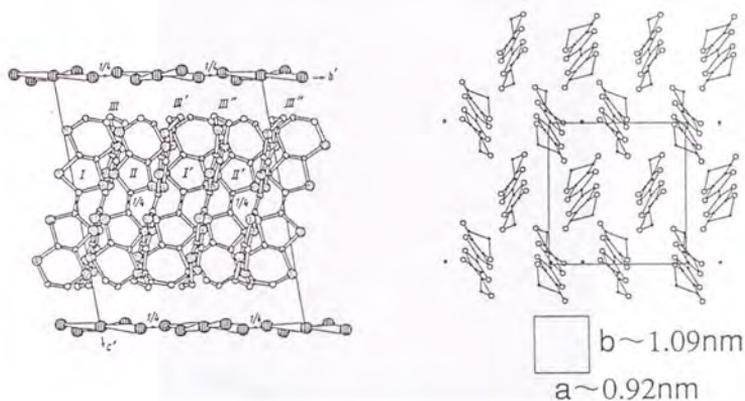


図4.5.5 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 結晶構造

図4.5.4をよく見ると、STM像に見られる列は異なる2列からなっていることが観察される。また、それぞれの列は、異なる2つの明るい部分から構成されていることも観察される。その結果得られる単位格子の大きさはa軸方向に0.93nmであり、b軸方向に1.1nmである。この値は、単結晶のa b面の単位格子の大きさの値(0.92 nm x 1.09 nm)に非常に一致しており、また、明るい部分の配列方法もa b面のBEDT-TTF分子の配列に対応できることより、観察された表面がa b面であることが確認され、逆にX線回折の結果を裏付けるものである。図4.5.4(b)において、BEDT-TTF分子が欠けたと思われる欠陥構造が観察されている。これは4.2章における β -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 単結晶でも観察されており、ヨウソ錯体表面はアニオン構造が単純で昇華し易いため不安定であるという前章の結果を指示するものである。

図4.5.6は、試料Aに対して、別の領域について観察されたSTM像である。トンネル電圧は57.7 mV、平均の電流は1.4 nAで、可変電流モードで測定した。図4.5.7に示すように、図4.5.4と比べて周期的な分子配列がはっきりと分解され、図4.5.5のa b面の配列方式と同様であることがわかる。観察された周期は2.1nm x 1.4 nm (a x b)である。結晶の格子の大きさと比べるとa軸方向でほぼ2倍の値をとっている。これは、多少大きな感もあるが測定中の熱ドリフトの影響か、あるいは蒸着という平衡条件から離れた作製法のため実際に格子が歪んでいる可能性が一つには考えられる。また、次に示すように実際の電子系を反映している可能性も否定できない。

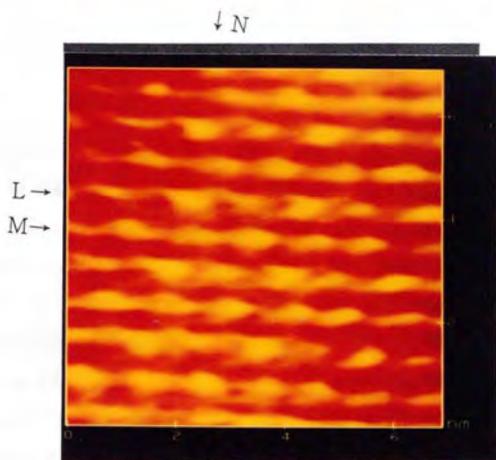


図4.5.6 試料AのSTM像 ($V = 57.7$ mV, $I_{av} = 1.4$ nA)

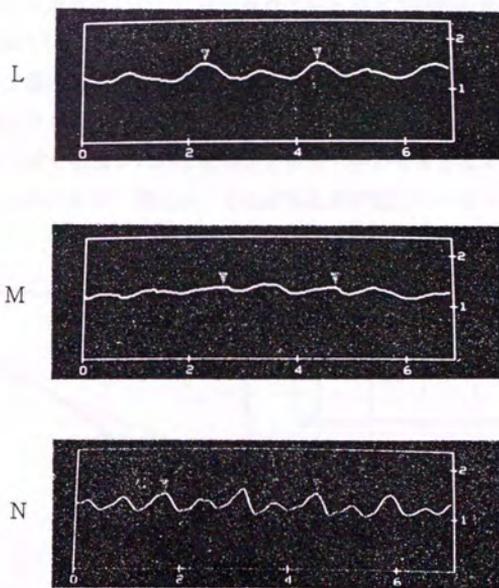


図4.5.7 図4.5.6中に示される断面のプロファイル

図4.5.8は、やはり試料Aについて観察されたSTM像である。観察された列構造の周期は1.85nmであり、結晶周期の約2倍となっている。この像の解釈の1つとしては、図4.1.4で示したような層に垂直な積層構造を観察したと考えることができる。 α 相結晶の層間距離は1.7nmであり観察された周期にほぼ等しい。もう一つの解釈としては、実際に電子状態が結晶格子の2倍になっていると考えることである。

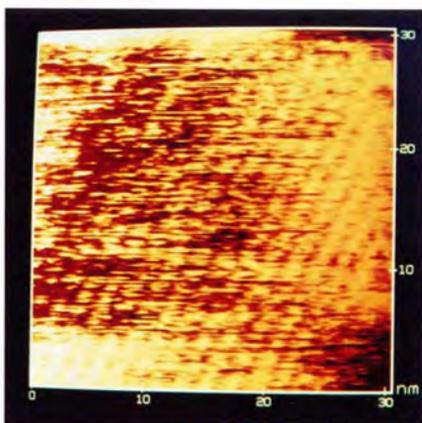


図4.5.8 試料AのSTM像
($V = 24.7$ mV, $I_{av} = 0.98$ nA)

図4.5.9に、ヨウソ系薄膜について報告されている電気伝導性の温度依存性 [4.22] , 図4.5.10に単結晶について報告されている温度依存性 [4.25] を示す。単結晶では135K付近で電気伝導が極端に小さくなる絶縁体転移が認められる。これに対して α 相の薄膜ではより高い温度の160K辺りから緩やかに伝導度が小さくなり絶縁体に移行する。この事実を今回STMで観測された2倍構造と照らし合わせるとSTMの測定条件つまり常温において、試料のある一部において絶縁体転移が起りかけていると考えることも可能である。

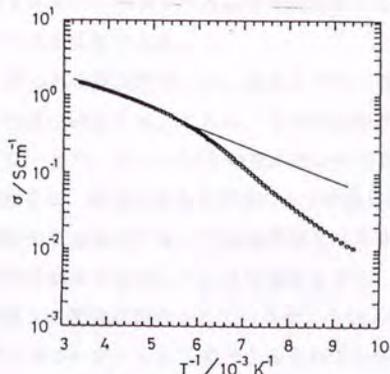


図4.5.9 薄膜の電気伝導

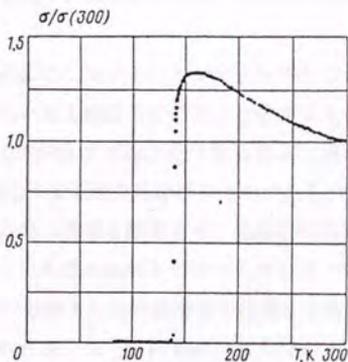


図4.5.10 単結晶の電気伝導

次にアニール後の試料についても高倍率の測定を行った。図4.5.3の低倍率のSTM像から予想されるように安定した分子構造は観察されなかった。非常に不安定ながら観察された表面構造を図4.5.11に示してある。列の間隔は2.1nmであり、もし測定している面がab面であると仮定すると上で述べたアニール前の試料と同じように結晶とは異なる周期になっている。このような構造は、本物質がやはり結晶とは異なる電気伝導などの物性を示すことに大きくかかわっている可能性が大きい。

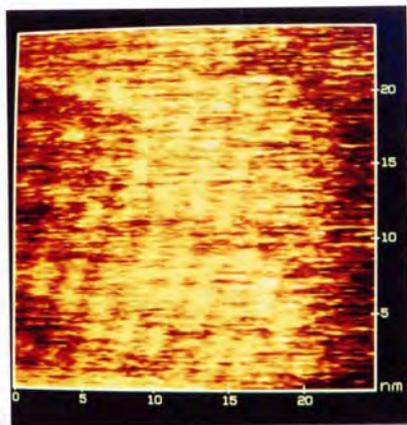


図4.5.11 試料Bで得られたSTM像
($V = 17.4$ mV, $I_{av} = 0.98$ nA)

§4.5.4 結論

BEDT-TTFのヨウソ錯体の薄膜化を真空蒸着法により行い、表面構造をSTMを用いて常温、空気中で観察した。試料A（アニール前）および試料B（アニール後）とも、島成長している様子が観察された。また、アニールの前後で島の大きさは小さくなっており、表面近傍のヨウソがアニールにより昇華され表面が荒れたと考えられる。膜質としては島が不均質であり、応用的な面から考えると良質な膜を生成するための蒸着条件をつめる必要がある。

得られた高倍率像から、試料Aでは α 相が結晶化していることが分子レベルできわめて明瞭に確認され、これは、すでに報告されているX線回折の結果と一致するものであった。また、このレベルの像においてはBEDT-TTF分子が抜けたと思われる欠陥構造も観察され、結晶の場合と同様にヨウソ錯体の構造不安定性を裏付けるものである。また、試料の別の場所において結晶構造とは異なる周期の構造も観察され、本試料に特徴的な絶縁体転移と関連している可能性もある。アニール後の試料についてもやはりバルクとは異なる物性が報告されているが、今回 α_1 相で観察された結晶構造とは異なる構造が、ディスオーダーとして寄与するものだと考えられる。以上の結果は、STMが本系の薄膜の表面の電子状態の観察に非常に有力であることを示すものでもある。

第5章 総 括

走査型トンネル顕微鏡 (STM) により前章で示した4種類のBEDT-TTF系錯体表面について観察を行い、以下に示すような結果を得た。

1. 伝導層に平行な面での結果は、いずれも結晶内のBEDT-TTF分子の配列に対応した像が得られた。また分子軌道計算との比較の結果、これらの像は、BEDT-TTF分子の表面に最も近いS原子のHOMO軌道を反映していることが明らかにされた。また、本試料に対して光電子分光を行なった結果、分子軌道計算の結果に対応するバンド構造が観察された。
2. κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂結晶の伝導層に垂直な面についての観察結果では、BEDT-TTF錯塩がこれまでXPSやホール効果測定で予想されていた通りBEDT-TTFからなる伝導層とアニオン分子からなる絶縁層が交互に積み重なった構造をしていることが直接的に観察された。また伝導層の電流分布よりBEDT-TTF分子内での電子分布に対する原子レベルでの情報が得られ、分子軌道計算の結果とも一致した。
3. 絶縁層の厚い(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄及び(BEDT-TTF)₂(NH₄)Hg(SCN)₄に対する測定の結果、両方とも絶縁層中のアニオン分子の存在を考慮しなければならない像が観察された。これにより最上面は絶縁層であることが確認され、トンネルがこの層を介して行われていることが分かった。
4. β -(BEDT-TTF)₂I₃の像において、BEDT-TTF分子が再配列していると思われる構造を観察した。また、BEDT-TTF分子が抜けていると思われる欠陥構造が頻繁に見られた。一方、(BEDT-TTF)₂(NH₄)Hg(SCN)₄においては、広範囲にわたって非常に安定なバルクに対応する分子像が得られた。これらの表面構造の違いは最上面に存在する絶縁層の構造の安定性を反映したものであり、結晶構造の安定性にも関係するものと考えられる。

以上の結果は、少なくとも同種の有機伝導体にたいして分子軌道計算が有効であり、STMにより原子レベルでの電子状態に関するが得られる可能性があることを示すもの

である。また、4で述べたように結晶構造の安定性と絶縁層の構造には強い相関がある。

STM像の電圧依存性などを調べるために、空气中においてトンネル分光 (STS) を行なったが、空气中での測定で不安定であり、再現性のある結果を得ることはできなかった。

次に、これらの実験結果をふまえて、ヨウソ体の蒸着膜の作製を行ない、その薄膜表面の観察を試みた。STMにより広範囲を観察した結果、島構造が比較的不均一に分布しており、アニール前後で島の大きさが変化することがわかった。また、倍率をあげると周期的な構造が見られ、上で述べた単結晶でのSTM測定の結果を積極的に利用して分子構造と比較した結果、 α 型の錯体が層方向と基板が平行になるように結晶化していることが判明した。この結果はマクロ的にはX線回折や電子顕微鏡などの結果からある程度予測されていたとはいえ、このような微視的な構造が観察されたことや、2倍構造が観察されたことなどは、今後、薄膜の物性探求や膜質の改善などの目的において、STMがその構造や電子状態の評価に対して非常に有力であることを示すものである。

今後の課題としては、真空中においてスペクトロスコーピー (STS) 実験をおこない原子レベルの電子構造の情報を得ること、及び低温でのSTM/STSの実験を行い、常温と比較することにより、有機伝導のメカニズムをさらに探求していくことが挙げられる。また、有機超伝導体をより実用性の高いものにするために、今回薄膜化を試みたが蒸着条件や基板の種類などを変化させるなどして、良質の膜を作製するための条件を探求することが必要である。

謝 辞

本研究をまとめるにあたり格別の御指導を賜った東京大学工学部物理工学科河津 璋助教授に厚く御礼申し上げます。

また、同大学工学部物理工学科伊藤良一教授、国府田隆夫教授、宮野健次郎教授、同大学理学部物理学科塚田 捷教授並びに同大学生産技術研究所岡野達雄教授には本論文の審査に特別御参加賜り、貴重な御教示を受けました。心より感謝いたします。

筑波大学物質工学系重川秀実講師には本実験を遂行するにあたり御親切な御指導と御討論をいただきました。東京大学生産技術研究所岡野達雄教授、高エネルギー研究所斉藤芳男助教授には、実験装置に関して御協力、御支援をいただきました。青野プロジェクト根城 均氏には、分子軌道計算に関して御協力していただきました。国際超電動センター森 初果博士、日本カーリット大島雅史氏、京都大学理学部化学科矢持秀起助手、斉藤軍治教授には貴重な試料を提供していただきました。分子科学研究所森 健彦博士、電子技術総合研究所板東 寛博士には実験データを解釈するにあたり御討論いただきました。出光興産中央研究所川端和重博士には薄膜作製に関して助言を頂きました。これらの方々に心から感謝いたします。

終わりに、本研究を遂行するに当たり、種々御討論並びに御協力いただいた東京大学工学部物理工学科河津研究室の諸氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- [1.1] 井口洋夫, 日本結晶学会誌 30, 9 (1988).
- [1.2] D. Jerome and H. J. Schulz, *Adv. Phys.* 31, 299 (1982).
- [1.3] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, S. Sato, A. Kawamoto, J. Tanaka, T. Mori, Y. Maruyama and H. Inokuchi, *Chem. Lett.* 1988, 463 (1988).
- [1.4] A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, D. L. Stupka, D. Jung, M. -H. Whangbo, *Inorg. Chem.* 29, 2555 (1990).
- [1.5] Anil Khurana, *Physics Today*, 17 (1990).
- [1.6] *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors* (Springer-Verlag, eds. G. Saito and S. Kagoshima, 1990).
- [1.7] 山地邦彦, 数理科学 298, 44 (1988).
- [1.8] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* 40, 178 (1982).
- [1.9] 梶村皓二他, トンネル現象の物理と応用 (培風館, 武内義尚 編, 1987), p.217.
- [1.10] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 12, 930 (1986).
- [1.11] 吉村雅満, 重川秀実, 河津 璋, 真空 33, 28 (1990).
- [1.12] *Proceedings of the fourth International Conference on Scanning Tunneling Microscopy / Spectroscopy*, edited by T. Ichinokawa, *J. Vac. Sci. & Technol.* A8, 1990.
- [1.13] P. H. Lippel, R. J. Wilson, M. D. Miller, Ch. Woll and S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 62, 171 (1989).
- [1.14] H. Ohtani, et al., *Phys. Rev. Lett.* 60, 2398 (1988).
- [1.15] Tycho Sleator and Robert Tycko, *Phys. Rev. Lett.* 60, 1418 (1988).
- [1.16] Sang-il Park, J. Nogami and C. F. Quate, *Phys. Rev.* B36, 2863 (1987).
- [1.17] T. J. Emge, et al., *Phys. Rev.* B30, 6780 (1984).
- [1.18] H. Mori, S. Tanaka, M. Oshima, G. Saito, T. Mori, Y. Maruyama and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, 2183 (1990).
- [2.1] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 31, 805 (1985).
- [2.2] S. Park and C. F. Quate, *Rev. Sci. Instrum.* 58, 2010 (1987).
- [2.3] Y. Kuk and P. Silvermann, *Appl. Phys. Lett.* 48, 1597 (1986).

- [3.1] Akiko Kobayashi, Reizo Kato, Hayao Kobayashi, Shinji Moriyama, Yutaka Nishio, Koji Kajita and Wataru Sasaki, *Chem. Lett.* 1987, 459 (1987).
- [3.2] T. Mishima, H. Kusuhara, Y. Ueba, K. Tada and G. Saito, 56th Annual Meeting of Japan Applied Physics, April, 1989.
- [3.3] K. Kawabata, K. Tanaka and M. Mizutani, *Solid State Commun.* 74, 83 (1990).
- [3.4] K. Kawabata, K. Tanaka and M. Mizutani, *Synthetic Metals* 39, 191 (1991).
- [3.5] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, T. Sugano, M. Kinoshita, T. Inabe, T. Mori, Y. Maruyama and H. Inokuchi, *Chem. Lett.* 1988, 1057 (1988).
- [3.6] H. Kobayashi, R. Kato, T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, T. Enoki and H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 107, 33 (1984).
- [3.7] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57, 627 (1984).
- [3.8] T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, H. Kobayashi, G. Saito and H. Inokuchi, *Chem. Lett.* 1984, 957 (1984).
- [3.9] 鹿兒島誠一, *日本物理学会誌* 45, 249 (1990).
- [4.1] 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).
- [4.2] K. Oshima, T. Mori, H. Inokuchi, H. Urayama, H. Yamochi and G. Saito, *Phys. Rev.* B37, 938 (1988).
- [4.3] A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita and w. Sasaki, *ibid.*, 459 (1987).
- [4.4] D. Schweitzer, K. Polychroniadis, K. Klutz, H. J. Keller, I. Hennig, I. Heinen, U. Haeberlen, E. Gogu and S. Gartner, *Synth. Met.* 27, 465 (1988).
- [4.5] 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, 齐藤軍治, *表面科学* 11(6), 353 (1990).
- [4.6] M. Yoshimura, H. Shigekawa, H. Nejoh, G. Saito and A. Kawazu, *Phys. Rev.* B43, 13590 (1991).
- [4.7] M. Yoshimura, N. Ara, M. Kageshima, R. Shioda, A. Kawazu, H. Shigekawa, H. Mori, M. Oshima, H. Yamochi and G. Saito, *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors* (Springer-Verlag, eds. G. Saito and S. Kagoshima), 280-283 (1990).

- [4.8] M. Yoshimura, K. Fujita, N. Ara, M. Kageshima, R. Shioda, A. Kawazu, H. Shigekawa and S. Hyodo, *J. Vac. Sci. & Technol.* A8, 488 (1990).
- [4.9] Akira KAWAZU, Norihiko ARA and Masamichi YOSHIMURA, *The Structure of Surfaces III* (Springer-Verlag, Berlin, eds. by M.A. van Hove and K. Takayanagi), in print.
- [4.10] V. F. Kaminskii, T. G. Prokhorova, R. P. Shibaeva and E. B. Yagubskii, *Pis'ma Eksp. Teor. Fiz.* 39, 15 (1984).
- [4.11] E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Karatsovnik, A. V. Zvarykina and L. I. Buravov, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. fiz.* 39, 12 (1984).
- [4.12] V. N. Laukhin, E. E. Kostyuchenko, Yu. V. Sushko, I. F. Shchegolev and E. B. Yagubskii, *ibid* 41, 68 (1985).
- [4.13] K. Murata, M. Tokumoto, H. Anzai, H. Bando, G. Saito, K. Kajimura and T. Ishiguro, *Solid State Commun.* 54, 1236 (1985).
- [4.14] S. Kagoshima, et al., *Solid State Commun.* 71, 843 (1989).
- [4.15] G. Saito, et al., *Synth. Met.* 27, A331 (1988).
- [4.16] K. Murata, et al., *Synth. Met.* 19, 151 (1989).
- [4.17] Masamichi YOSHIMURA, Hidemi SHIGEKAWA, Hideki YAMOCHI, Gunzi SAITO Yoshio SAITO and Akira KAWAZU, *Phys. Rev.* B44, 1970 (1991).
- [4.18] M. Oshima, H. Mori, G. Saito and K. Oshima, *Chem. Lett.* 1989, 1159 (1989).
- [4.19] Masamichi YOSHIMURA, Norihiko ARA, Masami KAGESHIMA, Ryu SHIOTA, Akira KAWAZU, Hidemi SHIGEKAWA, Yoshio SAITO, Masashi OSHIMA, Hatsumi MORI, Hideki YAMOCHI and Gunzi SAITO, *Surface Science* 242, 18 (1991).
- [4.20] Akira KAWAZU, Masamichi YOSHIMURA, Hidemi SHIGEKAWA, Hatsumi MORI and Gunzi SAITO, *J. Vac. Sci. & Technol.* B9, 1006 (1991).
- [4.21] K. Kawabata, K. Tanaka and M. Mizutani, *Solid State Commun.* 74, 83 (1990).
- [4.22] K. Kawabata, K. Tanaka and M. Mizutani, *Synthetic Metals*, to be published.
- [4.23] K. Kawabata, K. Tanaka and M. Mizutani, *Synthetic Metals* 39, 191 (1991).
- [4.24] K. Bender, K. Dietz, H. Endres, H. W. Helbert, I. Henning, H. J. Keller, H. W. Schafer and D. Schweizer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 107, 45 (1984).
- [4.25] E. B. Yagubskii and R. P. Shibaeva, *J. Mol. Electronics* 5, 25 (1989).

研 究 業 績

本研究に関する発表論文

- (1) Akira KAWAZU, Norihiko ARA and Masamichi YOSHIMURA
"Scanning Tunneling Microscopy of Organic Conductors "
in *The Structure of Surfaces III* edited by S. Y. Tong, M.A.van Hove, K.Takayanagi, and
X. D. Xie (Springer-Verlag, Berlin) p214-226.
- (2) 吉村雅満、重川秀実、斉藤芳男、河津 璋
"BEDT-TTF系有機伝導体の構造安定性"
表面科学12(8) (1991) 516-519.
- (3) Masamichi Yoshimura, Hidemi Shigekawa, Hideki Yamochi, Gunzi Saito Yoshio Saito and
Akira Kawazu
"Surface structure of the organic superconductor β -(BEDT-TTF)₂I₃ observed by scanning
tunneling microscopy [where BEDT-TTF is bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene]
Phys. Rev. B44 (1991) 1970 -1972.
- (4) Masamichi Yoshimura, Hidemi Shigekawa, Hitoshi Nejoh, Gunzi Saito and Akira Kawazu
"Electronic structure of the organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ [where
BEDT-TTF is bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene] studied by scanning tunneling
microscopy"
Phys. Rev. B43 (1991) 13590-13593.
- (5) Masamichi YOSHIMURA, Norihiko ARA, Masami KAGESHIMA, Ryu SHIOTA, Akira
KAWAZU, Hidemi SHIGEKAWA, Yoshio SAITO, Masashi OSHIMA, Hatsumi MORI,
Hideki YAMOUCHI and Gunzi SAITO
"The Surface Structure of (BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ Observed by Scanning Tunneling
Microscopy "
Surface Science 242 (1991) 18-22.

- (6) Akira Kawazu, Masamichi Yoshimura, Hidemi Shigekawa, Hatsumi Mori and Gunzi Saito
"Imaging of an Organic Superconductor (BEDT-TTF)₂(NH₄)Hg(SCN)₄ [BEDT-TTF :
bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene] Surface Structure by Scanning Tunneling Microscopy "
J. Vac. Sci. & Technol. B9 (1991) 1006-1008.
- (7) M. Yoshimura, K. Fujita, N. Ara, M. Kageshima, R. Shioda, A. Kawazu, H. Shigekawa
and S. Hyodo
"Observation of (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ by Scanning Tunneling Microscopy"
J. Vac. Sci. & Technol. A8 (1990) 488-489.
- (8) M. Yoshimura, N. Ara, M. Kageshima, R. Shioda, A. Kawazu, H. Shigekawa, H. Mori,
M. Oshima, H. Yamochi and G. Saito
"STM Study of (BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ Surface"
in *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors* edited by G. Saito and
S. Kagoshima (Springer-Verlag, Berlin, 1990) p280-283.
- (9) 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
"STMによる有機超伝導体κ-(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂表面の研究"
表面科学11(6) (1990) 353-356.

本研究以外の発表論文

- (1) K. Nishikata, K. Murakami, M. Yoshimura and A. Kawazu
"Structural Studies of Al / Si (111) Surfaces by LEED"
Surf. Sci., to be published.
- (2) Masamichi YOSHIMURA, Tomoko AKIYAMA, Hidemi SHIGEKAWA, Yoshio
NAKAMURA, Takao TSUNO and Shin-ichi HYODO
"Intermittent Automodulation Observed in Fe-3% Si Reeds"
Jpn. J. Appl. Phys.30(10) (1991) 2560-2561.
- (3) Masamichi YOSHIMURA, Tomoko AKIYAMA, Hidemi SHIGEKAWA, Yoshio
NAKAMURA, Takao TSUNO and Shin-ichi HYODO
"Resonance Curves Obtained in the Vibration of Fe-3% Si Reeds"
Jpn. J. Appl. Phys.30(7) (1991) 1432-1433.
- (4) H. Shigekawa, T. Morozumi, M. Komiyama, M. Yoshimura and A. Kawazu
"Scanning Tunneling Microscopy on Cyclodextrin Inclusion Complexes"
J. Vac. Sci. & Technol.B9 (1991) 1189-1192.
- (5) 吉村雅満、河津 璋、重川秀実
"STM/STSを用いた半導体表面の研究"
表面科学10(9) (1990) 579-587.
- (6) 吉村雅満、荒 則彦、影島賢巳、塩田 隆、重川秀実、大井川治宏、南日康夫、
斉藤芳男、河津 璋
"硫化アンモニウム処理を施したGaAs(100)表面のSTM観察"
表面科学11(8) (1990) 495-499.
- (7) 吉村雅満
"パリスティック電子顕微鏡"
表面科学11(6) (1990) 380.

(8) Masamichi Yoshimura, Ken Fujita, Masami Kageshima, Hidemi Shigekawa and Akira Kawazu

"Structural Studies of Solid Surface by UHV-STM"

Record of alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium (1989) 35-41.

(9) 吉村雅満、河津 璋

"走査型トンネル顕微鏡による固体表面の観察"

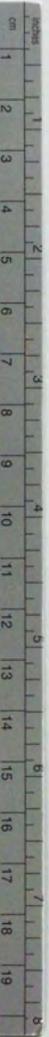
混晶エレクトロニクス第8回研究会論文集 (1987) 40-44.

(10) Masamichi Yoshimura, Ryu Shioda, Ken Fujita, Hidemi Shigekawa, Akira Kawazu and Shin-ichi Hyodo

"Structural Studies of Solid Surface by a UHV-STM"

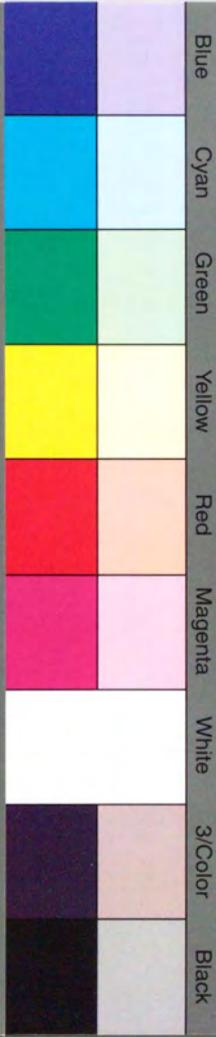
7th Record of alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium (1987) 81-88.





Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM, Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM, Kodak

