

CuPc, F₁₆CuPc 吸着 Si(111)-(√7 × √3)-In 表面の 構造、電子状態、超伝導計測

Unsubstituted and Fluorinated Cu-phthalocyanine Overlayers on Si(111)-(√7 × √3)-In Surface:
Adsorption Geometry, Charge Polarization, and Effects on Superconductivity

筑波大数物¹, NIMS^{2,○}, 角 直也¹, 山田 洋一¹, 佐々木 正洋¹, 吉澤 俊介², 荒船 竜一², 内橋 隆²

Tsukuba Univ.¹, NIMS², [○]N. Sumi¹, Y. Yamada, M. Sasaki, S. Yoshizawa, R. Arafune², T. Uchihashi

E-mail: n.sumi.may@gmail.com

[背景]

In が吸着した Si(111)-(√7 × √3)-In 表面超構造(√7 × √3-In)は約 3 K で表面の In 原子層で超伝導転移を示す[1]。表面超伝導体は有機物を吸着させることで電子状態や超伝導転移温度を変調することができ、√7 × √3-In 上にフタロシアニン(Pc)を吸着させると、Pc の中心金属や被覆率に依存して超伝導転移温度 T_c が変化することが報告された[2]。ここでは Pc が持つ中心金属や表面へのホール供給などが影響していると考えられているが、その機構は十分に明らかではない。そこで本研究では、中心金属のspin状態は同一でアクセプター性の異なる銅フタロシアニン(CuPc)とフッ化銅フタロシアニン(F₁₆CuPc)によるドーピングを比較することで表面超伝導体の転移温度変化の機構解明を目指す。

[方法]

実験は全て超高真空中で行った。√7 × √3-In は、清浄な Si(111)-7×7 表面に In を蒸着した後に、300°C で 10 秒間加熱することで作製した。CuPc と F₁₆CuPc はそれぞれ単層程度蒸着した。それぞれの試料の構造は STM を用いて計測し、電子状態は PF-BL13B において光電子分光を行った。電気伝導計測は四端子法により in-situ で、1.6K から室温の範囲で計測した。STM、電子状態計測は室温で行った。

[結果]

Fig.1 に F₁₆CuPc と CuPc を√7 × √3-In に吸着させた STM 像を示す。F₁₆CuPc は長方形のユニットセル(a, b)と多くのドメインバウンダリーを持つ列構造(c, d)を形成した。一方、CuPc はよくオーダーした長方形のユニットセル(e, f)を形成した。CuPc は基板に対して格子整合であることが報告されている[2]。吸着形態の違いは F₁₆CuPc が CuPc に比べて分子が大きいことから、基板に対して格子不整合になっているためだと考えられる。一分子の構造に注目すると、F₁₆CuPc はいずれの構造も傾斜吸着していたが、CuPc は基板に対して face-on の吸着をしていた。

Fig.2 に√7 × √3-In 上に F₁₆CuPc 及び CuPc を 1ML 蒸着した場合の光電子スペクトルの結果を示す。基板に CuPc と F₁₆CuPc を吸着させると、√7 × √3-In のフェルミ準位近傍のスペクトル強度は減少し、新たに矢印で示した分子軌道に由来するピークが現れた。このピークは点線で示した孤立状態の分子の理論計算の結果をとよく一致している。このことから、基板と分子の相互作用は弱く、分子と基板間で電荷の移動はほとんどないことが示唆された。

Fig.3 に基板を含めた計算モデルと吸着前との差電荷の計算結果を示す。DFT 計算から√7 × √3-In の電荷は分子側に引き寄せられ、分子-基板間に存在していた。このことから、分子は自身の電子状態を変えずに基板の電子状態を変調していることが明らかとなった。

また、これらの系の真空中での電気伝導計測を行ったところ、F₁₆CuPc 吸着√7 × √3-In の超伝導転移温度は蒸着量の増加に伴い低下した。これは、いずれの被覆率においても転移温度の上昇が見られた CuPc の場合とは対照的である。これは吸着形態の違いによって、Pc の中心金属の Cu が持つ spin 偏極した軌道と In との相互作用の大きさが転移温度に影響していると考えられる。

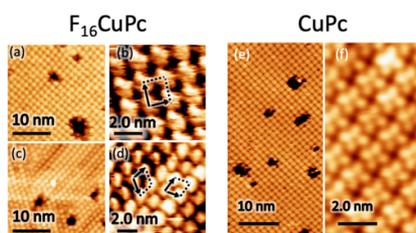


Fig.1 STM images of F₁₆CuPc and CuPc on √7 × √3-In

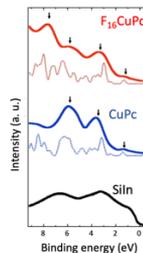


Fig.2 UPS spectrum √7 × √3-In covered with F₁₆CuPc and CuPc

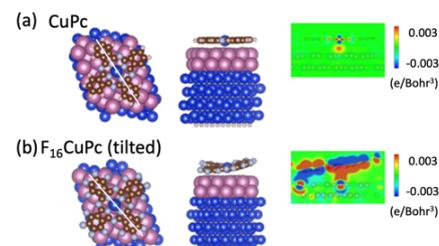


Fig.3 DFT calculation model and differential charge density distributions of the CuPc and F₁₆CuPc on √7 × √3-In

[1] T. Uchihashi et al. Phys. Rev. Lett. 107, 1–4 (2011).

[2] S. Yoshizawa et al. Nano Lett. 17, 2287–2293 (2017).