



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Surface atomic-layer superconductors modified by adsorption of organic molecules [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	横田, 健太
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15273号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/89415">https://hdl.handle.net/2115/89415</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	Kenta_Yokota_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 横田 健太

## 学位論文題名

Surface atomic-layer superconductors modified by adsorption of organic molecules  
(有機分子吸着により変調された表面原子層超伝導体の研究)

近年、二層グラフェンをはじめとする様々な系において原子層超伝導体が発見され、注目を集めている。原子層超伝導体において、表面界面の影響は全系に及ぶ。そのため表面界面の影響を強く受け、超伝導特性が変化しやすい。この特性を活かすことで、原子層超伝導は“新物質作製”、“超伝導転移温度( $T_c$ )上昇”のどちらにおいても有効なプラットフォームとなりうる。本研究では、有機分子吸着によって表面原子層超伝導体の超伝導特性を変調させ、そのメカニズムを解明することを目的として行った。有機分子は作製の自由度が高いことから、有機分子が原子層超伝導特性に及ぼす影響を解明することで、より相性の良い組み合わせを作り出すことも可能となる。

内橋らは、 $\text{Si}(111)-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$ (以下、 $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$ と呼ぶ)原子層超伝導体表面上に、有機分子を吸着させることで  $T_c$  を変調できることを発見した。彼らの研究によって、 $T_c$  の変化には「電荷移動」「吸着構造」「スピン磁気モーメント」が寄与していることが示唆された。一方で、電荷移動による  $T_c$  上昇は、報告例が  $\text{CuPc}$  吸着の場合のみである。そのため、 $T_c$  上昇の起源が、本当に電荷移動に帰することができるかどうかは明らかではない。また、これまでの研究において吸着構造が  $T_c$  に与える影響について議論されているものの、スピン磁気モーメントの寄与を排しきれておらず、問題を複雑にしている。以上の背景から本研究では、“有機分子による電荷移動が表面原子層超伝導体を与える影響の解明”及び“有機分子の吸着構造が表面原子層超伝導体を与える影響の解明”を目指した。

まず  $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$  上に  $\text{ZnPc}$  を吸着させ、超伝導特性変化を調べた。電子輸送測定から  $\text{ZnPc}$  吸着によって  $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$  の  $T_c$  が上昇することがわかった。被覆率  $\sim 1$  ML で最大の  $T_c$  上昇幅  $\Delta T_c$  を示し、 $T_c$  は 11% 上昇した。この値は、先行研究で報告された  $\text{CuPc}$  吸着による  $\Delta T_c$  の 2.7 倍である。さらに、走査トンネル顕微鏡 (STM) 測定から、 $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$  表面上で  $\text{ZnPc}$  薄膜は、 $\text{CuPc}$  薄膜構造と同様の構造であることが観測された。角度分解光電子分光 (ARPES) によって、 $\text{ZnPc}$  吸着による

$(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In のフェルミ面のサイズ変化を調べ、そこから電荷移動量を見積もった。その結果 1 分子あたりの電荷移動量  $\Delta n_{\text{mol}} = -0.31 \pm 0.59e$  であった。これは、CuPc1 分子あたりの電荷移動量  $\Delta n_{\text{mol}} = -1.53 \pm 0.32e$  と比べて、20%程度である。第一原理計算によって得られた ZnPc, CuPc1 分子あたりの電荷移動量はそれぞれ、 $\Delta n_{\text{mol}} = -0.76e$ 、 $\Delta n_{\text{mol}} = -1.61e$  であった。この結果は、ZnPc による電荷移動量は CuPc によるそれよりも明らかに少ないという点で、ARPES の結果と定性的に一致する。これらの結果から、 $\Delta T_c(\text{ZnPc}) > \Delta T_c(\text{CuPc})$  である一方で、 $|\Delta n_{\text{mol}}(\text{ZnPc})| < |\Delta n_{\text{mol}}(\text{CuPc})|$  であることが分かる。このことから、有機分子吸着による  $T_c$  上昇の起源は電荷移動による効果ではないと結論付けられる。一方で有機分子吸着による  $T_c$  上昇の起源は、明らかになっていない。本研究では  $T_c$  上昇の起源として、有機分子による Push-back 効果を提案した。有機分子による Push-back 効果によって、単位体積当たりの状態密度  $N(E_F)$  と電子間引力ポテンシャル  $V$  が増大し、 $T_c$  が上昇したと考えられる。

次に  $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In 上に PTCDA を吸着させ、超伝導特性変化を調べた。電子輸送測定から、PTCDA 吸着によって  $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In の超伝導が抑えられることが分かった。注目すべき点は、PTCDA 吸着によって  $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In の抵抗値が著しく上昇した点である。最終的には被覆率 1.9 ML で、 $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In の伝導特性は絶縁性を示した。一方で ARPES によるフェルミ面測定から、PTCDA 吸着後も  $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In のフェルミ面の形状は変化せず、PTCDA 膜下において  $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In の構造が保持されていることがわかった。また、コアレベルの測定から PTCDA- $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In 間の化学結合によるピークシフトは検出されず、PTCDA- $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In 間はファンデルスワールス相互作用と僅かな電荷移動による相互作用が働く、相互作用の弱い物理吸着であると結論付けられる。STM 測定からは、 $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In 表面上の PTCDA は不規則配列することが明らかとなった。PTCDA と  $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In 間の相互作用が弱いにも関わらず、PTCDA 吸着による抵抗値の大幅な増大を示した。この理由について、本研究では以下の仮説を提案した。PTCDA は  $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In 表面上で不規則配列し、また分子両端が分極しているため、 $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In の伝導電子に対して強い不規則ポテンシャルをもたらし、伝導電子を散乱させる。これによって、抵抗値の増大および、超伝導の抑制を引き起こしたと考えられる。

ZnPc 吸着による研究結果から、有機分子吸着による  $T_c$  上昇の起源はホールドーピングではないこと、一方で PTCDA 吸着による研究結果から、 $T_c$  を上昇させるためには、分子膜の規則性が重要であることを明らかにした。本研究によって得られたこのような知見は、全く新しいものであり、今後、原子層超伝導体の  $T_c$  を上昇させ、 $T_c$  変調のメカニズムを理解するための、重要な知見を与えるだろう。