



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	https://hdl.handle.net/2115/89415
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Kenta_Yokota_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (理 学) 氏 名 横田 健太

審査担当者 主査 客員教授 内橋 隆
副査 教授 小田 研
副査 客員教授 山瀬 博之

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)

博士学位論文審査等の結果について (報告)

近年、グラフェンを始めとする2次元物質や表面界面系などにおいて原子層超伝導体が発見され、注目を集めている。原子層物質は、表面界面の影響が全系に及ぶという際立った特徴をもつ。本論文では、この性質を利用して有機分子吸着によって表面原子層超伝導体の特性を変調させること、およびそのメカニズムを解明することを目的として行ったものである。有機分子は設計の自由度が高いことから、有機分子が超伝導特性に及ぼす影響を解明できれば、将来的には最適な有機分子との組み合わせが実現できると期待される。

特に本論文では、Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In (以下、($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In と呼ぶ) 原子層超伝導体に有機分子が吸着した系について詳細な研究を行った。すでに指導教員のグループにより、銅フタロシアニン (CuPc) を表面吸着させることでわずかに Tc が上昇することが報告されていた。この研究においては、Tc の上昇は CuPc からインジウム原子層への電荷移動 (ホールドーピング) に起因するものと解釈されていたが、より大きなホールドーピングを与える他の有機分子では逆に Tc が低下してしまう例も存在し、この解釈には疑問の余地があった。そこで、フタロシアニン分子の配位金属原子を Cu から Zn に置換した亜鉛フタロシアニン (ZnPc) を用いることで、Tc に影響を与える他の条件を変えないこと、電荷移動の影響を解明することを試みた。

実験結果は予想を裏切るものだった。光電子分光測定によって得られた ZnPc の吸着による電荷移動量は一分子あたり $\Delta n_{\text{mol}} = -0.31 \pm 0.59e$ であり、CuPc による電荷移動量の $\Delta n_{\text{mol}} = -1.53 \pm 0.32 e$ よりも明らかに小さい。また、第一原理計算でも定性的には同様の結果が得られた。上述したように Tc の上昇がホールドーピングによるものだとすると、CuPc に比べて ZnPc による Tc の上昇は小さいことが予想されるが、電子輸送測定によって得られた Tc の上昇値は、CuPc 吸着による値と比べて約 2.7 倍も大きかった。すなわち、この系における Tc の上昇は電荷移動によるものではないことが明確に示された。さらに第一原理計算を行ったところ、($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In のフェルミ準位付近での状態密度はエネルギーの上昇とともに増加すること

がわかった。よって BCS 理論によるとホールドーピングによって T_c は低下するはずであり、この結果からも電荷移動による T_c の上昇というメカニズムは否定される。

本論文では、 T_c 上昇の起源として、表面系において普遍的に観測されるプッシュバック効果を提案した。すなわち、表面においては電子の波動関数が真空側に染み出しており、そのために伝導電子と格子との相互作用が弱められているが、有機分子が吸着したことによって電子の波動関数がパウリ反発によって押し戻され、電子—格子相互作用が強められる。このために、BCS 機構によって T_c が上昇すると考えられる。この機構は ZnPc と CuPc に対して同じように働くが、CuPc ではホールドーピングの効果によって T_c が下がったと考えると、実験結果を説明できる。このプッシュバック効果の検証は今後の課題であるが、表面系の原子層超伝導体の T_c を上昇させる一般的な原理になり得るため、注目に値すると考えている。

本論文では PTCDA 分子の吸着による T_c の変化についても詳細な研究を行った。光電子分光測定によると PTCDA と $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In との間に化学結合は存在せず、弱い物理吸着しか存在しない。しかし、PTCDA の吸着によって超伝導は破壊され、試料抵抗値が 3 桁ほども上昇するという、予想外の結果を得た。これは、PTCDA の吸着構造が不規則であり、分子が大きな分極をもつことからクーロンポテンシャルによって強い電子散乱が引き起こされたためと考えられる。すなわち、分子吸着によって超伝導の T_c を上昇させるためには、分子の規則配列が非常に重要である。実際、ZnPc は $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In とよく整合した周期構造をとるため、試料抵抗値は 30% ほどしか上昇しない。このため、 T_c の明確な上昇が観測されたと考えられる。

以上をまとめると、本論文では原子層超伝導体 $(\sqrt{7}\times\sqrt{3})$ -In の T_c を上昇させる原因として、これまでに考えられてきた電荷移動効果を明確に否定し、これに代わるメカニズムとして、吸着した有機分子が伝導電子に及ぼすプッシュバック効果を提案した。また、 T_c の上昇のためには、有機分子の規則配列が重要となることを示した。本成果は、現在盛んに研究が行われている表面界面における 2 次元超伝導体に関する新しい知見をもたらし、物性物理学研究の新しい展開に寄与するものである。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。