

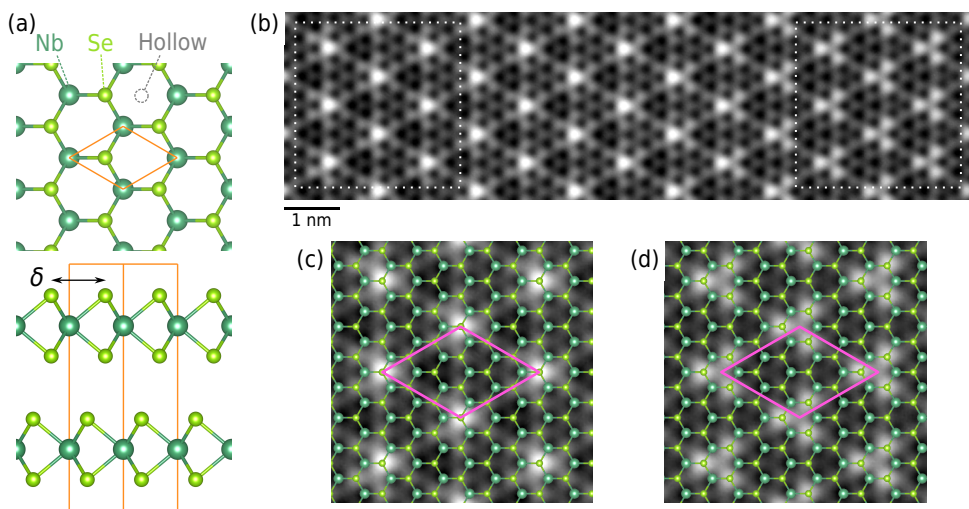
走査トンネル顕微鏡による $2H\text{-NbSe}_2$ の電荷密度波観測 —ディスコメンシュレーションと交互三角形ドメインの可視化—

物質・材料研究機構 吉澤俊介・鷺坂恵介
東京理科大学 坂田英明

§1 はじめに

遷移金属ダイカルコゲナイドは、 MX_2 (M: 遷移金属, X: カルコゲン) の組成を持つ層状化合物で、M と X の組み合わせと層の重なり方 (ポリタイプ) に応じて絶縁体から半導体、金属、超伝導体までさまざまな物性を示す。天然鉱石として産出するものもあるが (輝水鉛鉱 MoS_2)、基本的に合成により作られる。低温物性の研究は、電荷密度波 (CDW) や超伝導を示す化合物で 1970 年代ごろから盛んになり、劈開性の良さを生かして走査トンネル顕微鏡 (STM) など清浄表面が必要な手法による研究も進展した。近年ではスコッチテープ法や分子線エピタキシー法などにより単層レベルの薄膜を作れるようになり、二次元量子材料や次世代半導体として材料研究やデバイス開発の観点からも注目されている。このように長く研究されながら最先端の物質科学に話題を提供し続ける化合物群だ。

遷移金属ダイカルコゲナイドのひとつ $2H\text{-NbSe}_2$ ($2H$ はポリタイプを示す) は、超伝導と CDW が共存することで知られる。CDW 転移は約 30 K、超伝導転移は約 7 K で起こる。超伝導転移温度が比較的高いことから極低温 STM 実験ではある種の標準試料のように用いられ、超伝導ボルテックスが STM で最初に可視化されたのもこの物質だ¹⁾。CDW は、電子密度が結晶格子の周期より大きな超構造を形成する低次元系に特有の現象で、それ自体も興味深い研究テーマだが、超伝導などの他の秩序状態と共存する場合には秩序状態どうしの競合の観点からも関心が集まる。とくに、 $2H\text{-NbSe}_2$ では超伝導の秩序変数にも CDW のような超周期構造が発見され注目を集めている²⁾。対密度波と呼ば



第 1 図: (a) $2H\text{-NbSe}_2$ の結晶構造の平面図（最表面のみ）と正面図。オレンジ色の図形は単位胞を示す。(b) $2H\text{-NbSe}_2$ 表面の典型的な STM 像。試料バイアス 50 mV、トンネル電流 500 pA で測定。(c), (d) (b) の点線で囲った領域を拡大したもので、最表面の原子配置を重ねている。赤紫色の菱形は CDW の単位胞を表す。スケールバーは 1 nm。(c) では「星」の中心が Se サイトにある (Se 中心構造)。(d) では「クローバー」の中心が hollow サイトにある (hollow 中心構造)。

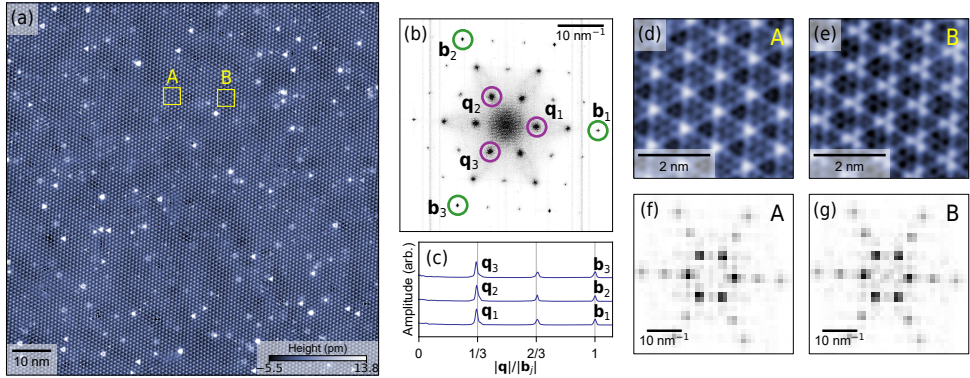
れるこの状態は、約 300 mK での STM 測定でしか確認されておらず、研究が進んでいない。対密度波と CDW が一定の位相差をもつ同じ周期の構造であることから、互いに密接に関係していることは確かだ。今後、対密度波の物理を理解していく上でも、まずは CDW の構造の正確な理解が不可欠である。

ところが、 $2H\text{-NbSe}_2$ の CDW の構造はやや複雑で、十分に理解されているとは言えない。この物質の CDW は、 0° 、 120° 、 240° 方向に等価な波数ベクトルをもつ triple-Q CDW と呼ばれるものだ。その周期は、中性子などの回折実験によると格子の 3 倍よりやや長い格子不整合周期だが³⁾、STM 測定によると局所的には 3×3 周期の格子整合な構造が観測される。そして、格子整合構造には 2 種類存在することがわかっている^{4,5)}。これを STM 像と結晶構造とを対応させて説明しよう。第 1 図 (a) に示すように、 $2H\text{-NbSe}_2$ の結晶構造は、各層で Nb 原子が三角格子を組み、それを上下から Se の三角

格子が挟んだ格好だ。層間で劈開し、その表面を上から見ると、Nb と Se がハニカム格子のように配置される。第 1 図 (b) は、 $2H\text{-NbSe}_2$ の劈開面の典型的な STM 像だ。最表面 Se の作る三角格子に加えて CDW の作る超構造が確認できる。画像の左側と右側を比べると、CDW の見え方が明確に異なっている。左側を拡大すると [第 1 図 (c)]、1 個の輝点を中心にもつ星型のパターンが Se の結晶格子の 3 倍周期で並んでいるように見える。輝点は Se サイトに位置するので、以降この構造を「Se 中心構造」と呼ぶことにしよう。一方、右側を拡大すると [第 1 図 (d)]、3 個の輝点が集まったクローバー型のパターンが並んでいるように見える。クローバー型の中心は hollow サイトに位置することがわかっており、以降この構造を「hollow 中心構造」と呼ぶことにしよう。密度汎関数理論 (DFT) 計算によれば整合構造としてはこの 2 種類がエネルギー的に安定で、「Nb 中心構造」は不安定だとされている⁴⁾。

問題は、Se 中心構造と hollow 中心構造がどのような規則にしたがって空間分布しているかだ。先行研究では、hollow 中心構造の「ドメイン」が Se 中心構造による「ドメイン境界」のネットワークで区切られている、という描像が提案されていた⁴⁾。しかし、同程度の面積を占める 2 種類の整合構造をこのように非対称に取り扱うことに必然性があるわけではない。どちらも対等に扱うことでより正確な描像が得られる可能性もある。それを確かめるには、Se 中心構造と hollow 中心構造の間の境界を定義する必要があるが、第 1 図 (b) を見てもわかるように、目視で線引きできるほどシャープな変化があるわけではない。したがって、ドメイン境界を定義するための目視に頼らない客観的な方法を編み出さなければならない。

われわれは、原子分解能を有する STM 像を解析し、CDW の波面のずれを正確に抽出することでドメイン構造を系統的に可視化する方法を提案した。この方法を $2H\text{-NbSe}_2$ の CDW 状態に適用することで、Se 中心構造と hollow 中心構造が交互に並んだ三角形ドメインを形成しており、ドメイン境界はディスコメンシュレーションという CDW の位相ジャンプに対応することを見出した。さらにその結果を 1980 年代に行われたランダウ理論に基づく現象論的研究と結びつけた。本稿では、この結果を報告した論文⁶⁾をもとに、一部議論の構成を変えて紹介する。



第 2 図: (a) $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ 領域の STM 像。試料バイアス 50 mV 、トンネル電流 500 pA で測定。白い斑点のように見えるのは原子スケールの欠陥だが、欠陥の起源は同定されていない。(b) フーリエ変換パターン（振幅像）。 b_1, b_2, b_3 は結晶格子の周期、 q_1, q_2, q_3 は CDW の周期を表す。(c) フーリエ変換パターンの 3 方向へのラインプロファイル。(d), (e) STM 像 (a) の領域 A および領域 B を切り出したもの。領域 A は Se 中心構造、領域 B は hollow 中心構造の特徴を示す。(f), (g) 切り出した部分 (d) と (e) それぞれのフーリエ変換パターン（振幅像）。

§2 CDW の高空間分解能観察

実験は、物質・材料研究機構にある超高真空対応の極低温・高磁場 STM で行った。最低温度 0.4 K までの冷却、最大 16 T までの面直磁場印加が可能な装置だが、今回の測定はすべて 4.5 K 、ゼロ磁場で行っている。STM 探針は、機械研磨した Pt-Ir 線をさらに FIB で先端加工したもので、清浄な Au(111) 表面で調整してから測定に使用した。測定試料には、ヨウ素を輸送剤とする化学気相輸送法で育成した $2H\text{-NbSe}_2$ 単結晶を用いた。抵抗測定から求めた残留抵抗比は 42、超伝導転移温度は 7.3 K 、CDW 転移温度は約 30 K だった。銅板に銀エポキシで接着した単結晶試料を超高真空環境に導入後、室温で劈開し、液体ヘリウム温度に冷却されている STM ヘッドに速やかに搬送した。STM 像（トポグラフィー像）は定電流モードで取得した。

第 2 図 (a) は、 $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ の領域を 2048×2048 ピクセルで取得した STM

像だ^{*1}。印刷の都合で見えないが、CDW の周期構造に加え、Se 原子の作る三角格子を十分に分解できる解像度を有している。この画像のフーリエ変換パターン [第 2 図 (b)] を見ると、結晶格子に対応するピーク ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$) と、CDW に対応するピーク ($\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3$) を確認できる。他のピークはこれらの周期どうしの干渉や高調波に対応する。ラインプロファイル [第 2 図 (c)] からわかるように、 \mathbf{q}_j ($j = 1, 2, 3$) は \mathbf{b}_j の約 $1/3$ で、CDW が 3×3 構造を作っていることと整合する。結晶格子のピークに比べて CDW のピークがやや広がって見えるのは、CDW が有限のサイズのドメインを形成していることを反映している。実際、STM 像を拡大してみると、2 種類の異なる整合構造が入り交じって分布している様子がわかる。第 2 図 (a) の領域 A を切り出して拡大すると、Se 中心構造の特徴である星型のパターンの繰り返しを確認できる [第 2 図 (d)]。領域 B を拡大すると、hollow 中心構造の特徴であるクローバー型のパターンの繰り返しを確認できる [第 2 図 (e)]。面白いことに、実空間では明らかに異なるこれら 2 種類の構造は、それぞれのフーリエ変換パターンを比べるとピクセルレベルでほぼ一致する [第 2 図 (f) と (g)]。このことは、Se 中心構造と hollow 中心構造が共通の波数成分から構成され、位相だけが異なることを意味する。位相の違いは、実空間における波面のずれに対応する。そこで、CDW の波面のずれを解析すれば、目視に頼らないドメイン構造検出ができそうだ。

§3 CDW の変位場計測に基づくドメイン境界判定

STM 像をもとに CDW の波面のずれが空間的にどのようにゆらいているかを正確に求めるため、Lawler と 藤田 らによる方法⁷⁾を応用した^{*2}。STM 像 $z(\mathbf{r})$ が波数ベクトル \mathbf{q} の周期構造を含んでおり、その波面が変位場 $\mathbf{u}_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ によって空間的にゆらいている状況

$$z(\mathbf{r}) = z_0(\mathbf{r}) \cos[\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{u}_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}))] + \dots \quad (1)$$

^{*1} 原著論文⁶⁾ではこれと隣接する $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ 領域を解析しているので、最終的に示すドメイン構造も異なっている。

^{*2} ここで紹介する変位計測手法は、Lawler-Fujita 法や「空間ロックイン法」などといった名前でも呼ばれることもある。これと等価な処理をフーリエ空間で表現した手法は「幾何学的位相解析」という呼び名で電子顕微鏡分野で知られている⁸⁾。

を考えよう。実験的に得られる $z(\mathbf{r})$ を入力データとし、 $\mathbf{u}_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ に関する情報を取り出すのが目標である。それにはまず、

$$C_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{r}'} z(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}') w(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2)$$

という量を計算する。ここで、 $w(\mathbf{r}) = (2\pi\sigma^2)^{-1} \exp[-|\mathbf{r}|^2/(2\sigma^2)]$ は、 σ の広がりをもつ 2 次元ガウス関数である。測定信号 (STM 像) と参照信号 (平面波) をかけ算し、ローパスフィルタで平滑化している。いわばロックイン検出を空間座標に対して行っていることに相当し、波数 \mathbf{q} の振動成分の振幅と位相が抽出される。実際、 σ の値を適切にとれば*3、

$$C_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \simeq \frac{1}{2} z_0(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})] \quad (3)$$

の関係が成り立ち、 $C_{\mathbf{q}}$ の位相成分 $\varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \arg[C_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})]$ に $\mathbf{u}_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ の情報が含まれていることがわかる。 $\varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ は $\pm\pi$ の範囲に折りたたまれた不連続関数なので、これを連続関数に直す処理 (位相アンラッピング) を施してから $|\mathbf{q}|$ で割れば、変位場 $\mathbf{u}_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ の \mathbf{q} 方向への射影成分

$$u_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{u}_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \cdot \frac{\mathbf{q}}{|\mathbf{q}|} = -\frac{1}{|\mathbf{q}|} \text{unwrap}[\varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})] \quad (4)$$

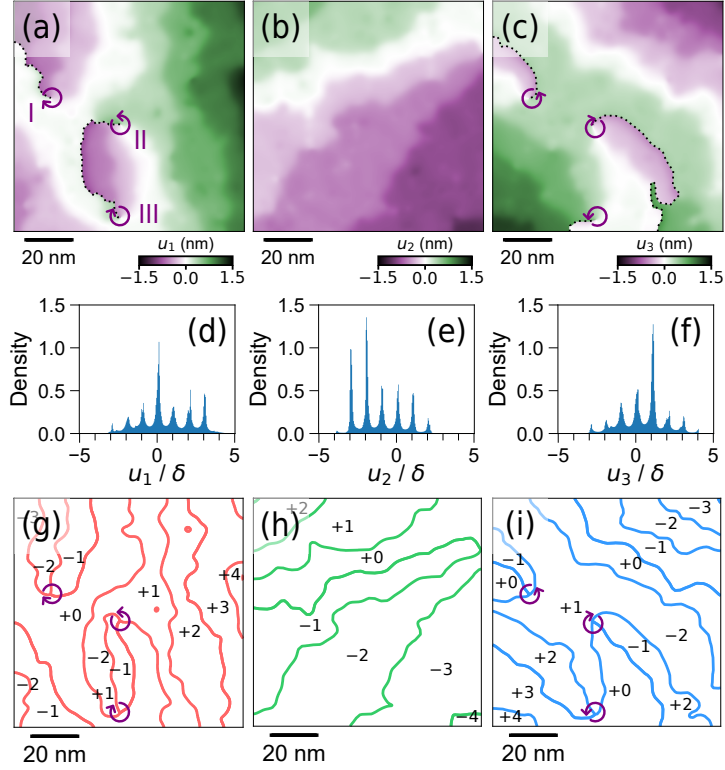
が得られる。以降の解析では、2 次元座標 \mathbf{r} の原点を第 2 図 (a) の領域 A 内の「星型」の中心 (Se サイト) に設定し、ガウス関数の広がり $\sigma = 1.5 \text{ nm}$ としている。

この方法をわれわれの STM データに適用するにあたり、もう一工夫を行った。第 2 図 (a) の STM 像を入力データ $z(\mathbf{r})$ とし、CDW の波数成分 \mathbf{q}_1 について上記の処理を行うと*4、 $\mathbf{u}_{\mathbf{q}_1}(\mathbf{r})$ の \mathbf{q}_1 方向成分の空間分布 $u_{\mathbf{q}_1}(\mathbf{r})$ が得られる。ところが、この量には CDW 波面の変位場に加えて STM の動作機構に起因する外因的な像の歪みが含まれる*5。その影響を除去するため、同じ STM 像を入力として結晶格子の作る波数 \mathbf{b}_1 についても同様

*3 σ は解析結果の空間分解能を決めるので $\mathbf{u}_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ や $z_0(\mathbf{r})$ の空間変化の長さスケールより小さくなるよう設定するが、着目している波長 $2\pi/|\mathbf{q}|$ より大きくとる必要がある。

*4 以降の解析では、 \mathbf{q}_j には格子整合周期の波数 $\mathbf{b}/3$ を設定しており、フーリエ変換の結晶格子のピーク (第 2 図 (b) の \mathbf{b}_j ピークの位置) を基準に決めている。

*5 STM の探針走査には圧電素子が使われる。圧電素子は、電圧に比例した変位が生じる素子だが、平衡の変位に達するまでゆっくり緩和する成分をもち (クリープ現象と呼ばれる)、STM 像の歪みの原因となる。



第 3 図: (a)-(c) CDW の各成分 \mathbf{q}_1 、 \mathbf{q}_2 、 \mathbf{q}_3 の変位場 $u_1(\mathbf{r})$ 、 $u_2(\mathbf{r})$ 、 $u_3(\mathbf{r})$ の空間分布。像の歪みは補正してある。点線は位相欠陥にともなう見かけの不連続線で、位相アンラッピングのアルゴリズム次第で経路は変わる。矢印は、位相欠陥の位置と位相変化の方向を表している。(d)-(f) $u_1(\mathbf{r})$ 、 $u_2(\mathbf{r})$ 、 $u_3(\mathbf{r})$ のヒストグラム。横軸は、Se 原子列の間隔 δ で規格化している。(g)-(i) CDW の各成分 \mathbf{q}_1 、 \mathbf{q}_2 、 \mathbf{q}_3 のドメイン境界（ディスコメンシレーション）。各ドメインには $u_j(\mathbf{r})/\delta$ ($j = 1, 2, 3$) の代表値を示している。

の変位抽出を行った。Se の格子が均一な三角格子であれば*6、この解析により得られる変位場 $u_{\mathbf{b}1}(\mathbf{r})$ は、外因的な像の歪みそのものとなる。したがって、 $u_1(\mathbf{q}) \equiv u_{\mathbf{q}1}(\mathbf{r}) - u_{\mathbf{b}1}(\mathbf{r})$ のように差分をとることで、像の歪みを補正した CDW 波面の変位場が得られる。

このようにして CDW 波面の変位場を \mathbf{q}_1 、 \mathbf{q}_2 、 \mathbf{q}_3 各成分について独立に計測し、外

*6 CDW は格子歪みをともなうので Se の格子は CDW の周期で歪んでいて良いが、この解析では σ のスケールで平均化したものを見るので、均一な三角格子としての仮定が成立する。

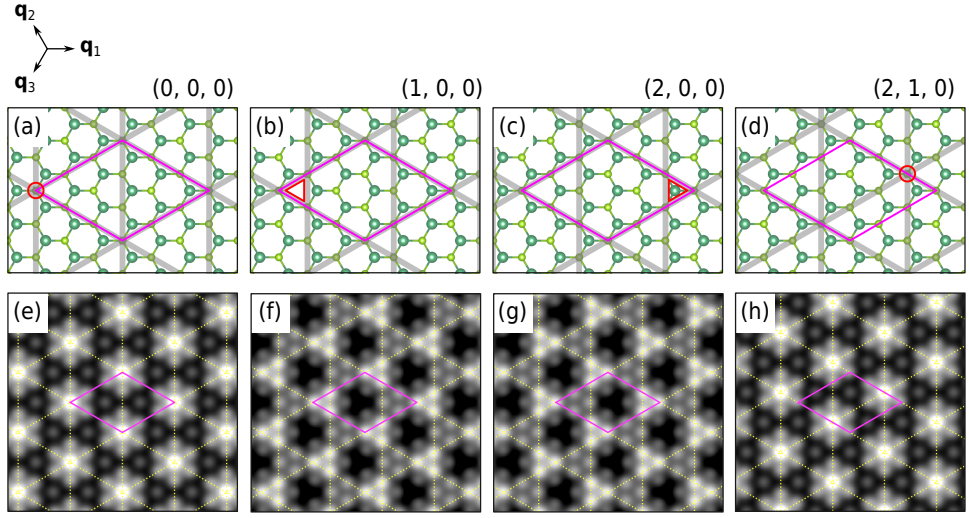
因的な歪みを補正した結果を $u_1(\mathbf{r})$ 、 $u_2(\mathbf{r})$ 、 $u_3(\mathbf{r})$ として第 3 図 (a)-(c) に示す。位相欠陥にともなう見かけの不連続線^{*7}を除けば、値がほぼ一定のドメインと急激に変化するドメイン境界とが交互に並んだ階段状の構造になっているのが特徴だ。これは典型的なディスコメンシュレーション (discommensuration) の形成を示している^{9,10)}。一般に、整合周期に近い不整合周期をもつ CDW では、CDW の位相が一定値をとる整合ドメインと、一定の位相ジャンプをともなうディスコメンシュレーションと呼ばれるドメイン境界が交互に並んだ状態が形成されることがある。これは、CDW の位相勾配を不整合周期^{*8}に合わせようとする傾向と、結晶格子と整合させようとする傾向とのバランスをとるためと理解される。ディスコメンシュレーションの形成やそれに伴うドメイン構造は、従来から電子顕微鏡の暗視野像で観測されてきた^{11,12)}。しかし今回は原子分解能を有する STM 像に基づいているので、さらに踏み込んで解析できる。得られた変位場のヒストグラムをプロットしてみると、鋭いピークが等間隔に並ぶ [第 3 図 (d)-(f)]。ピーク位置は Se 原子列の間隔 $\delta = 2\pi/|\mathbf{b}|$ (第 1 図 (a) を参照) の整数倍に対応している。これは、各ドメインにおいて $u_j(\mathbf{r})/\delta$ ($j = 1, 2, 3$) が整数値付近で一定となっていることを示している。したがって、ドメイン境界としてのディスコメンシュレーションを $u_j(\mathbf{r})/\delta$ が半整数値をとる位置の集合として定義できる。一方、各ドメインには $u_j(\mathbf{r})/\delta$ に相当する整数値 n_j を割り当てることができる。第 3 図 (g)-(i) には、 $u_1(\mathbf{r})$ 、 $u_2(\mathbf{r})$ 、 $u_3(\mathbf{r})$ から得られたディスコメンシュレーションを、ドメインを代表する n_j の値とともに示した。

§4 2 種類の整合構造が作る交互三角形ドメインの可視化

変位場の解析において原点を Se サイトに設定していたことを踏まえると、 n_j が整数値のとき、CDW の \mathbf{q}_j 成分の波面は Se 原子列と整合する。そしてディスコメンシュレーションを跨ぐたびに $n_j(\mathbf{r})$ が 1 変化し、CDW の波面は隣の Se 原子列に移ることになる。この状況を簡単なシミュレーションで再現して、 n_1 、 n_2 、 n_3 の組み合わせと CDW の 2 種類の整合構造との対応関係を明らかにしよう。STM で観測される電荷密度

^{*7} 曲線をまたぐ位相 $\varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ の変化は 2π で、実際の CDW 構造は連続的である。

^{*8} フェルミ面のネスティングなどによって決まる。



第 4 図: (a)-(d) 結晶格子と CDW の波面配置の模式図。灰色の太線が CDW の波面を表す。赤紫色のひし形は CDW の単位胞 (固定) を、赤い丸は CDW の波面が集中する三回対称軸の位置を示す。図はそれぞれ $(n_1, n_2, n_3) = (0, 0, 0), (1, 0, 0), (2, 0, 0), (2, 1, 0)$ の場合に対応する。(e)-(f) シミュレーションで得られた電荷密度の空間分布。黄色い点線が CDW の波面を表す。赤紫色のひし形が CDW の単位胞を示す。

が、Se 格子の寄与と CDW の寄与を足した

$$\rho(n_1, n_2, n_3; \mathbf{r}) = \rho_{\text{Se}}(\mathbf{r}) + c\rho_{\text{CDW}}(n_1, n_2, n_3; \mathbf{r}) \quad (5)$$

によって近似できるとしよう。係数 c はコントラスト調整のためのパラメータで、ここでは $c = 0.25$ としている。Se 格子の寄与は、

$$\rho_{\text{Se}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^3 \cos(\mathbf{b}_j \cdot \mathbf{r}) \quad (6)$$

と書ける。CDW の寄与については、

$$\rho_{\text{CDW}}(n_1, n_2, n_3; \mathbf{r}) = \sum_{j=1}^3 \cos(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r} - 2\pi n_j/3) \quad (7)$$

とすることで、 n_j を 1 増やしたときに波数 \mathbf{q}_j 成分の波面が 1 つ先の Se 原子列に乗り移る状況を再現できる^{*9}。 n_j を 3 増やすと、波面がちょうど波長分進んで元通りになるので、 n_j は 3 で割った剰余でしか波面の配置に影響しない。

第 4 図に、何通りかの (n_1, n_2, n_3) に対応した波面配置の模式図とそれらに対応する電荷密度分布を示した。まず、 $(0, 0, 0)$ では、原点の Se サイト（赤の丸印）で 3 成分の波面が交差する [第 4 図 (a)]。電荷密度はこの Se サイトを中心とする星型のパターンを作り、これは Se 中心構造である [第 4 図 (e)]。 \mathbf{q}_1 成分の波面を 1 つ進めた $(1, 0, 0)$ では、3 成分の波面は hollow サイト（赤い丸印）を中心とする小さな三角形を作る [第 4 図 (b)]。電荷密度は hollow サイトを中心とするクローバー型のパターンを作り、hollow 中心構造に対応する [第 4 図 (f)]。 \mathbf{q}_1 成分をさらに 1 つ進めた $(2, 0, 0)$ では、波面は Nb サイトを中心とする小さな三角形を作るが、三角形の頂点の向きは hollow 中心構造のときと逆向きである [第 4 図 (c)]。電荷密度は Nb サイトを中心とする逆クローバー型のパターンを作る [第 4 図 (g)]。これは $2H\text{-NbSe}_2$ ではほとんど観測されない Nb 中心構造である。さらに \mathbf{q}_1 成分をさらに 1 つ進めると波面がちょうど 1 波長分進んだことになり $(0, 0, 0)$ と等価な Se 中心構造になる。代わりに \mathbf{q}_2 成分の波面を 1 つ進めた $(2, 1, 0)$ では、やはり Se 中心構造になるが、波面の集中する Se サイトは $(0, 0, 0)$ のときと異なっている [第 4 図 (d) と (h)]。このように位相の違いまで考慮すると、整合構造は n_1, n_2, n_3 の値の組み合わせの数だけ $3 \times 3 \times 3 = 27$ 通り考えられる。 $(n_1, n_2, n_3) = (0, 0, 0)$ のときが Se 中心構造であり、 n_1, n_2, n_3 のいずれかの値が 1 増えるごとに Se 中心構造、Hollow 中心構造、Nb 中心構造の順に移り変わる。したがって、どのタイプの整合構造が作られているかは、 $n_1 + n_2 + n_3$ を 3 で割った余り $\lambda \equiv (n_1 + n_2 + n_3) \bmod 3$ で判定できる。 $\lambda = 0$ のときが Se 中心構造、 $\lambda = 1$ のときが hollow 中心構造、 $\lambda = 2$ の

^{*9} CDW による電荷密度の項に

$$\rho_{\text{CDW}}(n_1, n_2, n_3; \mathbf{r}) = \sum_{j=1}^3 \cos(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r} - 2\pi n_j/3 + \phi_0)$$

のように j に依存しない位相オフセット ϕ_0 を付加しても対称性は変わらず、 $(\sum_j n_j) \bmod 3$ の値に対応して三回対称軸が Se サイト、Hollow サイト、Nb サイトのいずれかを取る。いま解析している試料バイアス 50 mV の STM 像は $\phi_0 = 0$ でよく近似できるが、他のバイアスで測定した STM 像の場合は ϕ_0 に有限の値を設定したほうがよく合う。

ときが Nb 中心構造である。

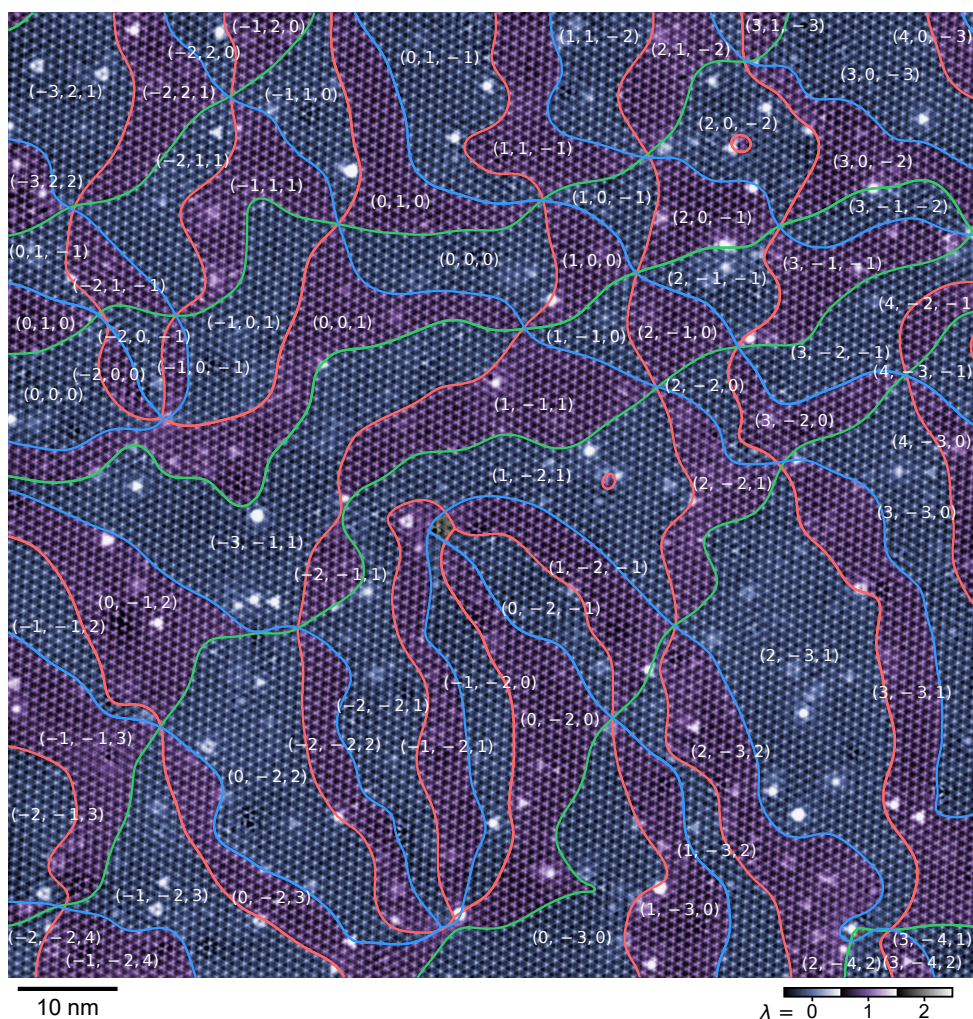
以上の結果をまとめると $2H\text{-NbSe}_2$ の CDW が作るドメイン構造が明らかになる。第 5 図に STM 像を λ の値に応じて色分けして示し、 \mathbf{q}_1 、 \mathbf{q}_2 、 \mathbf{q}_3 各成分のディスコメンシュレーションを重ねてプロットした。3 方向のディスコメンシュレーションは 1 点で交差して頂点を形成し、3 つの頂点と 3 つのディスコメンシュレーションで囲まれた「三角形」のドメインを形成している。各ドメインは整数値の組 (n_1, n_2, n_3) で特徴付けられ、その和を 3 で割った余りに対応して Se 中心構造 ($\lambda = 0$) と hollow 中心構造 ($\lambda = 1$) が交互に占有している。

§5 ランダウ理論に基づく理論予想との比較

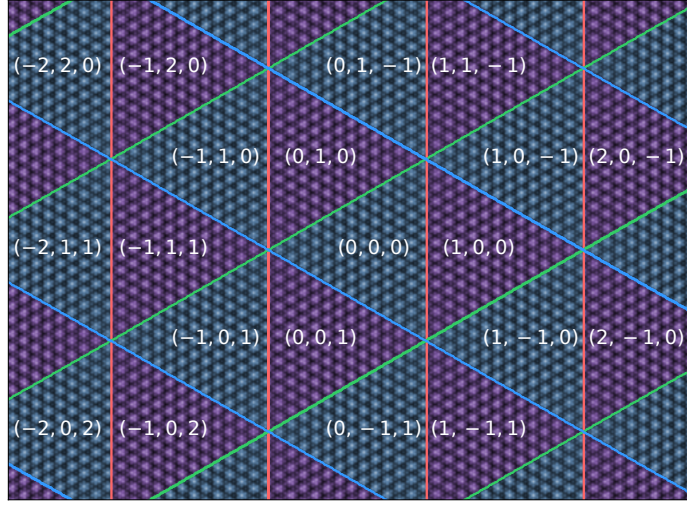
$2H\text{-NbSe}_2$ で実現していることがわかった交互三角形ドメインは、実は 1970 年代から 80 年代にかけて行われたランダウ理論にもとづいた現象論的研究で「予想」されていた。当時、McMillan によって提唱されたディスコメンシュレーションの理論はいくつかのグループによって拡張され、 $2H\text{-TaSe}_2$ などで観測されていた CDW の整合・不整合転移の理解に向けた研究が行われていた。その中で、中西と斯波は、遷移金属ダイカルコゲナイドの triple-Q CDW を記述する一般的なランダウ自由エネルギーとして

$$F(\phi_1, \phi_2, \phi_3) = \int d\mathbf{r} \left\{ \sum_{j=1}^3 \left[(T - T_{\text{CDW}}) |\phi_j|^2 + s |(-i\nabla + \mathbf{q}_j^{\text{IC}} - \mathbf{q}_j) \phi_j|^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + B |\phi_j|^4 + C |\phi_j|^2 |\phi_{j+1}|^2 + \text{Re}(Y e^{\pm i y} \phi_j^3 + W e^{\pm i w} \phi_j^2 \phi_{j+1}^* \phi_{j+2}^*) \right] + \right. \\ \left. + \text{Re}(D e^{\pm i d} \phi_1 \phi_2 \phi_3) \right\} \quad (8)$$

という汎関数を提案した^{13,14)}。秩序変数 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 は複素関数で、電荷密度を $\rho_{\text{CDW}}(\mathbf{r}) = \text{Re} \sum_{j=1}^3 e^{i \mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} \phi_j(\mathbf{r})$ と表したときの包絡線関数 $\phi_j(\mathbf{r})$ に対応する。 \mathbf{q}_j^{IC} は回折実験で測定される格子不整合の波数、 $\mathbf{q}_j = \mathbf{b}_j/3$ はそれに近い格子整合の波数、 T は温度、 T_{CDW} は転移温度、 B と C は実数のパラメータである。 Y と W を含む項は整合エネルギーを表し、CDW 成分どうしの位相を調整する。 D を含む項は位相項で、CDW と結晶格子の位置関係を調整する。 \pm 記号は偶数層と奇数層に対応する。この自由エネ



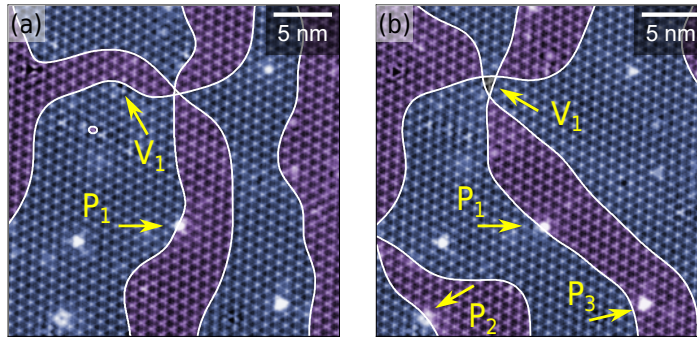
第5図: $2H\text{-NbSe}_2$ のドメイン構造を STM 像と重ねたもの。赤、緑、青の曲線は、それぞれ \mathbf{q}_1 、 \mathbf{q}_2 、 \mathbf{q}_3 成分のディスコメンシュレーションを表す。ディスコメンシュレーションに囲まれた各ドメインには (n_1, n_2, n_3) のラベルを付けている。背景の STM 像は、 $\lambda = (n_1 + n_2 + n_3) \bmod 3$ の値に応じて色分けしている。



第 6 図: 中西・斯波の理論に基づくシミュレーション結果。式 (8) の自由エネルギーを、彼らがシミュレーションに使ったパラメータ ($\mathbf{q}_j^{\text{IC}} = 1.025\mathbf{q}_j$, $s = 1000$, $T_{\text{CDW}} = 1$, $T = 0.87$, $B = 2$, $C = 1$, $D = 0.2$, $Y = 0.45$, $W = 1$, $y = w = 0$, $d = \pi$) を用いて数値的に最小化し、得られた秩序変数をもとに決めたドメイン構造をプロットしている。赤、緑、青の直線は、それぞれ \mathbf{q}_1 、 \mathbf{q}_2 、 \mathbf{q}_3 成分のディスコメンシュレーションを表す。各ドメインには (n_1, n_2, n_3) を記している。背景の画像は、計算で得られた秩序変数をもとに、式 (5) を使って得られた電荷密度分布。スケールバーは $20a$ (a は面内格子定数) を表す。

ルギーを最小化することによって、ディスコメンシュレーションの配置とドメイン構造が決まる。

この理論によると、実現しうる整合構造は、三回対称軸が遷移金属サイト、カルコゲンサイト、hollow サイトのいずれに位置するかによって 3 種類に区別され、どの構造が安定となるかは y 、 w 、 d に依存する。彼らは、パラメータ設定に応じたさまざまなドメイン構造を計算しているが、とくに 3 種類の整合構造のうち 2 種類が同等に安定になる条件 ($2H\text{-NbSe}_2$ が念頭に置かれていた訳ではない) において互い違いの三角形構造が実現すると予想した¹⁴⁾。彼らが使ったパラメータを用いて実際にシミュレーションしてみ

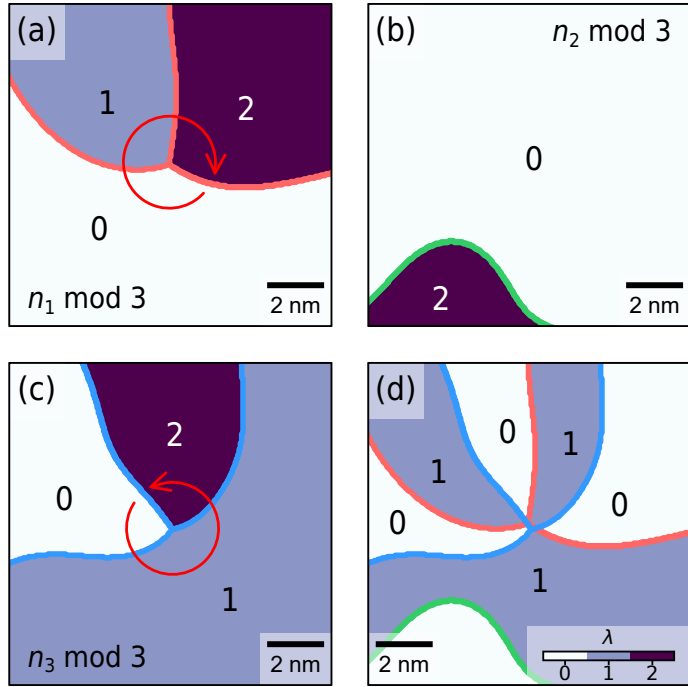


第 7 図: (a) 最初の冷却後に取得した STM 像。(b) 試料温度を CDW 転移温度以上まで上げ、再冷却してから同じ領域で取得した STM 像。どちらも測定温度は 4.5 K である。白い線はディスコメンシュレーションで、ドメインは整合構造のタイプに応じて色分けしている。 V_1 は暗点として観測されるおそらく空孔欠陥、 P_1 – P_3 は輝点として観測される欠陥で、おそらく何らかの不純物によるもの。温度サイクル前後で、ドメイン構造は変化しているが、欠陥の位置は変わっていない。

た結果を第 6 図に示す。CDW の 3 つの成分のディスコメンシュレーションが 1 点で交差し、三角形のドメイン構造が形成されている。ドメイン内の整合構造は Se 中心構造と hollow 中心構造が交互に並んでおり、まさに $2H\text{-NbSe}_2$ で実現している交互三角形ドメイン構造の特徴と合致するものだ。

一連の現象論的研究が行われたのは、STM の発明¹⁵⁾ からあまり時間が経っておらず CDW を原子空間分解能で観測する手段がまだ無かった時代だ。それにもかかわらず、彼らの理論は、現実の遷移金属ダイカルコゲナイドの CDW 状態を原子レベルで（見てきたかのように）正しく記述していた。われわれの結果は、そのことを約 40 年越しに実証したものと言える。

理論予想の正三角形ドメインと比べると、実験で観測されたドメイン構造はかなりいびつな三角形をしている。このようなドメインの変形が生じる要因の一つとして、ディスコメンシュレーションが欠陥にピン止めされている可能性が挙げられる。第 7 図 (a) は、4.5 K で測定した STM 像だが、ディスコメンシュレーションが欠陥 V_1 と P_1 を通過しているように見える。これが偶然でないことを確かめるため、試料を CDW 転移温度以



第 8 図: (a)-(c) あるトポロジカル欠陥（第 3 図 (a) で I のラベルが付いているもの）の近傍における $n_j \bmod 3$ ($j = 1, 2, 3$) の分布。赤の矢印は、位相変化の向きを示している。(d) 同じ領域の $\lambda = (\sum_j n_j) \bmod 3$ の分布。赤、緑、青の曲線は、それぞれ \mathbf{q}_1 、 \mathbf{q}_2 、 \mathbf{q}_3 成分のディスコメンシュレーションを表す。

上まで昇温し、再度 4.5 K まで冷却したのち、元と同じ場所でドメイン構造を観測した。第 7 図 (b) に示すように、ドメイン構造は明らかに変化しているが、ディスコメンシュレーションはやはり欠陥 V_1 と P_1 を通過している。別の欠陥 P_2 と P_3 もディスコメンシュレーションの近傍に位置している。この結果は、これらの欠陥がディスコメンシュレーションを引き付けており、ピン止めサイトとして働いていることを示唆している。一方、ディスコメンシュレーションから外れた位置にも欠陥が存在し、どのタイプの欠陥がどのようにピン止めに寄与しているかは不明だ。その解明には、より欠陥の少ない試料での再実験が必要になると思われ、将来の課題として残っている。

ところで、温度サイクルによってドメイン構造が変化したということは、4.5 K で観測されているドメイン構造が準安定構造であることを示唆する。熱平衡状態への緩和が妨げられているとすると、その原因としては CDW の位相欠陥が関与している可能性がある。2H-NbSe₂ の CDW における位相欠陥の存在は過去にも指摘されており、1 つの成分に着目して位相因子をマッピングすると、渦と反渦が対で形成されることがわかっている¹⁶⁾。われわれの結果では、たとえば第 3 図 (a) の $u_1(\mathbf{r})$ の像の不連続線の端点に位相欠陥が形成されている。矢印方向に位相が回っており、II と III のラベルをつけた位相欠陥が渦・反渦の対になっている。面白いことに、第 3 図 (c) の $u_3(\mathbf{r})$ の像を見ると、全く同じ位置に位相欠陥が存在しており、位相の回り方が $u_1(\mathbf{r})$ の場合と逆向きになっている。このように異なる成分間にまたがった渦・反渦対の形成は、エネルギー的に不安定な Nb 中心構造が形成されるのを防ぐ効果がある。第 8 図 (a)-(c) は、第 3 図 (a) で I のラベルをつけた位相欠陥の周辺における n_j ($j = 1, 2, 3$) を示す。 n_1 の値は反時計回りに 0, 1, 2 と変化しており、 n_2 は 0 で一定である。もし n_3 に位相欠陥が無いと、この領域では $\lambda = \sum_j n_j \bmod 3$ も 0, 1, 2 と変化することになり、Nb 中心構造 ($\lambda = 2$) のドメインが形成されてしまう。しかし、実際には n_3 に時計回りの位相欠陥が形成されることで n_1 の変化が相殺され、 $\lambda = 2$ の領域が生じないようにになっている [第 8 図 (d)]。このような仕組みにより、この物質の位相欠陥は 1 つの CDW 成分のみに存在できず、3 成分のうちいずれか 2 成分において渦・反渦の対として存在すると考えられる。ドメイン構造が緩和する過程においても位相欠陥は 2 つの成分で同時に消滅していく必要があり、速やかな緩和の妨げになっている可能性がある。

§6 まとめと今後の展望

本稿では、2H-NbSe₂ の CDW に関するわれわれの最近の研究成果を紹介した。高空間分解能 STM 像から CDW の波面の変位を抽出することで、ディスコメンシレーションとして理解されるドメイン境界の配置を正確に決定し、Se 中心構造と hollow 中心構造が交互にならぶ三角形ドメインの可視化に成功した。この交互三角形ドメイン構造がランダウ理論に基づく予想と一致することを、理論提案から約 40 年越しに示した。さらに、

ディスコメンシュレーションが欠陥でピン止めされている可能性や、CDW の位相欠陥が成分をまたいだ渦・反渦の対として形成される特徴についても触れた。

今回明らかになった CDW のドメイン構造は、 $2H\text{-NbSe}_2$ を舞台として行われるさまざまな物性研究において基本的な情報となり、その発展を基礎から支えることにつながる。対密度波に関しては CDW と同様のドメイン構造を取っていることが予想され、CDW と超伝導の相互関係を理解するための手がかりを提供するだろう。また、CDW の構造を正確にとらえる新しい解析手法が提案されたことは、 $2H\text{-NbSe}_2$ だけでなく関連物質における CDW 研究の進展にも寄与するだろう。実験的に得られたドメイン構造を説明可能な理論と結びつけたことにより、CDW の研究において実験と理論の連携がより深まっていくことが期待される。

ディスコメンシュレーションと欠陥の相互作用については未解明の部分が残っている。ドメイン構造の緩和過程で位相欠陥がどのような影響を与えるのかについても興味を持たれる。これらは、ナノスケールで研究されるようになった CDW のダイナミクスを理解する上でも重要な観点となる¹⁷⁾。今後、ディスコメンシュレーションと欠陥の位置関係の統計的な解析、欠陥の少ない試料での STM 観察や、試料の冷却速度を制御した実験などによって明らかにしていく必要がある。

本研究では、 $2H\text{-NbSe}_2$ における CDW という一見すると「古典的」な題材に対して、精密な計測と系統的な解析により新たな描像を提示することができた。新奇な物質や現象の探索が注目を集めがちな一方で、よく知られた系を、計測技術や解析手法の進化を背景に改めて深掘りしていくことも、物性物理における大切なアプローチではないだろうか。本稿を通じて、こうした「古くて新しい研究」が持つ奥深さや面白さが少しでも伝われば嬉しく思う。

謝辞

本研究に使用した単結晶試料の輸送測定をしていただいた服部裕也氏と寺嶋太一氏（物質・材料研究機構）に感謝いたします。また、原著論文を読んで励ましの言葉をくださった斯波弘行氏（東京工業大学および東京大学名誉教授）に感謝いたします。本研究は、JSPS 科研費 20H05277、21K18898、21H01817 の助成を受けたものです。

〔参考文献〕

- 1) H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, Jr., and J. V. Waszczak, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 214.
- 2) X. Liu, Y. X. Chong, R. Sharma, J. C. S. Davis, Science **372** (2021) 1447.
- 3) D. E. Moncton, J. D. Axe, and F. J. DiSalvo, Phys. Rev. Lett. **34** (1975) 734.
- 4) G. Gye, E. Oh, and H. W. Yeom, Phys. Rev. Lett. **122** (2019) 016403.
- 5) A. Sanna, C. Pellegrini, E. Liebhaber, K. Rossnagel, K. J. Franke and E. K. U. Gross, npj Quantum Mater. **7**, 6 (2022).
- 6) S. Yoshizawa, K. Sagisaka, and H. Sakata, Phys. Rev. Lett. **132** (2024) 056401.
- 7) M. J. Lawler, K. Fujita, J. Lee, A. R. Schmidt, Y. Kohsaka, C. K. Kim, H. Eisaki, S. Uchida, J. C. Davis, J. P. Sethna, and E.-A. Kim, Nature **466** (2010) 347.
- 8) M. J. Hytch, E. Snoeck, and R. Kilaas, Ultramicroscopy **74** (1998) 131.
- 9) W. L. McMillan, Phys. Rev. B **14** (1976) 1496.
- 10) 斯波弘行, 日本物理学会誌 **40** (1985) 766.
- 11) K. K. Fungt, S. McKernan, J. W. Steeds, and J. A. Wilson, J. Phys. C Solid State Phys. **14** (1981) 5417.
- 12) C. H. Chen, J. M. Gibson, and R. M. Fleming, J Phys. Rev. B **26** (1982) 184.
- 13) K. Nakanishi and H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. **52** (1983) 1278.
- 14) H. Shiba and K. Nakanishi, Phenomenological Landau theory of charge density wave phase transitions in layered compounds, in Structural Phase Transitions in Layered Transition Metal Compounds, edited by K. Motizuki (Springer, Dordrecht, 1986), pp. 175 – 266.
- 15) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 57.
- 16) J. Okamoto, C. J. Arguello, E. P. Rosenthal, A. N. Pasupathy, and A. J. Millis,

Phys. Rev. Lett. **114** (2015) 026802.

- 17) S. Sheng, M. Abdo, S. Rolf-Pissarczyk, K. Lichtenberg, S. Baumann, J. A. J. Burgess, L. Malavolti, and S. Loth, Nat. Phys. **20** (2024) 1603.

修正履歴

本著者最終稿は、出版社受理版から誤字の修正を以下の通り行っています。

- p.3: 「第 1 図 (c) を見てもわかるように」を「第 1 図 (b) を見てもわかるように」に修正。
- p.6: 「2 次元座標 r の原点を」を「2 次元座標 \mathbf{r} の原点を」に修正。
- p.8: 「第 4 図 (a)-(c) に示す」を「第 3 図 (a)-(c) に示す」に修正。
- p.10: 「第 3 図に、何通りかの (n_1, n_2, n_3) に対応した」を「第 4 図に、何通りかの (n_1, n_2, n_3) に対応した」に修正。