



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	STM Spectroscopy in Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF-d[3,3]) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	岡, 雄基
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11801号
Issue Date	2015-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58798
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuki_Oka_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理 学） 氏 名 岡 雄 基

学 位 論 文 題 名

STM Spectroscopy in Organic Superconductor

κ -(BEDT-TTF-d[3,3])₂Cu[N(CN)₂]Br

(有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF-d[3,3])₂Cu[N(CN)₂]Br における STM 分光)

有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂X(以降 BEDT-TTF は ET とする)は、擬 2 次元的な電気伝導を示し、最初に見つかった(TMTSF)₂X等の有機超伝導体に比べ超伝導転移温度が非常に高い($T_c > 10\text{K}$)特徴を持つ。NMR 測定や比熱測定等で従来型の *s*-波超伝導とは異なる超伝導の振る舞いが観測され、その発現機構に関して盛んに研究がなされてきた。この超伝導は、圧力を媒介として電子相関を変えて調べた相図において、超伝導の T_c が上昇する方向に隣接して Mott 転移を挟んで反強磁性絶縁相が出現する特徴を持つ。このため、スピン揺らぎを媒介とした *d*-波超伝導が有力とされている。したがって、ET 分子の部分重水素化(ET-d[n,n])等の方法で電子相関を細かく制御して、Mott 境界付近の超伝導を調べることは重要である。これまでに電子相関が相対的に弱い順に Cu(NCS)₂、d[0,0]-Br、d[2,2]-Br に対して角度分解 STS 測定が行われ、超伝導ギャップのノードの方向が決定されいずれも *d*-波の対称性を持つ $d_{x^2-y^2}$ であることが分かっている。理論的にも、スピン揺らぎのメカニズムに基づき、超伝導対称性が議論され、4 バンドモデルを用いた FLEX 近似によれば、ET 分子の電子相関が比較的小さい場合では、 $d_{x^2-y^2}$ の対称性が出現し、電子相関が大きい場合では d_{xy} の対称性になると提言されている。このようなスピン揺らぎメカニズムに基づけば、Cu(NCS)₂ から d[2,2]-Br までは電子相関はまだ弱いと理解される。本研究では、より Mott 境界付近に位置する d[3,3]-Br($T_c = 12.0\text{K}$)に対して角度分解 STS 測定を行い、超伝導の対称性を決定することを目的とする。もし超伝導の対称性が $d_{x^2-y^2}$ から d_{xy} への変化が見られれば、この有機超伝導体がスピン揺らぎによって引き起こされるものである大きな証拠になると考えられる。

測定は、まず走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いたトンネル分光測定(STS)によって伝導面(*a-c* 面)に対して行い、さらに詳細な超伝導ギャップの対称性を調べるために伝導面に垂直な側面に対して角度分解 STS を行った。角度分解 STS は、擬 2 次元的な電子バンドの伝導面に垂直な様々な側面に対して STS を行うもので、トンネル障壁に垂直な波数を持った電子によって支配されるトンネル電流の測定により、波数空間の異方的超伝導ギャップを高いエネルギー分解能で直接観測することができる。この物質の単結晶試料は、特定の 2 種類の面((1,0,1)面、(2,0,1)面)で構成された 8 角形をしており、かつ劈開等の方法で異なる側面を得ることが極めて難しいことから、これまで精細な角度分解 STS が不可能であった。そこで、より詳細な面内異方性を調べるために、集束イオンビーム装置(FIB)を用いて試料を切断し、*as-grown* 試料側面では得られない様々な角度側面に対しても測定を行った。FIB 加工においては、面指数の低い角度((1,0,0)面、(0,0,1)面、(3,0,1)面)で切断したときに、室温 STM 測定において、*as-grown* 側面と同様に ET 分子像を観察でき、

加工面に対応した STS 測定が可能であることを確認した。

伝導面(a - c 面)での STS から、観測されたギャップの形状は、これまでに研究されてきた他の κ -(ET) $_2$ X と同様に V 字形をしていた。解析は、異方的超伝導ギャップ $\Delta = \Delta_0 \cos 2\theta$ の関数を用いたラインノードモデルによって行ったが、低エネルギー領域が上手く説明できた。このことから d[3,3]-Br も異方的超伝導であると理解される。次に、試料側面での STS では、as-grown 側面((1,0,1)面、(2,0,1)面)においては、主に V 字型の超伝導ギャップが観測された。(2,0,1)面で観測されたギャップのほうがギャップの底が浅く、ギャップの幅が狭かった。解析は、トンネル遷移確率の波数依存性を考慮したラインノードモデルを用いて行った。これにより、それぞれのギャップは、(1,0,1)面ではアンタインードから 30° 、(2,0,1)面ではほぼノード付近のギャップであることが分かった。一方、FIB 加工側面では、V 字型のギャップだけではなく as-grown 側面での STS 測定ではほとんど見られなかった U 型のギャップも(1,0,0)面において再現性良く観測された。as-grown 側面と同様の解析から、この U 型のギャップはアンタインード付近に対応する超伝導ギャップであることが分かった。これらのことから、測定された超伝導ギャップは、(1,0,0)面から(2,0,1)面にかけて U 字型(アンタインード)から V 字型(ノード)に系統的に変化しており、d[3,3]-Br の超伝導の対称性は波数空間で 4 回対称性を持つ d -波であることが明らかとなった。また、ノード方向は、これまでの κ -(ET) $_2$ X と同様に波数軸から $\pi/4$ 方向にあり、まずは $d_{x^2-y^2}$ 対称性であることが分かった。この結果は、スピン揺らぎメカニズムに基づけば、Cu(NCS) $_2$ から d[3,3]-Br までに電子相関は強くなってはいるものの、未だに電子相関はそれほど強くないと理解される。また、この結果は同時に FIB 加工による加工側面に対する角度分解 STS が有機超伝導体に対して有効な方法であることを確かめるものとなっている。得られたギャップサイズは、 $\Delta_0 = 3.5 \pm 0.7 \text{ meV}$ ($2\Delta_0/k_B T_c = 6.7 \pm 1.3$)と見積もられ、弱結合の平均場理論における $2\Delta_0/k_B T_c = 4.28$ よりもかなり大きい。このことから、この超伝導は強結合 d -波超伝導であると考えられる。一方で、(1,0,0)面の STS においてアンタインードの U 字型だけでなくノード方向に対応する V 字型のギャップが観測されることもあった。これら 2 種類のギャップは同一の面で観測され、それぞれが $d_{x^2-y^2}$ と d_{xy} の対称性に対応する。つまり同一側面内に $d_{x^2-y^2}$ と d_{xy} の両方の対称性が共存している可能性を示唆している。さらに再現性はそれほど高くはないが、as-grown 面でも 2 種類のギャップが見られており、それぞれ $d_{x^2-y^2}$ と d_{xy} に対応すると考えられる。Mott 境界付近に位置する d[3,3]-Br は、超伝導領域と絶縁領域が混在して存在することがよく知られており、絶縁相領域近傍では電子相関が局所的に強くなったことで d_{xy} に対応するギャップが観測された可能性が考えられる。つまり、この結果はスピン揺らぎメカニズムで予想される電子相関の増加によって超伝導対称性の変化が部分的に起こったと解釈され、この系がスピン揺らぎメカニズムによる超伝導である強い証拠を与えるものと推測される。

以上のように、本研究では d[3,3]-Br に対して角度分解 STS 行うことで、その超伝導の対称性を決定し、強結合 d -波超伝導であることを明らかにした。また同時に、 κ -(ET) $_2$ X がスピン揺らぎ超伝導であることを支持する結果を得ることができた。さらに、FIB 加工面における STS を用いた有機物試料の表面構造や電子状態を調べる測定手法を確立した。