

# 量子物質のスペクトロスコピー

## 層状化合物におけるトンネル分光

東京理科大学 理学部第一部 物理学科 教授 さかた ひであき 坂田 英明

### 1. はじめに

量子物質では、様々な特異的物性が発現します。これらは主に、物質内での電子間の相互作用や、電子と結晶格子との相互作用等が複雑に絡み合った結果、発現するものです。このため、これらの特異的な物性の起源を調べるためには、物質内での電子状態、つまりどのようなエネルギーにどのように電子が詰まっているか、が重要になります。これを調べるものが分光測定です。「分光」という名前からすると、光（電磁波）を用いた手法のように見えますが、必ずしも光を用いた方法である必要はありません。電子、中性子、イオンなど、様々な粒子を使って分光的手法は構築されています。特に、固体中の電子の状態密度（あるエネルギーにおける電子の存在密度）は、その物質の物性に大きな影響を与えるために、測定のために様々な特徴的な手法が考案されています。その中の一つに、走査トンネル顕微鏡を用いたトンネル分光という手法があります。

### 2. 走査トンネル顕微鏡による走査トンネル分光

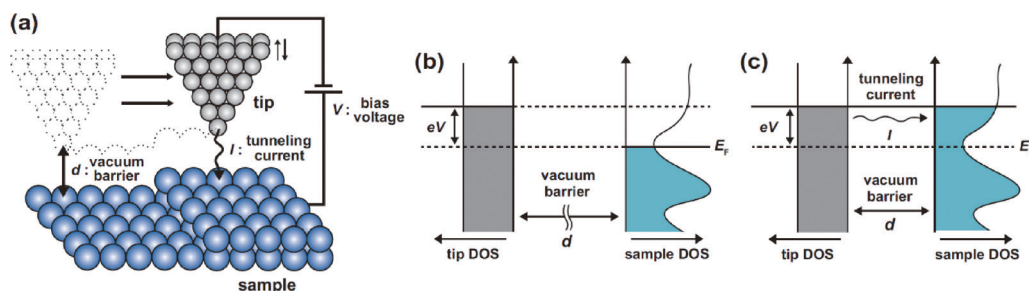
走査トンネル顕微鏡（scanning tunneling microscope, STM）は原子分解能を有する走査プローブ顕微鏡の一種です<sup>1)</sup>。観察したい導電性を有する試料に、鋭くとがった金属の針を原子の大きさ程度の 1 nm 程度にまで近づけ、両者の間に数ボルト以下の電圧を印加します【図 1(a)】。そうすると両者が接触していなくても、量子力学的なトンネル効果によってトンネル電流が流

れます。このトンネル電流は両者の間の距離によって指数関数的に敏感に変化するので、針を試料上で 2 次元的に走査することによって、原子の凹凸の変化を電流の変化として測定することができます。これをコンピューターによって 2 次元化することで試料の表面構造を原子分解能で測定することができます。

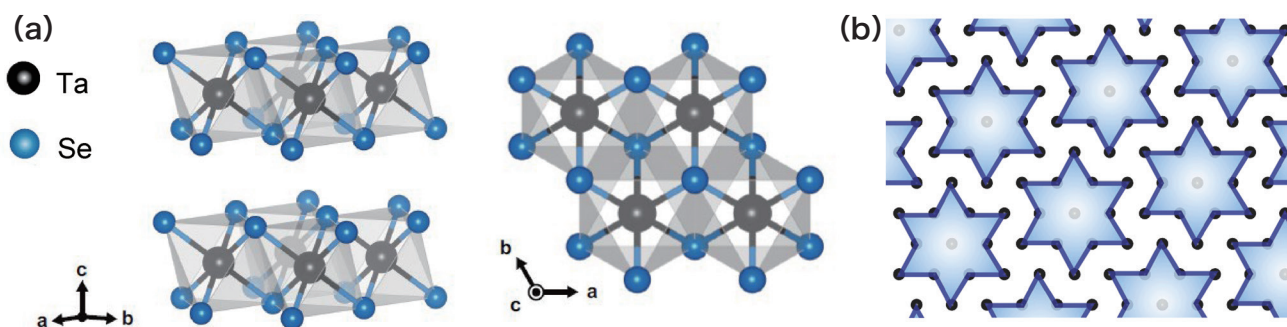
走査トンネル分光法（scanning tunneling spectroscopy, STS）とは、走査トンネル顕微鏡を用いて、同様に、観察したい導電性を有する試料に、探針を 1 nm 程度にまで近づけ固定します。この時、流れるトンネル電流の大きさは、試料の状態密度（density of states, DOS）により決まります。具体的には、トンネル電流は【図 1】(b) や (c) で示す状態密度を積分した量に比例し、試料と探針の間の電圧（バイアス電圧）によって変化します。このため、トンネル電流のバイアス電圧依存性を測定し、それをバイアス電圧で微分することにより得られる微分電導度により、試料の状態密度（正確には状態密度に比例した量）を得ることができます。走査トンネル分光法では、試料上の探針に位置を変えることによって、原子分解能をもって状態密度の空間変化を測定することができるという、他の方法にはない特徴があります。このため、電子状態の測定だけでなく、見えないものを見ることが可能になります。

### 3. 量子物質 17-TaSe<sub>2</sub>

走査トンネル分光法を用いた量子物質の研究には様々なものがありますが、ここでは遷移金属ダイカルコゲナイド MX<sub>2</sub>（M は遷移金属（Ta, Nb など）、X はカル



【図 1】 (a) 走査トンネル顕微鏡の原理 (b) (c) 走査トンネル分光の原理 (b) 試料と探針の間にバイアス電圧  $V$  を加えると、フェルミエネルギーに差が生じる。(c) この空いた状態密度を積分した部分に、トンネル電流が流れ込む。



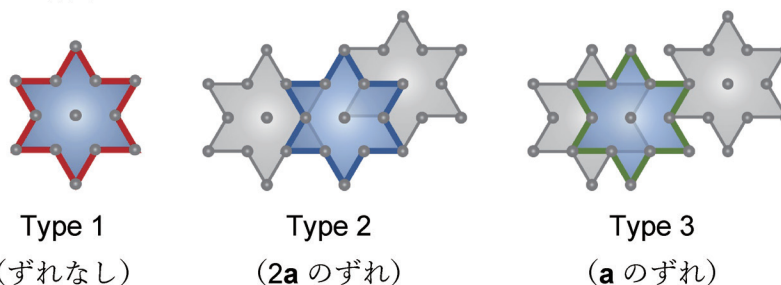
【図2】 (a) 1T-TaSe<sub>2</sub>の結晶構造 一つのTa原子の周りを6個のSe原子が8面体配位をしている。この構造がc軸方向に積層している。面直方向からみると、Ta、Se原子いずれも三角格子を構成している。(b) ダビデの星 13個のTa原子からなり、中央のTa原子(灰色)に向かって周りの12個のTa原子(紺)が変位している。ダビデの星は三角格子を構成している。

コゲン (S, Se など) と呼ばれる物質群の一つである 1T-TaSe<sub>2</sub> についての研究を紹介します<sup>2)</sup>。この物質は Ta 層を Se 層でサンドイッチした構造が積層した層状化合物です【図2(a)】。一つの Ta 原子の周りを 6 個の S 原子が 8 面体配位をしており、面直方向から見ると三角格子を作っています。この遷移金属ダイカルコゲナイドという物質群では、電子

と格子の相互作用が強く、低温で電荷密度波状態という相がしばしば出現します。これは、結晶の基本周期の数倍の超周期を有する原子変位波を伴った電子密度波の変調を持った状態です。1T-TaSe<sub>2</sub> においても、低温において、互いに 120° をなす 3 方向の電子密度波の変調を持った状態が出現します。その結果、【図2(b)】に示すように、面内で  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$  構造と呼ばれる、変調構造が出現します。この構造では、13 個の Ta 原子がクラスターを作り、中央の Ta 原子に向かって他の Ta 原子が変位した構造を作ります。この 13 個の Ta 原子からなるクラスターの Ta 原子の配置が「ダビデの星」に似ているのでこの名前と呼ばれています。このダビデの星は 2 次元の三角格子を成しています。

この構造の特徴的な点は、1つのダビデの星内に結合に寄与していない d 電子が 1 個ずつあり、通常では、この状態は金属的になります。しかしながら、この状態では電子間の相互作用が強く、反発しあい電子が動きづらくなります。この状態はモット状態と呼ばれています。この電子間の相関が強いモット状態は、銅酸化物における高温超伝導の起源であり、そのほかにも興味深い現象に関連している物性物理学の中心的な課題の一つです。このようなモット状態では、状態密度にエネルギーギャップが生じますが、金属的性質

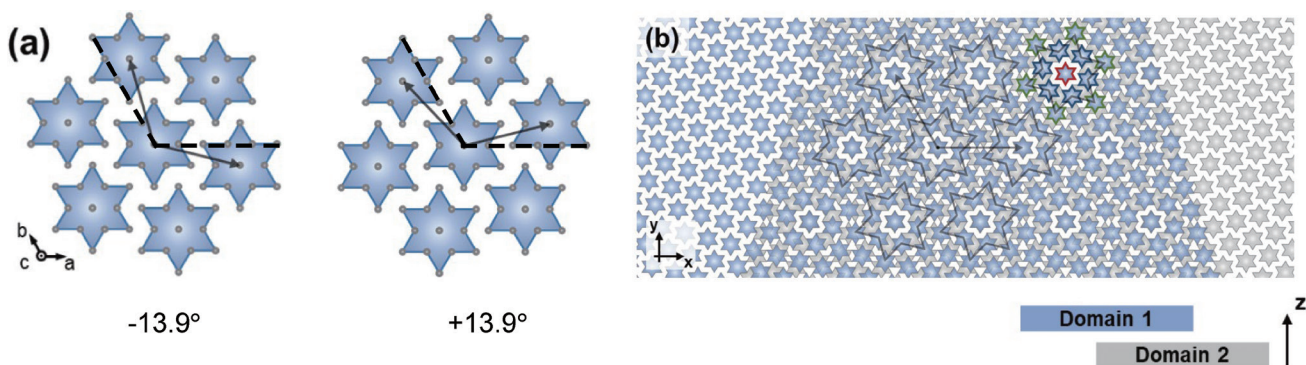
★：一層下のダビデの星



【図3】 上下2層のダビデの星の格子の積層パターン 面内の結晶の基本格子ベクトルを a とすると、相対的な変位が 0, a, 2a の三つのパターンが存在する。

を有する物質ではこのようなギャップは生じません。このため、物質の状態密度のギャップ構造を観察すると、その物質の性質を見極めることができます。このような状態密度のエネルギーギャップは、走査トンネル顕微鏡を用いた走査トンネル分光法を用いて観察できます。1T-TaSe<sub>2</sub> における走査トンネル分光測定においては、エネルギーギャップが状態密度に見られ、これがモット状態によるギャップ構造であると考えられていました。

しかしながら、同じ試料でも、試料表面の場所によってこのエネルギーギャップの大きさが異なったり出現しなかったりすることが、走査トンネル分光法による測定で報告されました<sup>3)</sup>。この原因として、積層構造の違いが考えられています。これらの物質は層状物質で 2 次元構造をとりますが、実際には【図1(a)】に示すように 2 次元構造がファンデルワールス力で結合して積層していますので、三次元的な構造が影響を与えます。このため、2 次元構造の積層の仕方が異なると、(具体的には上下の層ダビデの星の三角格子の位相差の違いにより) 上下面内のダビデの星間の相対的な距離が異なり、上下の層間の結合の強さが異なります【図3】。距離が遠いと、「面内」の結合が大事になりモット状態が実現しますが、距離が近くなると、「面外」の結合が強くなり二量体的な結合になり、普通の

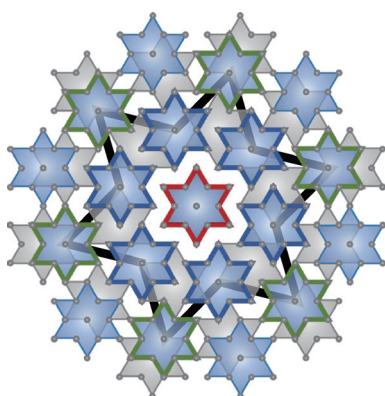


【図4】 (a) 2種類の $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ 分域 それぞれ結晶の基本周期に対して $\pm 13.9^\circ$ 回転しているため、相対的には $27.8^\circ$ 回転している。(b) 2種類の $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ 分域が重なった場合に出現するモアレ模様。

絶縁体状態となります。このため、エネルギーギャップの大きさが異なってくると考えられています。しかしながら、走査トンネル顕微鏡による測定は、表面の測定であり、一層下の層の関係のような積層構造を直接観察することはできません。そこで、我々は、 $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ 分域に注目しました。

#### 4. モアレ構造

このダビデの星の三角格子は、結晶格子に対して $13.9$ 度傾いているため、【図4(a)】に示すように $\pm 13.9$ 度傾いた2種類の構造を取る可能性があります。これらを2種類の $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ 分域と呼びます。この2種類の分域構造はエネルギー的には等価なので、各層内でどちらかの分域構造が出現します。2つの分域の相対角度が $13.9\times 2=27.8^\circ$ と固定されているため、この2種類の分域構造が重なると、【図4(b)】のような模様が見られます。このように同じ構造が位置や角度をずらして重なった時に現れる模様のことをモアレ模様といい、これは、なにも原子の世界だけでなく、



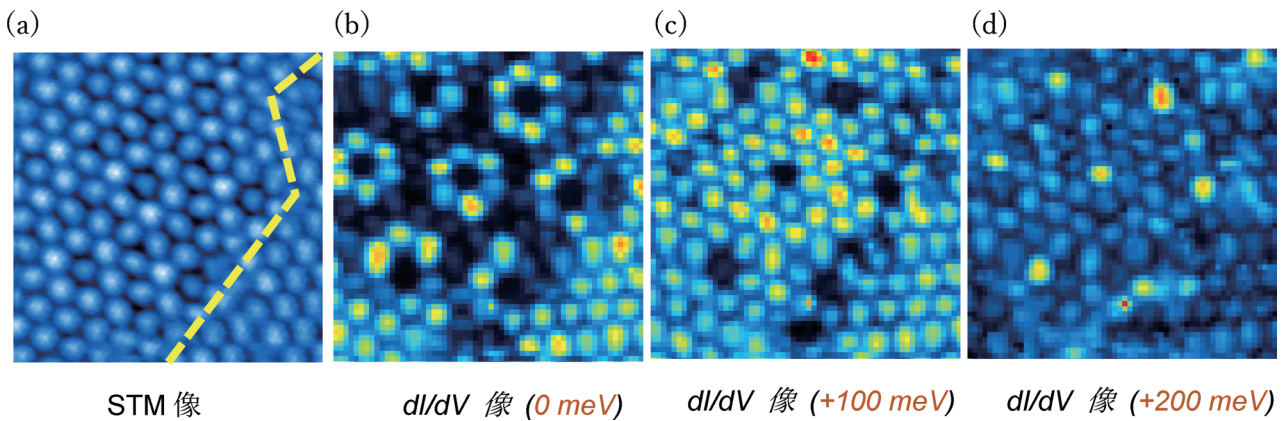
【図5】 【図4(b)】のモアレ模様を拡大したものの 灰色は下の層のダビデの星、赤、青、緑は上の層のダビデの星。積層の仕方は図3の色に対応して、3種類あることが分かる。

我々の身近なところでも建築の技法などとしてよく見られるものです。この2種類の $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ 分域構造が重なった場合、【図5】にあるように模様ができ、相対角度が固定されているため、上下の層のダビデの星の積層の仕方には3つの異なる

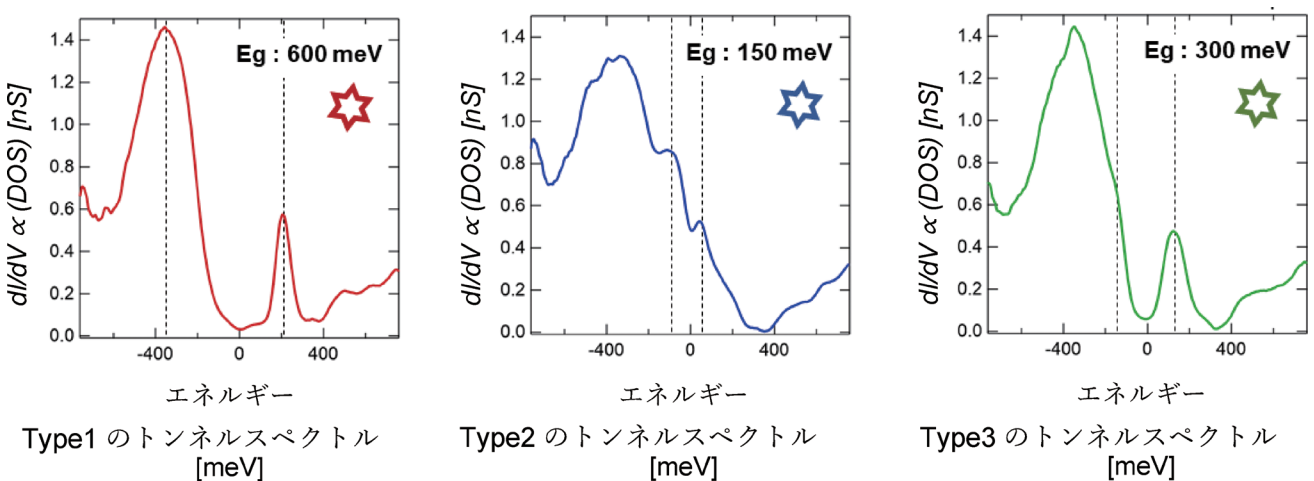
タイプが規則的に出現します【図5】。一つ目【図3(Type 1)】は上下のダビデの星が重なるもの、2つ目【図3(Type 2)】は、Type 1を囲むように現れ、上下のダビデの星が最も離れているもの、そして3つ目【図3(Type 3)】は、Type 2を囲むように現れます。もし、2種類の $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ 分域構造が積層していれば、上述のようなモアレ構造が存在するはずで、3つの異なる積層状態が【図4(b)】のように周期的に出現することになります。このため、積層状態により状態密度のギャップ構造が異なっていれば、異なるギャップ構造が周期的に出現することが予想されます。つまり、走査トンネル分光を行うことによって、表面の形状からだけでは知ることができない積層状態を知ることができるはずです。そこで、実際に1T-TaSe<sub>2</sub>で走査トンネル分光測定を行いました。

#### 5. ダビデの星のモアレ模様

【図6(a)】に4.2 Kで測定した1T-TaSe<sub>2</sub>の走査トンネル顕微鏡像を示します。このスケールではダビデの星は小さい丸に見え、それらが三角格子を成しているのがわかります。もちろん最表面の構造を見ているので、これだけでは、積層状態がどうなっているかわかりません。しかし、同じ領域で走査トンネル分光を行うと異なる様相が見えてきます。【図6(b)(c)(d)】に、(a)と同じ領域における異なるエネルギー(0, 100, 200 meV)での走査トンネル分光測定結果、つまり、各エネルギーにおける状態密度マップを示します。明るく光っているダビデの星は、それぞれのエネルギーで状態密度の大きいことを表しています。エネルギーによって、明るくなっているダビデの星の位置が異なっていますが、明るくなっているダビデの星が【図5】に示したような模様に対応して変化していることが分かります。このことから、この領域では、



【図6】 (a) 走査トンネル顕微鏡像 14 nm×14 nm このスケールだと、丸い粒に見えるダビデの星が三角格子を作っている。(b) (c) (d) (a)と同じ領域における0, 100, 200 meVにおける走査トンネル分光像 (dI/dV マップ)。つまり、それぞれのエネルギーにおける状態密度マップを表す。 S. Ohta *et al.*, Phys. Rev. B **104**, 155433 (2021) より転載。



【図7】 それぞれの積層状態におけるトンネルスペクトル (状態密度) 色は【図3および5】に対応。積層状態により、エネルギーギャップの大きさが大きく異なることが分かる。 S. Ohta *et al.*, Phys. Rev. B **104**, 155433 (2021) より転載。

27.8度回転している2つの $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 分域が積層していることがわかります。これは最表面の構造だけを観察しているだけでは、決してわからない情報です。さらに、観察されたパターンの対称性から、その配置は200 mVの結果がType 1の配置に対応し、0 mVの結果がType 3の配置に対応しています。(100 mVの結果は、Type 2とType 3の両方の配置に対応しています。)つまり、積層によって、電子状態が大きく異なるということがわかります。それぞれの場所で、状態密度のエネルギー依存性を調べてみると【図7】のように、それぞれの場所で異なっており、積層の仕方によって実際にエネルギーギャップの大きさが異なっているということが分かりました。小さいエネルギーギャップがモット状態を反映し、大きいエネルギーギャップが2量体的な絶縁状態を反映しています。この結果は、この物質群におけるモット状態の理解に大きく役立ちます。

## 6. 最後に

このように、走査トンネル分光では、電子状態を測定できるだけでなく、その空間変化から、見えないものを原子スケールで観察することができる手法です。様々な量子物質において、その特異な物性の解明に強力な手段となっています。今後は、さらなる低温での測定や、強磁場中での測定など、他の様々な分析手法を組み合わせることによって、その可能性はますます広がっていくことが期待されます。

### 【参考文献】

- 1) 解説として、「基本法則から読み解く物理学最前線 32 分光イメージング走査型トンネル顕微鏡」 花栗哲郎・幸坂祐生 著 共立出版 2023
- 2) S. Ohta *et al.*, Phys. Rev. B **104**, 155433 (2021)
- 3) C. J. Butler *et al.*, Nat. Commun. **11**, 2477 (2020)