

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24654095

研究課題名(和文)多重極限STMの開発と有機導体の電子相の研究

研究課題名(英文)Development of scanning tunneling microscope under multiple extreme conditions and study of electronic phases in organic conductors

研究代表者

市村 晃一(Ichimura, Koichi)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50261277

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文): 低温・高圧下で動作する走査トンネル顕微鏡(STM)を開発した。これとあわせ強相関電子系のひとつである有機導体をSTM観察し、その電子状態について調べ、電子-電子相互作用のうちの長距離クーロン力の果たす役割について議論した。

低温で電荷秩序状態を取りやすい α 型のドナー配列を持つ3つの有機導体をSTM観察を行い、その共通の性質として、基底状態によらず高温で電荷不均化が生じるという新しい知見を得た。また、ストライプ構造をとる電荷不均化パターンはバンド構造の異方性により変化することを見出した。本研究で得られた知見は、強相関電子系の特徴のひとつである電荷秩序の発現機構の解明に寄与する。

研究成果の概要(英文): A scanning tunneling microscope (STM) under high pressure and low temperature was developed. The electronic state of organic conductors, which are materials with the highly correlated electron system, were studied by STM. The role of the long range Coulomb interaction was discussed.

STM measurements were performed on three organic conductors with the α -type donor arrangement, in which the system tends to undergo the charge ordering state. The charge disproportionation with a stripe structure was found at high temperature in three salts irrespective of its ground states. Moreover, the stripe pattern varied depending on the anisotropy of the electronic band structure. The results suggest that a dimerization has an important role in forming the charge ordering as well as the long range Coulomb interaction. The finding obtained by the present study contributes to elucidate the origin of the charge ordering state, which characterizes highly correlated electron systems.

研究分野：電子物性物理学

キーワード：走査トンネル顕微鏡 高圧 有機導体 電荷秩序 強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

本研究は以下の3つの背景のもとに企画された。

- (1) 電子物性研究における圧力の重要性
環境により制御できるパラメータとして、温度、磁場とともに圧力は電子物性研究において重要な役割を果たす。
- (2) 走査トンネル顕微鏡の有用性
走査トンネル顕微鏡(STM)は原子分解能で試料表面の空間構造を観察できる。さらに、走査トンネル分光(STS)が行えるため、極めて高い空間分解能で構造と電子状態が同時に調べられる。電子物性研究には有用であるが、圧力下での STM はまだ報告されていない。
- (3) 多彩な基底状態を示す有機導体
有機導体は、超伝導、電荷密度波、スピン密度波、電荷秩序など多彩な基底状態を示す。これらの基底状態は有効的な圧力という観点で整理されている。

上記の3事項を背景として、微視的測定装置のSTMと圧力を結びつけた高圧STM製作の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下の2点である。

- (1) 多重極限(高圧・低温)走査トンネル顕微鏡の開発
- (2) 微視的実空間電子状態観察による、有機導体の多様な基底状態の解明

3. 研究の方法

高圧下で動作するSTMの装置開発を行った。また、常圧における測定では既存のSTM装置を用いトンネル電流像を得て微視的な電子密度分布を実空間観測した。

有機導体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ (ドナー分子BEDT-TTF: bisethylenedithio-tetrathiafulvalene)を試料として用いた。結晶構造を図1に示す。図1(a)に示すように、この物質はドナー層と1価の陰イオン層がc軸方向に交互に積層した電荷移動錯体である。伝導を担うドナー層内ではBEDT-TTF分子は図1(b)のように配置し、a軸方向に沿ってコラムIとIIを形成している。単位格子内には4つのドナーサイトを有し、コラムIはAとA'、コラムIIはBとCから成る。この物質は常圧下では135 K以下で長距離クーロン相互作用による電荷

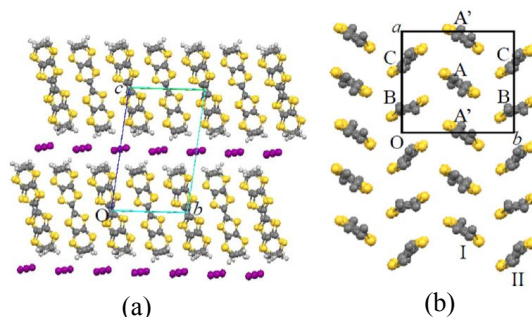


図1. (a) α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の結晶構造。(b) ドナー配列。

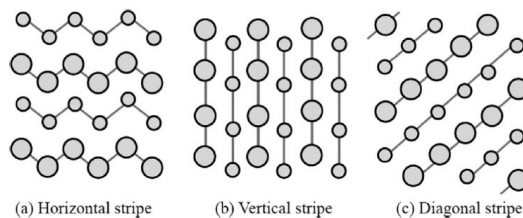


図2. 電荷ストライプ構造のパターン。(a) 横ストライプ。(b) 縦ストライプ。(c) 対角ストライプ。

秩序状態となり、金属から絶縁体へと転移する。電荷秩序状態では各ドナーサイトにおける電荷の偏りが生じ図2(a)に示す電荷の横ストライプ構造を形成する。

使用した α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 単結晶試料は電解法により作成されたものを山本薫氏(岡山理科大理学部)から提供を受けた。

また、同様の結晶構造を持つ α -(BEDT-TTF) $_2$ MHg(SCN) $_4$ (M=K, Rb)に対しても実験を行った。これらの試料は電解法により単結晶を作成後、X線回折による結晶構造解析により同定を行った。さらに、直流4端子法による電気抵抗率およびSQUID磁束計を用いた磁化率それぞれの温度依存性から電子物性を評価した。

4. 研究成果

(1) 高圧STMの開発

本研究で使用する高圧走査トンネル顕微鏡(STM)の装置開発を行った。本装置は、高圧セル(図3)、STM本体、粗動機構、ヘリウムガス圧発生装置(図4)などからなる。まず、高圧セルをヘリウムガス発生装置と接続し、100 MPa (1000 気圧) までの加圧試験を行った。続いてSTM本体を高圧セル内に収納するためのフレームの製作に取りかかった。このフレームの満たすべき条件として、高圧セル内は狭い空間であること、また収納されるSTM本体とのクリアランスも少ないという大きさについての制限がついている。STM本体が固定されるので剛性が最も重要となるが、これに加えて試料やSTM探針の交換が容易に行えるようなハンドリングの良さも要求される。これらの仕様を満たすべく試



図3. STM用高圧セル



図4. ヘリウムガス圧発生装置

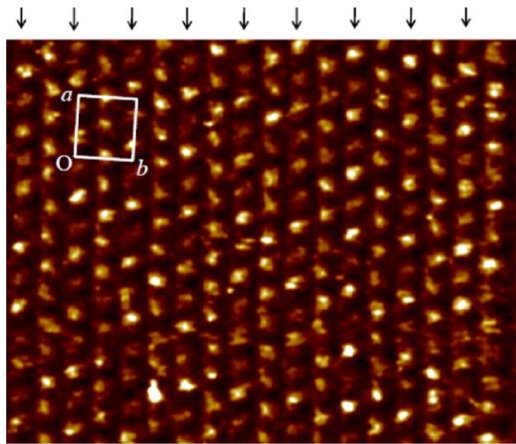


図 5. 296 K で得られた α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の a - b 面におけるトンネル電流像。走査範囲は $9.4 \times 6.2 \text{ nm}^2$ [1]。

作を繰り返し、フレームの完成に至った。このフレームに合う仕様の STM スキャナーを製作後取り付け、STM 本体を構築した。

室温で 100 MPa での動作を確認後、冷却系に組み込んだ。温度コントローラと接続し温度調節機能を整備した。

(2) α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電荷不均化の観測[1]

高圧 STM の装置開発と並行して室温・常圧下における有機導体の STM 観察を行い、その電子状態について調べた。試料として有機導体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ を用いた。この物質は常圧下では 135 K 以下で長距離クーロン相互作用による電荷秩序を形成し、金属から絶縁体へと転移する。この電荷秩序形成の形成メカニズムを微視的な視点から解明すべく、STM による電子状態の観察を行った。296 K において、単結晶 a - b 面において得られた STM 像(トンネル電流像)を図 5 に示す。様々なトンネル条件の試行の結果、バイアス電圧 50 mV、トンネル電流 0.05 nA のもとで鮮明な STM 像を得ることに成功した。一般的に有機導体では表面の問題から高分解能の STM 像を得ることが難しいとされているが、図 3 では BEDT-TTF ドナー分子が明確なスポットとして観測されている。本物質は、図 1 に示すように、単位格子内に A, A', B, C の 4 つのドナーサイトを有する。得られた STM 像では、単なる周期的配列のみならず、各サイトのスポットの形が異なることが見出された。このスポットの形と移動積分との対応から、ドナーサイトを同定することができた。

さらに、 a 軸方向にスポットの明るさがドナーサイトの 2 倍周期で変調していることが見出された。サイト A と B が明るく、A' と C がやや暗く見えている。これを詳細に解析するため、図 6 に示すように a 軸方向に沿ってプロファイルをとった。コラム I とコラム II に沿ったそれぞれでドナーサイトの 2 倍周期で明確に変調していることがわかった。それぞれのコラムにおける 2 倍周期により、図 2(a)に示す横ストライプ構造が形成されてい

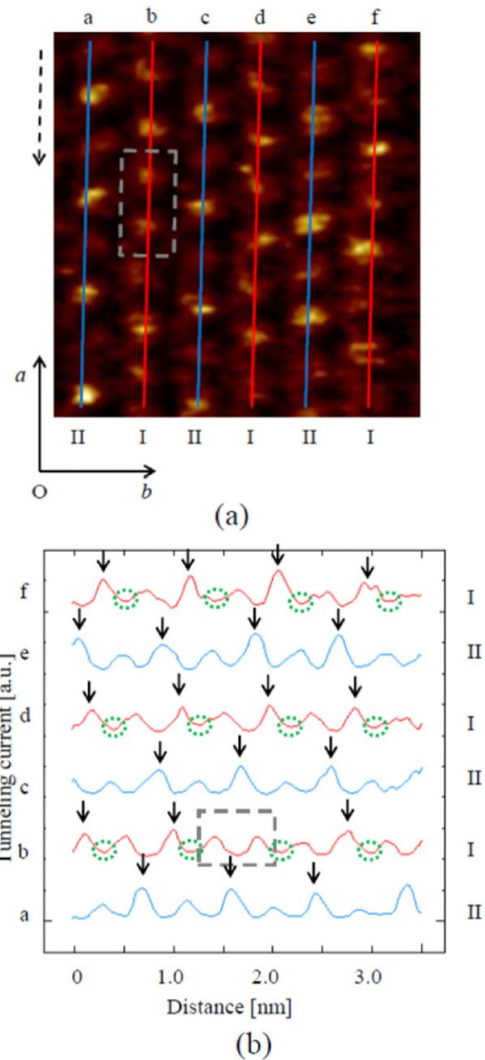


図 6. (a) 図 5 の一部拡大図[1]。(b) コラム上の a 軸に沿った走査プロファイル[1]。

ることがわかる。このことは、STM で観測される微小な領域では、電荷秩序転移温度(135 K)よりもかなり高温の室温(300 K)において、すでに電荷の不均化が生じていることを示している。

さらにドナー分子の 2 量体化に関する知見が新たに得られた。図 6(b)に示したプロファイルから、コラム I においては谷に相当する部分が、1 つおきに浅いくぼみになっていることが見出された。これは結晶構造から期待されているドナー分子 A と A' の 2 量体化に対応する。一方、コラム II におけるプロファイルではそのような構造は見られず、ドナー分子 B と C の 2 量体化は生じていない。X 線回折実験からは、電荷秩序転移温度以下では B と C も 2 量体化することが知られている。本研究からは、電荷秩序転移温度よりも高温において、長距離クーロン相互作用により電荷の不均化は生じているが、コラム II の 2 量体化はないことがわかった。このことから、長距離クーロン相互作用に起因する電荷不均化は高温から生じていて、これが電荷秩序状態として安定化するにはコラム II の 2 量体化、すなわち何らかの構造変化が必要であるこ

とが示唆された。

(3) α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ (M=K, Rb)における電荷不均化

α -(BEDT-TTF)₂I₃ と結晶構造がほぼ同じで同型のドナー配列を持つ α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ (M=K, Rb)の電子状態を STM 観察した。これらの物質の基底状態は α -(BEDT-TTF)₂I₃ の電荷秩序状態ではなく密度波状態であることが知られている。室温で STM 観察したところ、これらの物質でも電荷不均化が生じていることが見出された。 α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ では、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の場合と同様に図 2(a)に示す横ストライプ型の電荷不均化であったのに対し、 α -(BEDT-TTF)₂RbHg(SCN)₄ では図 2(b)に示す縦ストライプ型が観測された。このことから、長距離クーロン相互作用に直接起因する電荷不均化は、その基底状態が電荷秩序状態でもなく高温で生じていることがわかった。さらに電荷不均化の配列パターンは電子バンドの異方性に由来する長距離クーロン相互作用の異方性によることが明らかになった。

参考文献

[1] K. Katono, T. Taniguchi, K. Ichimura, Y. Kawashima, S. Tanda, K. Yamamoto: “STM observation of charge stripe in metallic phase of α -(BEDT-TTF)₂I₃”, Physical Review B, **91**, pp. 125110-1-5 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

[1] Y. Oka, H. Nobukane, N. Matsunaga, K. Nomura, K. Katono, K. Ichimura, A. Kawamoto: “Tunneling spectroscopy in organic superconductor κ -(BEDT-TTF-d[3,3])₂Cu[N(CN)₂]Br”, Journal of the Physical Society of Japan, **84**, pp. 064713-1-6 (2015). 査読有
DOI: 10.7566/JPSJ.84.064713

[2] K. Katono, T. Taniguchi, K. Ichimura, Y. Kawashima, S. Tanda, K. Yamamoto: “STM observation of charge stripe in metallic phase of α -(BEDT-TTF)₂I₃”, Physical Review B, **91**, pp. 125110-1-5 (2015). 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.91.125110

[3] Y. Kawashima, K. Ichimura, K. Katono, T. Kurosawa, M. Oda, S. Tanda, Y. Kamihara, H. Hosono: “STM/STS study of the superconducting gap in SmFeAsO_{1-x}F_x”, Solid State Communications, **204**, pp. 33-36 (2015). 査読有
DOI: 10.1016/j.ssc.2014.12.003

[4] K. Katono, K. Ichimura, T. Taniguchi, K. Kawashima, K. Yamaya, S. Tanda: “Charge disproportionation in α -(BEDT-TTF)₂X”, Physica B, **460**, pp. 64-67 (2015). 査読有
DOI: 10.1016/j.physb.2014.11.041

[5] Y. Oka, H. Nobukane, N. Matsunaga, K. Nomura, K. Katono, K. Ichimura, A. Kawamoto, “STM spectroscopy on deuterated κ -(ET-d[3,3])₂Cu[N(CN)₂]Br”, Physica B, **460**, pp. 93-95 (2015). 査読有
DOI: 10.1016/j.physb.2014.11.047

[6] T. Kanno, T. Matsumoto, K. Ichimura, T. Matsuura, S. Tanda: “Metal-insulator transition in iron doped 2H-TaSe₂: Suggestion of chiral unitary localization”, Physica B, **460**, pp. 165-167 (2015). 査読有
DOI: 10.1016/j.physb.2014.11.061

[7] Y. Kawashima, K. Ichimura, J. Ishioka, T. Kurosawa, M. Oda, K. Yamaya, S. Tanda: “Charge stripe structure in Fe_{1+x}Te by STM”, Solid State Communications, **167**, pp. 10-13 (2013). 査読有
DOI: 10.1016/j.ssc.2013.04.033

[8] Y. Kawashima, K. Ichimura, J. Ishioka, T. Kurosawa, M. Oda, K. Yamaya, S. Tanda: “Charge stripe structure in FeTe”, Physica B, **407**, pp. 1796-1798 (2012). 査読有
DOI: 10.1016/j.physb.2012.01.032

[9] K. Katono, K. Ichimura, Y. Kawashima, K. Yamaya, S. Tanda: “Mixed density wave state in quasi-2D organic conductor”, Physica B, **407**, pp. 1827-1830 (2012). 査読有
DOI: 10.1016/j.physb.2012.01.041

[10] J. Ishioka, T. Fujii, K. Katono, K. Ichimura, T. Kurosawa, M. Oda, S. Tanda: Reply to “Comment on ‘Charge-parity symmetry observed through Friedel oscillations in chiral charge-density waves’”, Physical Review B, **86**, pp. 247102-1-3 (2012). 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.247102

[11] S. Tsuchiya, J. Yamada, S. Tanda, K. Ichimura, T. Terashima, N. Kurita, K. Kodama, S. Uji: “Fluctuating superconductivity in the strongly correlated two-dimensional organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ in an in-plane magnetic field”, Physical Review B, **85**, pp. 220506-1-4 (2012). 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.220506

〔学会発表〕(計 20 件)
(招待講演)

[1] K. Katono, K. Ichimura, T. Taniguchi, K. Kawashima, K. Yamaya, S. Tanda: “Charge disproportionation in α -(BEDT-TTF)₂X”, International School and Workshop on Electronic Crystals 2014 (ECRYS-2014), Cargese (France), August 12-22, 2014.

[2] K. Ichimura, “Charge disproportionation in organic conductors”, Collaborative Conference on Material Research joint with CC3DR2014 (CC3DMR2014), 仁川(韓国), June 23-27, 2014.

[3] K. Ichimura, “Charge order fluctuation in organic conductors”, Collaborative Conference on Material Research joint with CC3DR2013 (CC3DMR2013), 濟州(韓国), June 24-28, 2013.

(国際会議)

- [4] Y. Oka, H. Nobukane, N. Matsunaga, K. Nomura, K. Katono, K. Ichimura, A. Kawamoto, “STM spectroscopy on deuterated κ -(ET-d[3,3])₂Cu[N(CN)₂]Br”, International School and Workshop on Electronic Crystals 2014 (ECRYS-2014), Cargese (France), August 12-22, 2014.
- [5] T. Kanno, T. Matsumoto, K. Ichimura, T. Matsuura, S. Tanda: “Metal-insulator transition in iron doped 2H-TaSe₂: Suggestion of chiral unitary localization”, International School and Workshop on Electronic Crystals 2014 (ECRYS-2014), Cargese (France), August 12-22, 2014.
- [6] K. Katono, K. Ichimura, T. Taniguchi, Y. Kawashima, K. Yamaya, S. Tanda: “STM observation of charge disproportionation in organic conductors”, International Workshop on Phase Transition, Critical Phenomena and Related Topics in Complex Networks, 北海道大学(札幌市), September 9-11, 2013.
- [7] Y. Sugawara, J. Ishioka, Y. Toda, T. Kurosawa, T. Matsuura, K. Ichimura, S. Tanda: “Discovery of chiral CDW in 1T-VSe₂”, International Workshop on Phase Transition, Critical Phenomena and Related Topics in Complex Networks, 北海道大学(札幌市), September 9-11, 2013.
- [8] T. Kanno, T. Matsumoto, S. K. Kataria, J. Ishioka, N. Matsunaga, K. Ichimura, T. Matsuura, S. Tanda: “Metal-insulator transition in the chiral-unitary system 2H-Fe_xTa_{1-x}Se₂”, International Workshop on Phase Transition, Critical Phenomena and Related Topics in Complex Networks, 北海道大学(札幌市), September 9-11, 2013.
- [9] K. Ichimura: “Charge order fluctuation in α -(BEDT-TTF)₂I₃ observed by STM”, International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Magnets (ISCOM2013), Montreal (Canada), July 14-19, 2013.
- [10] K. Katono, K. Ichimura, T. Taniguchi, S. Tanda, K. Yamaya: “Density wave state in α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ probed by STM”, International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Magnets (ISCOM2013), Montreal (Canada), July 14-19, 2013.
- [11] K. Ichimura, K. Katono: “ μ SR study of the density wave state in α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ (M=K, Rb)”, 10th Program Advisory Committee Meeting for Materials and Life Science at RIKEN Nishina Center, 理化学研究所(和光市), July 2-3, 2013.
- [12] K. Katono, K. Ichimura, Y. Kawashima, K. Yamaya, S. Tanda: “STM observation of the density wave state in

α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄”, International Symposium on Material Science Opened by Molecular Degree of Freedom (MDF2012), 宮崎国際会議場(宮崎市), December 1-4, 2012.

(国内学会)

- [13] 菅野琢也、松本拓也、市村晃一、松浦徹、丹田聡: 「鉄ドーブ 2H-TaSe₂ における金属-絶縁体転移とカイラル・ユニタリー性」日本物理学会第 70 回年次大会、早稲田大学早稲田キャンパス(東京都新宿区)、2015 年 3 月 21-24 日
- [14] 中埜彰俊、鬼頭俊介、片山尚幸、佐賀山基、熊井玲児、松林和幸、岡田卓、上床美也、宗像孝司、中尾朗子、高木英典、市村晃一、丹田聡、澤博: 「放射光 X 線回折を用いた励起子絶縁体の構造解析」日本物理学会第 70 回年次大会、早稲田大学早稲田キャンパス(東京都新宿区)、2015 年 3 月 21-24 日
- [15] 野村温、山谷和彦、市村晃一、松浦徹、丹田聡: 「ドーブによる電荷密度波(CDW)誘起」日本物理学会 2014 年秋季大会、中部大学春日井キャンパス(春日井市)、2014 年 9 月 7-10 日
- [16] 上遠野一広、市村晃一、山谷和彦、丹田聡: 「STM による α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ (M=K, Rb)の電荷不均化の研究」日本物理学会第 69 回年次大会、東海大学湘南キャンパス(平塚市)、2014 年 3 月 27-30 日
- [17] 岡雄基、延兼啓純、松永悟明、野村一成、河本充司、上遠野一広、市村晃一: 「有機超伝導体 κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br の角度分解 STM 分光」日本物理学会第 69 回年次大会、東海大学湘南キャンパス(平塚市)、2014 年 3 月 27-30 日
- [18] 上遠野一広、市村晃一、河島佑樹、山谷和彦、丹田聡: 「 α -(BEDT-TTF)₂KHg(SCN)₄ における密度波状態」日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学東広島キャンパス(東広島市)、2013 年 3 月 26-29 日
- [19] 菅原悠太、石岡準也、戸田泰則、小田研、黒澤徹、松浦徹、市村晃一、丹田聡: 「1T-VSe₂ におけるカイラル CDW の発見」日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学東広島キャンパス(東広島市)、2013 年 3 月 26-29 日
- [20] 菅野琢也、松本拓也、石岡準也、市村晃一、松浦徹、丹田聡: 「二次元ランダム磁場系 1T-Fe_xTa_{1-x}Se₂ における量子相転移」日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学東広島キャンパス(東広島市)、2013 年 3 月 26-29 日

6 . 研究組織

(1)研究代表者

市村 晃一 (ICHIMURA, Koichi)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号 : 50261277