

学 位 論 文 題 名

Tunneling spectroscopy on the organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ with STM

(有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の STM によるトンネル分光)

学位論文内容の要旨

§ 1. 序論

現在までに電気伝導性を示す有機化合物として数十種類もの (BEDT-TTF)₂X 塩が発見され、その物性が研究されている。この系の特徴は BEDT-TTF 分子の分子軌道からなる二次元的な電子バンドにおいて伝導が起っていること及び電子相関が比較的強いことである。特定のアニオン分子 X をもつ塩では、低温で超伝導相が出現することが知られている。特に、 κ 型の BEDT-TTF 超伝導体は、比較的超伝導転移温度 T_c が高いことから多くの測定手段によってその物性が調べられている。しかし、超伝導ギャップの対称性に関しては未だ一致した解釈は得られておらず、この系の重要な研究課題の一つとなっている。また、基底状態として超伝導相に隣接して反強磁性相が存在するなど、銅酸化物高温超伝導体との類似点をもつことから (BEDT-TTF)₂X 塩の超伝導発現機構に大きな関心が寄せられている。

一方、トンネル分光測定は電子の状態密度を高いエネルギー分解能で直接的に観測することができるため、超伝導相などの電子状態を探る上で有力な研究手段である。特に、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いたトンネル分光測定は、局所的な電子状態が観測可能であること、及びトンネル障壁形成の際に試料表面の電子状態に及ぼす影響が小さいという点で極めて優れている。

本研究では、約 10 K の超伝導転移温度 T_c をもつ κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ 単結晶試料の二次元伝導面である b - c 面、及びこれに垂直な側面におけるさまざまなトンネル方向での STM 分光測定により、超伝導ギャップの直接観測を行い、この塩の超伝導ギャップの対称性を調べた。

§ 2. 実験

κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ 単結晶試料は、電解法により作成した。電気抵抗の遷移の midpoint で見積もられた T_c は 10.4 K であった。側面での STM 分光測定は、単結晶試料を b - c 面に垂直に切断して得られるさまざまな結晶面で行った。

§ 3. 結果および議論

(1) b - c 面での測定

1.5 K で単結晶試料の b - c 面で得られた dI/dV - V 曲線は、いずれも明確な超伝導ギャップ構造を示した。ギャップ端間隔で定義されるギャップの大きさ $2\Delta_p$ は試料に依存して 5.0~9.7 meV の値で変化した。これらの値は以前に報告されている値とほぼ一致している。 T_c より十分低温においてもギャップの内側には有限のコンダクタンスが残っており、 b - c 面内でギャップが異方的であることを示している。これらの dI/dV - V 曲線に対して、ギャップ Δ が $\Delta = \Delta_0 \cos 2\theta$ (θ は波数空間における方位角) で変化する d 波ギャップモデルでフィッティングを行った。その結果、一電子準位の広がり効果を考慮することにより、このモデルでゼロバイアス付近の dI/dV - V 曲線の変化を説明できることが分かった。

また、微分トンネルコンダクタンス曲線の温度変化から、 T_c 直上においてフェルミエネルギーを中心として状態密度の減少が見られ、この減少は 50 K 付近まで存在することが明らかになった。これは銅酸化物高温超伝導体に見られるような擬ギャップとして定性的に理解される。

(2) 側面での測定

b - c 面に垂直な側面では、 b - c 面内における c -軸からの角度を ϕ とするとき、 $|\phi| = 0^\circ, 30^\circ, 51^\circ, 56^\circ, 70^\circ$ の各トンネル方向に対する dI/dV - V 曲線を得た。 $|\phi| = 0^\circ, 70^\circ$ の方向では微分コンダクタンスがゼロバイアス付近で平坦な振る舞いを示したのに対して、 $|\phi| = 56^\circ, 51^\circ$ の方向ではバイアス電圧に線形な振る舞いを示した。さらに Δ_p も ϕ に依存して変化した。これらのことは、ギャップが b - c 面内で異方的であることだけでなく、STM 分光測定においてもトンネル遷移確率が波数に依存することを示している。トンネル分光測定ではギャップの絶対値のみが観測されること及び一電子準位の広がり効果を考慮して、WKB 近似に基づくトンネル遷移確率の波数依存性を取り入れ、 dI/dV - V 曲線のフィッティングを行った。この結果、 b - c 面での場合と同様に d 波ギャップモデル $\Delta = \Delta_0 \cos 2\theta$ で、 dI/dV - V 曲線の ϕ 依存性を統一的に説明できることが分かった。また、フィッティングからノードの方向は k_c -軸から $\pm\pi/4$ ずれた方向であることが明らかになった。

§ 4. まとめ

κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ 単結晶試料の b - c 面及び側面におけるさまざまなトンネル方向で STM 分光測定を行った。得られたすべての dI/dV - V 曲線は k_c -軸から $\pm\pi/4$ ずれた方向にノードを持つ d 波ギャップモデルで統一的に説明できる。このことは、この塩の超伝導オーダーパラメータが d 波の対称性を持つことを示唆している。さらに、 T_c から 50 K 付近までの温度範囲で擬ギャップの存在が明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 野 村 一 成

副 査 教 授 伊 土 政 幸

副 査 教 授 大 川 房 義

学 位 論 文 題 名

Tunneling spectroscopy on the organic superconductor κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ with STM

(有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ の STM によるトンネル分光)

超伝導を担う電子対の対称性を確定することは、超伝導の発現機構の解明に深く関わる重要な問題である。有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ の超伝導相における電子比熱や磁場侵入長などの温度依存性に関して、従来の超伝導物質とは異なる異方的な超伝導に特有の振る舞いが報告されている。一方で、 d -波超伝導体の可能性が盛んに議論されている銅酸化物高温超伝導体との類似点も指摘されている。したがって、この塩の電子対の対称性を明らかにすることは、物性物理学において極めて意義深いといえる。著者は κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ の超伝導ギャップの対称性について、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いたトンネル分光測定により研究を行った。

二次元伝導面である b - c 面での STM 分光測定において、明確な超伝導ギャップを観測し、その試料依存性、探針-試料間距離を調べた。著者は、観測されたギャップに対して d -波の対称性をもつギャップモデルによりフィッティングを行い、このモデルにより得られたスペクトルを説明できることを明らかにした。また、ギャップの温度依存性について調べ、超伝導転移温度より高温側において擬ギャップの振る舞いが出現することを見出した。

b - c 面に垂直な側面における測定では、ギャップ構造がトンネル方向に依存することを見出した。著者は、この振る舞いを WKB 近似によるトンネル遷移確率の波数依存性を考慮した d -波ギャップモデルで解析し、 b - c 面でのスペクトルも含めて d -波ギャップモデルで統一的に説明できることを示した。さらに、ノードの方向が k_b -軸、 k_c -軸から $\pm\pi/4$ ずれた方向であることを明らかにした。

また著者は、各温度でのスペクトルのフィッティングから、一電子準位の広がりを表すパラメータ Γ の温度依存性を求めた。そして、この温度依存性を考慮することで、セロバイアスコンダクタンスの温度依存性の実験結果が再現されることを示した。

以上のように著者の研究は、超伝導ギャップを直接観測できるという STM 分光測定の特徴を活かして κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ の超伝導ギャップを実験的に調べ、その対象性を明らかにしたものであり、有機超伝導体における超伝導発現機構の解明に

大きな寄与をなすものである。

よって著者は、北海道大学（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。