

分子性導体の超伝導ギャップを光電子分光により観測

[1] 要旨

光電子分光法は物質の電子状態を直接観測できる強力な実験手法であるが、擬二次元分子性超伝導体においてはその実験の困難さからか数例しか報告例がないうえに、超伝導ギャップはおろか擬二次元伝導体に存在するべきフェルミ端も確認されていない。励起光として紫外レーザー (6 eV) を用い試料冷却を適切にコントロールすることで、光電子分光によって擬二次元分子性超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ のフェルミ端の確認と超伝導転移温度以下での超伝導ギャップの観測に初めて成功したことが報告された。

[2] 本文

分子性導体は、その構成要素を分子とする設計自由度の高さや量子物性発現の実績から、新規物性デバイス材料探索の舞台として盛んに研究が行われている。一方で、固体で発現する諸物性を大きく支配するフェルミ準位(E_F)近傍の電子構造については、バンド計算や輸送現象からの知見に依る部分が大きく、直接的な電子状態観測はあまり行われてこなかった。

光電子分光法(Photoemission spectroscopy: PES)は物質に光を入射して、外部光電効果によって真空中に飛び出した電子のエネルギーを測定することにより、物質中の占有電子状態を直接的に観測できる実験手法である。更に光電子の放出角度を併せて測定することで電子の運動量の情報も得ることができる角度分解光電子分光法(Angle resolved photoemission spectroscopy: ARPES)という他に類を見ない非常に強力なプローブにもなり、様々な特異電子物性研究における切り札として重要な役割を担っている。

一方で、分子性導体においては光電子分光によるバルク状態の研究例は少なく、特に擬二次元分子性超伝導体については数例あるのみである。その数例においても、擬二次元性に由来するフェルミ端やフェルミ準位において meV オーダーで変化する超伝導電子状態は報告されていない。分子性導体の光電子分光においては、励起光によるラディエーションダメージによって電子構造が変化してしまうことが知られている。他にも冷却や表面準備などにおいても大きな困難が存在し、分子性超伝導体の光電子分光測定は極めて困難である。しかし、これらの問題を解決しフェルミ準位近傍の電子構造を捉えることができれば、ARPES を適用することが可能であり、分子性導体の電子構造研究が大きく進展すると考えられる。超伝導ギャップ自体はトンネル分光で観測されているが、ARPES での観測はその異方性や超伝導を引き起こすグルーオンの特定など極めて重要な知見を得ることが可能であり、大きな期待がかけられている。

今回、大阪大学大学院基礎工学研究科と東京大学大学院工学系研究科の研究グループは、ラディエーションダメージが小さい 6 eV のレーザーを励起光とした分子性導体研究に適した光電子分光装置 (図 1 上) を開発し、適切な冷却プロセスと蓄積されたノウハウに基づいた表面処理を行うことで、分子性超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の常伝導状態におけるフェルミ端と超伝導状態における超伝導ギャップの直接観測に初めて成功した (図 1 下)。このことは、PES が分子性超伝導体の研究においても有効であり、ARPES も実現可能であることを示している。この成果は JPSJ の 2025 年 7 月号に掲載された。

ARPES では特定の波数における電子状態を知ることができるが、本研究で得られた電子状態は波数空間を積分したものであり、超伝導状態もフェルミ面上の各波数における超伝導状態の和として得られている。そのため、超伝導ギャップがフェルミ面上のすべての波数で等しく開いている s 波（ダインズ関数）と四回対称のノード（超伝導ギャップがゼロとなる点）を持つ d 波を仮定した関数（拡張ダインズ関数）でフェルミ準位近傍の電子状態のフィッティングを試みた。本研究では、測定効率を重視してエネルギー分解能をそれほど高く設定していないため、両者でのフィッティングにおいてスペクトル再現性に大きな差異がなく、異方性が特定できるような結果とはならなかった。しかし、フィッティングから得られる超伝導ギャップサイズ Δ とブロードニングパラメーター Γ には両者で明らかな違いがみられた。BCS 理論においては、 Δ と超伝導転移温度 T_c の間には $2\Delta/k_B T_c \sim 3.5$ の関係が弱結合の極限としてあることが知られている。s 波と d 波の Δ から得られる値はそれぞれ 2.01、3.01 となっており、それぞれ 3.5

よりは小さいものの s 波のそれは値がかけ離れており、d 波の値のほうがより妥当といえる。また、 Γ はスペクトルのブロードニングを支配する値であり、超伝導準粒子が特定の波数で散乱されることのない s 波では小さく、ノードで散乱される d 波では大きくなる。単純金属等の s 波超伝導体の Γ は 0.2 meV 程度であり、今回得られた 0.7 meV はそれよりも明らかに大きい。一方で、d 波対称性を持つ銅酸化物高温超伝導体において得られた Γ は T_c でスケールすると 0.6 – 1.2 meV 程度に相当し、今回得られた 0.45 meV に近い。このことから κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ の超伝導ギャップは d 波対称性を持つと結論付けられた。本研究成果は、従来不可能であった PES による分子性超伝導体の超伝導ギャップ観測が可能であることを示したものであり、分子性超伝導体においても、金属間化合物などと同様の超伝導電子状態の研究が可能であることを意味する。それは、分子性超伝導体の ARPES による電子状態研究が可能であることも示しており、ARPES が銅酸化物・鉄系高温超伝導体やトポロジカル超伝導体などで果たしている重要な役割を、分子性超伝導体においても担えることが示された重要な結果であり、今後の PES・ARPES による分子性超伝導体全般の研究の進展が期待される。

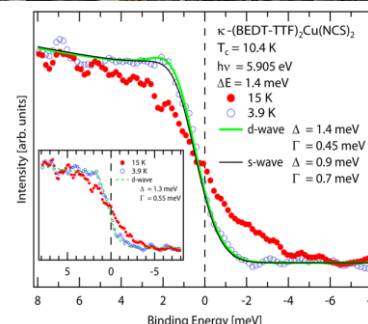
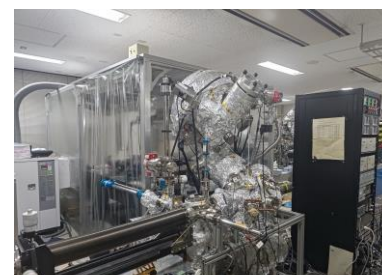


図 1. 上)レーザー光電子分光装置。下)観測された超伝導ギャップ

原論文 (2025 年 6 月 6 日公開済)

Direct Observation of a Superconducting Electron Structure of κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ by Photoemission Spectroscopy Using a 6-eV-Laser

K. Mizukami, K. Sorime, H. Yomosa, H. Takahashi, S. Ishiwata, K. Miyagawa, K. Kanoda, H. Fujiwara, A. Sekiyama, and T. Kiss, J. Phys. Soc. Jpn. **94**, 073701 (2025).

< 情報提供：木須孝幸（大阪大学大学院基礎工学研究科） >