

擬二次元有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の 軟 X線光電子分光

伊藤 孝寛^a、木須 孝幸^b、竹内 智之^a、鎌倉 望^a、辛 埴^{a,b}、鹿野田 一司^c

^a理化学研究所・播磨研究所、^b東京大学物性研究所・理学研究科、^c東京大学・工学部

背景： ドナー分子とアクセプター分子の間の電荷移動を介して伝導を示す有機導体系は、半導体デバイスにかわる次世代機能性物質として近年注目を集めている。特に、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br に代表される擬二次元有機導体系は、超伝導および磁性が発現する系として知られ、その多彩な機能(超伝導、磁性等)の起源に興味を持たれている[1]。しかしながら、その物性を理解する上で重要なフェルミ準位近傍の電子状態については、未だ統一的な見解が得られていない。これは、電子状態を理解する上で必要不可欠な状態密度(特に、バンド構造)が、実験的に明らかにされていないことに起因する。

物質のバンド構造およびフェルミ面を実験的に決定する上で最も直接的な実験法として、光電子分光法があげられる。しかしながら、有機導体系における光電子分光研究は試料サイズが小さい、劈開表面において絶縁層が形成されるといった困難からほとんど報告されていない現状に有る。

本研究では、擬二次元有機導体系におけるフェルミ準位近傍の本質的電子状態の直接観測を目的として、現在発見されている有機導体系の中でも最も高い超伝導転移温度($T_c=11.6$ K)を持つ[1]ことから注目されている κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br について軟 X線光電子分光を行った。

実験： 測定はBL25SUにおいて励起エネルギー $h\nu=350$ eVおよびCu 2p-3d共鳴・非共鳴エネルギー937.73・925.70 eVを用いた。測定時のエネルギー分解能は50 meVおよび

150 meVに設定した。限られたマシンタイムの中で十分な徐冷を行った上での低温測定を行うのは困難という理由から、本研究における測定温度は室温に設定し、高温金属相での基本的電子状態を得た。光電子分光測定に必要な清浄試料表面は 5×10^{-8} Paの超高真空中で単結晶試料を(010)面について劈開することにより得た。

結果、および考察： 図1に、軟X線350 eVを用いて得られた価電子帯における κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brの光電子スペクトルを示す。スペクトルは全体的にこれまでに報告されている真空紫外線を用いた測定結果と矛盾しない [2,3]。真空紫外領域と軟X線領域における光励起断面積の違い [4]から、5 eV付近の強いピーク構造および

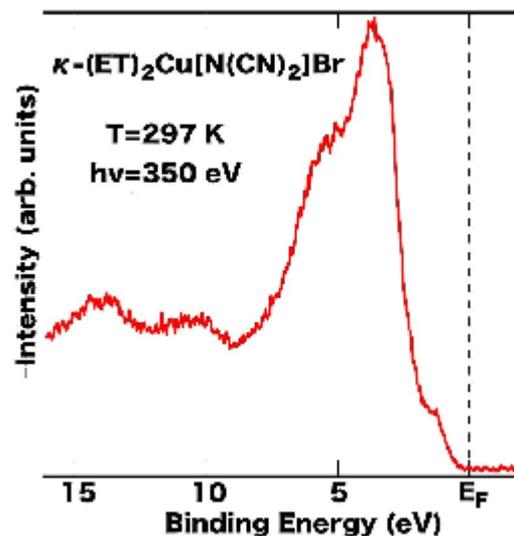


図1 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の価電子帯における軟X線光電子スペクトル

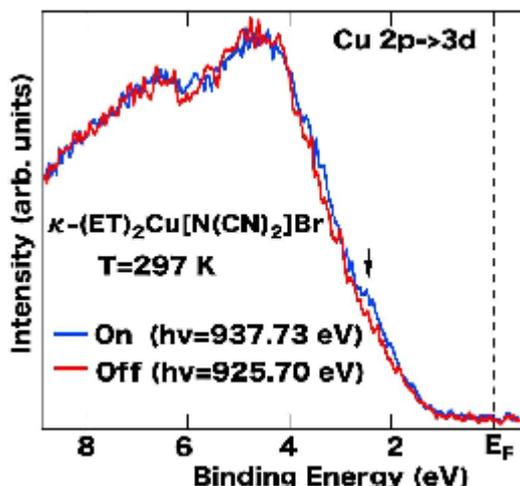


図2 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の Cu 2p→3d 吸収端におけるバルク敏感共鳴光電子スペクトル

10-15 eVにおけるブロードな構造はそれぞれS 3p軌道およびC sp軌道に帰結される。2 eV付近におけるブロードなピーク構造は、Cu 2p-3d吸収端 (937.73 eV) において共鳴増大することから、主にCu 3d電子による構造であると考えられる (図2参照)。以上の結果から、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]BrにおけるCu 3d電子がフェルミ準位から離れて局在し、伝導にほとんど寄与していないことを示している。更に、この系における伝導は主にBEDT-TTF分子の π 軌道により担われていると考えられる。このことは、第一原理バンド計算の結果[5]と矛盾しない。

次に、伝導に関わる π 電子状態を調べるためにフェルミ準位近傍における詳細測定を行った。その結果、明確な金属的フェルミ端は(測定誤差の範囲内で)観測されることが明らかになった (図3参照)。このことは、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brが二次元金属であることと矛盾する。このような矛盾の起源は现阶段では明らかでないが、(1)フェルミ準位近傍の π 軌道を形成するsp電子に対する光励起断面積が、バルク敏感な軟X線領域で小さいこと、もしくは、(2)キャリアー数が非常に小さいこと等が本質的な原因として考えられる。

今後の課題： 今回、高分解能軟X線光電子分光を用いて、擬二次元有機超伝導帯

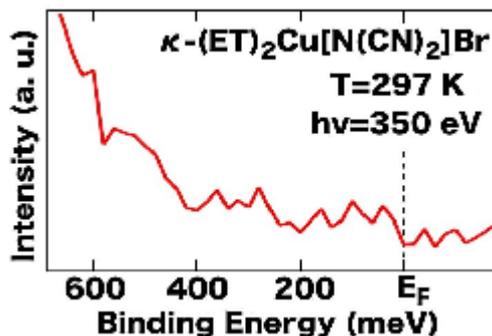


図3 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br のフェルミ準位近傍における高分解能軟X線光電子スペクトル

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]BrにおけるCu 3d電子は高結合エネルギー側で局在し、その伝導はドナーBEDT-TTF分子の π 軌道により担われることが明らかになった。しかしながら、本研究では二次元金属であるにも関わらず「フェルミ端」が明確に観測されないなどの問題点が残った。一方で、最近の光伝導度の結果から、高温相においては、この系が良い金属相になっていないことが示唆されている。そのため、今後、徐冷を行った上で本質的な低温金属相における精度の良い測定を行うことが、擬二次元有機伝導体系における機能の起源を明らかにする上で重要であると考えられる。

参考文献

- [1] T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic Superconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- [2] A. Sekiyama *et al.*, Phys. Rev. B **56** (1997) 9082.
- [3] R. Liu *et al.*, Phys. Rev. B **51** (1995) 13000.
- [4] J. J. Yeh and I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables **32** (1985) 1.
- [5] W. Y. Ching *et al.*, Phys. Rev. B **55** (1997) 2780.