

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25610083

研究課題名(和文) FIB加工を応用した有機超伝導体の角度分解トンネル分光法の開発

研究課題名(英文) Development of Angle-resolved STM Spectroscopy on Organic Superconductors with use of FIB processing

研究代表者

野村 一成 (Nomura, Kazushige)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・特任教授

研究者番号：80128579

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：劈開性を持たない有機超伝導体の系で、超伝導ギャップの対称性を決定するため、FIB加工を導入し、単結晶試料の特定の結晶面を得て角度依存のSTM分光測定を行う手法を開発した。加工した結晶面は、STM観察の結果、角度依存のSTM分光を行うためには、面指数が低い面でなければならないことが分かり、この手法の適用範囲を確立した。さらに、これを用いて有機超伝導の系で、電子相関の増大に伴うd波超伝導のノードの方向が変化する振る舞いを観測し、その発現機構に新たな知見を得た。

研究成果の概要(英文)： In order to determine the symmetry of superconducting gap in the system of the organic superconductors without the cleavage, we developed the method to carry out the angle-resolved STM spectroscopy measurement obtaining the specified crystal surface of single crystal with the FIB processing. We found from the STM observation that the processed surface for the angle-resolved STM spectroscopy should have the surface index with small integers, and established the coverage of this method. In addition, we found that the node direction of the d-wave superconductivity changes with the increase of electron correlation in the organic superconductor system, and obtained the new knowledge for the mechanism of superconductivity.

研究分野：低温物理学

キーワード：STM分光 有機超伝導体 FIB加工 超伝導ギャップ 異方的超伝導

1. 研究開始当初の背景

新しく見つかった酸化物超伝導や有機超伝導等の系では、従来と異なる超伝導発現機構が期待され、多くの研究が積み重ねられてきている。この中でも、超伝導ギャップの波数空間での対称性を直接的に決定する角度分解 STM 分光測定は、高いエネルギー分解能を有し有力な手段である。これまでの測定では、酸化物超伝導や有機超伝導の系では、d 波で記述される異方的超伝導ギャップが実現しており、近隣相で反強磁性相が観測されることなどから、スピン揺らぎのメカニズムが有力とされている。一方、劈開性を持たない有機超伝導の系では、結晶面の方位が限られており、詳細な角度依存の測定を行うには限界があった。これを克服するために、単結晶試料を任意の方位で加工し、角度分解 STM 分光を行えるようにすることが、研究の発展には不可欠の状況であった。

2. 研究の目的

(1) 有機超伝導体において、その発現機構を明らかにするため、その超伝導ギャップの対称性を詳細に決定することが重要であり、その有力な手法が角度分解 STM 分光である。有機超伝導体の as-grown の結晶は特定の側面のみが現れ、波数空間での連続した角度依存の測定が困難である状況を克服するため、FIB 加工を応用し、原子レベルで平坦な結晶表面を得、多くの面方位で STM 分光測定を行い、超伝導ギャップの正しい波数依存を決定する手法の開発が本研究の目的である。

(2) これを達成した上で、 κ -(ET)₂X 系の有機超伝導体の異方的超伝導ギャップを測定し、精密なノード方向の決定を行う。これにより、有力視されているスピン揺らぎメカニズムの正否を議論するデータを提供することも本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) 本研究の推進に不可欠な有機超伝導体の単結晶試料を電解法で作成した。特に、 κ -(BEDT-TTF-d[3,3])₂Cu[N(CN)₂]Br (d[3,3] 体) 及び d[2,2] 体を中心に作成した、良質の単結晶を得るため、溶媒の種類や結晶成長条件を試行した。六角形の板状結晶の方位は X 線構造解析で決定した。

(2) 角度分解 STM のための、側面を任意の角度で FIB 加工により切断した。得られた面の原子レベルでの平坦性は室温における STM 観察で調べた。特に面指数に着目し、面の平坦性ととの相関及び平坦領域の広さを明らかにした。ステップ構造の有無も調べた。

(3) 得られた側面で角度分解 STM 分光測定を行い、同一の面で再現性のあるデータが得られることを確認した。d[3,3] 体及び d[2,2]

体において、測定を行い、d-波超伝導ギャップの角度依存を調べ、異方的超伝導のノードの方向を決定した。

4. 研究成果

(1) κ -(BEDT-TTF-d[3,3])₂Cu[N(CN)₂]Br 及び d[2,2] 体の単結晶試料作成では、溶媒としてトリクロロエタンを用いた場合に良質の単結晶が得られることが明らかになった。アルゴンガスのバブリングで溶融酸素を除いた。d[3,3] 体及び d[2,2] 体では、他の塩と異なり、六角形の平板状の単結晶のみが得られることを確認した。この事実が本研究の必要性にもつながっている。X 線構造解析により結晶軸を決定したが、単結晶の外形と結晶軸に相関があることを明らかにした。このことは、多くの有機導体結晶の軸が外形から分からない中、測定上の利点となっている。角度の精密な測定を行えば、個々の結晶の X 線解析を行わなくても、結晶の方位が分かることから、特に X 線照射によるダメージがない状態で、角度分解 STM 測定が行えることになる。STM 測定の後で X 線構造解析により、結晶の方位をあらためて確認した。

(2) 作成された単結晶の側面を FIB 加工で切断し、任意の面を得たが、角度の精度は 0.1 度以下で設定できる。図 1 に FIB 加工で切断した単結晶の写真を示す。当初、任意の角度

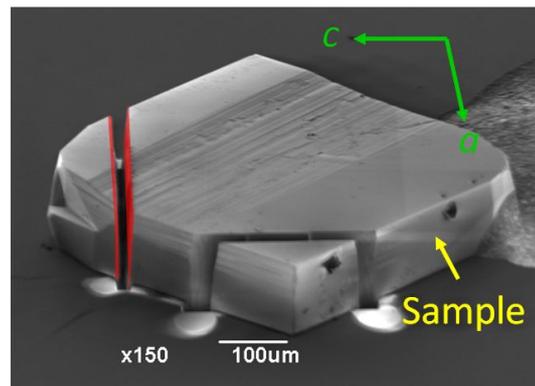
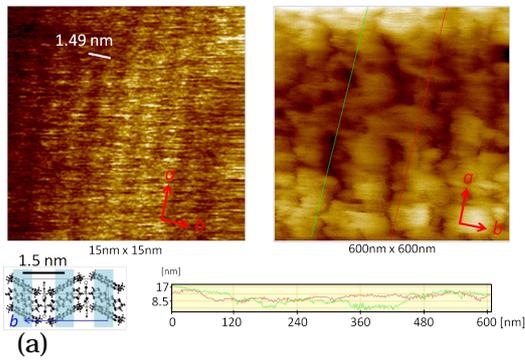
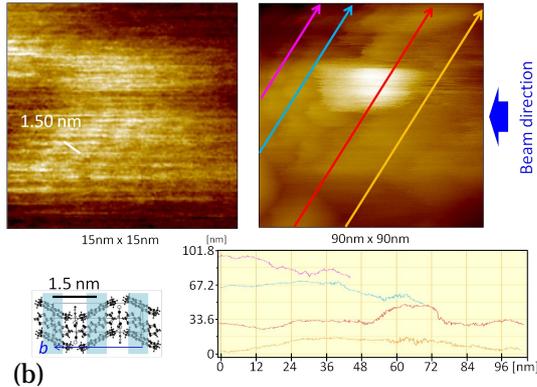


図 1. FIB 加工で切断された単結晶

の面を得て STM 分光測定を行ったが、必ずしも再現性のあるデータが得られなかった。このため、分子レベルでの平坦性を考慮し、面指数の低い面での測定を試みたところ再現性のあるデータが得られることが分かった。この FIB 加工面の原子レベルでの平坦性を確認するため、室温で STM 観察を行った。図 2 に得られた STM 像を as-grown 面の像とともに示す。いずれも分子の配列が確認でき、面指数の低い面で加工した場合、原子レベルで平坦な面が 70 nm × 70 nm 程度の領域にわたって広がっていることが確認できた。この領域は as-grown 結晶面に比べれば小さいものの、十分な広さを持っており、この領域に STM 探針を近づければ角度分解 STM



(a)



(b)

図2. 結晶面のSTMイメージ(a) as-grown面 (2,0,1) (b) FIB加工面 (1,0,0)

分光測定が可能であることが分かる。超伝導ギャップの測定は低温で行うため、低温で像を観測して探針をアプローチできることが望まれるが、現在のところ、低温でのこの結晶の原子像は観測できておらず、今後の課題となった。

また、原子レベルで平坦な領域をつなぐ中間構造も観測された。この構造は結晶面で見られるようなステップ構造とは異なり、少し傾いた面を形成していることが分かった。おそらく、as-grownの結晶面で見られる出やすい結晶面に対応するものと考えられる。したがって、確率的には小さいものの、この面で測定をする可能性もあり、データの解析に注意を要することも分かった。

(3) 角度分解STM分光測定は、主にd[3,3]体試料で行った。as-grown結晶では六角形

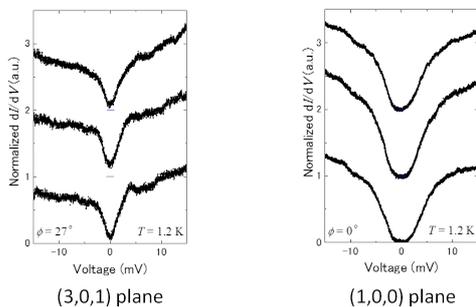


図3. FIB加工面でのトンネル微分コンダクタンス

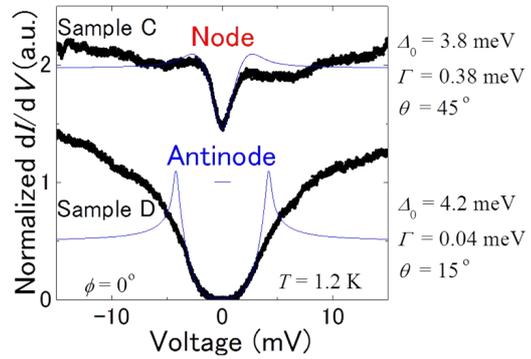


図4. FIB加工面で観測された2種類の微分コンダクタンス

の形状のため、これまでは十分な角度変化が得られていなかった。as-grown面がd-波超伝導のノードの近辺のみに対応していたせいで、アンチノードに対応する超伝導ギャップ構造がほとんど観測されていなかった。今回、FIB切断面で得られたトンネルスペクトルを図3に示す。これはいずれも再現性良く観測され、面の方位に対応したスペクトルを表すと考えられる。特に(1,0,0)面においては、(3,0,1)面でのV字型のスペクトルと異なり、ゼロバイアス近傍で平坦なU字型の構造をしており、アンチノードに対応したギャップが観測されたと理解される。この結果をas-grown面での結果と総合すると、d[3,3]体でも κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂やd[0,0]と同様に $d_{x^2-y^2}$ の対称性が安定化していると考えられ、電子相関が相当強いと考えられるにもかかわらず、スピン揺らぎメカニズムから期待される d_{xy} への変化がまだ起きていないことが明らかになった。

一方で、同一の面で異なる形状のトンネルスペクトルを観測した。この場合でも、スペクトル形状は2種類に分けられ、これ以外のもは観測されなかった。図4にその1例を示す。これは同一の面でノードとアンチノードに対応する対称性が観測されたことになり、 $d_{x^2-y^2}$ と d_{xy} の混在を意味する。この超伝導相は、相図上で反強磁性相に隣接しておりd[3,3]体では、超伝導相と反強磁性相が混在して出現することが知られており、反強磁性の周りの電子相関が極めて強い領域に超伝導が実現している可能性が期待される。すなわち、電子相関が部分的に強くなった領域でd-波の対称性が $d_{x^2-y^2}$ から d_{xy} に変化しているものとして理解される。このことは、スピン揺らぎのメカニズムによる超伝導を支持する結果である。

(4) 以上のように、本研究において劈開性を持たない結晶においてFIB加工を用いて角度分解STM分光測定を行う手法を開発した。今回の結晶は、結晶軸が互いに直交する斜方晶に属するもので行われた。有機超伝導体ではこれ以外に結晶軸が直交しない晶系に属す

るものも多く存在する。この場合のFIB加工にはさらなる技術を要すると考えられるが、今後本研究で明らかになった手法で克服することは十分可能であると考えられる。

一方で、低温でSTM観察を同時に行い、STM分光を行う手法は課題として残された。

<引用文献>

T. Arai, K. Ichimura, K. Nomura, S. Takasaki, J. Yamada, S. Nakatsuji and H. Anzai, Tunneling Spectroscopy on the Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ with STM, Phys. Rev. B63, 104518-1-5(2001).

Direct Observation of d-wave Superconducting Gap in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br with STM, K. Ichimura, M. Takami and K. Nomura, Journal of the Physical Society of Japan, 77, 114707-1-6 (2008).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

Y. Oka, H. Nobukane, N. Matsunaga, K. Nomura, K. Katono, K. Ichimura and A. Kawamoto, Tunneling Spectroscopy in Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF-d[3,3])₂Cu[N(CN)₂]Br, J. Phys. Soc. Japan, Vol.84, 064713-1-6 (2015). 査読有

DOI: 10.7566/JPSJ.84.064713

T. Minamidate, Y. Oka, H. Shindo, T. Yamazaki, N. Matsunaga, K. Nomura and A. Kawamoto, Superconducting Phase in λ -(BEDT-STF)2GaCl4 at High Pressures, J. Phys. Soc. Japan, Vol.84, 063704-1-4 (2015). 査読有

DOI: 10.7566/JPSJ.84.063704

Y. Oka, N. Matsunaga, K. Nomura, A. Kawamoto, K. Yamamoto and K. Yakushi, Charge Order in (TMTTF)₂TaF6 by Infrared Spectroscopy, J. Phys. Soc. Japan, Vol.84, 114709-1-5(2015). 査読有

DOI: 10.7566/JPSJ.84.114709

Y. Oka, N. Matsunaga, K. Nomura, K. Katono, K. Ichimura and A. Kawamoto, STM Spectroscopy on Deuterated κ -(ET-d[3,3])₂Cu[N(CN)₂]Br, Physica B460, 93-95 (2015). 査読有

DOI: 10.1016/j.physb.2014.11.047

K. Nomura, Y. Yamamoto, N. Matsunaga, S. Hirose, N. Shimohara, T. Satoh, T. Isome, Y. Liu and A. Kawamoto, Coexistence of Charge Order and Antiferromagnetism in (TMTTF)₂SbF6: NMR Study, Physica B460, 53-57 (2015). 査読有

DOI: 10.1016/j.physb.2014.11.039

[学会発表](計 6 件)

生松倫太郎, 延兼啓純, 松永悟明, 野村

一成, 河本充司, κ -(BEDT-TTF)₂[Cu(CN)₂]Br₄ における異方の超伝導ギャップ: STM 分光、日本物理学会第 71 回年次大会、東北学院大 (宮城県・仙台市) 2016 年 3 月 19-22 日 講演番号 23aBC-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 (ECRYS-2014), August 11-23, 2014, Cargese (France)

K. Nomura, Coexistence of Charge Order and Antiferromagnetism in (TMTTF)₂SbF6: NMR Study, International School and Workshop on Electronic Crystals (ECRYS-2014), August 11-23, 2014, Cargese (France)

岡雄基, 延兼啓純, 松永悟明, 野村一成, 河本充司, 市村晃一, 上遠野一広、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 (神奈川県・平塚市) 2014 年 3 月 27-30 日 講演番号 30aCL-9

Y. Oka, H. Nobukane, N. Matsunaga, K. Nomura, F. Sultana, A. Kobayashi and H. Kobayashi, Tunneling Spectroscopy on κ -(BETS)₂GaCl₄, International Workshop on "Phase Transition, Critical Phenomena and Related Topics in Complex Networks" September 9-11, 2013, 北海道大 (北海道・札幌市)

高橋周, 岡雄基, 延兼啓純, 松永悟明, 野村一成, 関春海, 井原慶彦, 河本充司、有機超伝導体 β "-(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·C₆H₅NO₂ の STM 分光、日本物理学会 2013 年秋季大会、徳島大 (徳島県・徳島市) 2013 年 9 月 25-28 日 講演番号 27aDJ-8

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野村 一成 (NOMURA, Kazushige)

北海道大学・大学院理学研究院・特任教授
研究者番号: 80128579

(2) 研究分担者

延兼啓純 (NOBUKANE, Hiroyoshi)

北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号: 60550663