

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24340086

研究課題名(和文)正逆光電子分光による芳香族炭化水素超伝導体の電子構造研究

研究課題名(英文)Electronic structure of aromatic hydrocarbon superconductors studied by photoemission spectroscopies

研究代表者

横谷 尚睦 (Yokoya, Takayoshi)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：90311646

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,500,000円

研究成果の概要(和文)：ポタシウム(K)ドーピングピセンの電子状態を光電子分光により研究した。また、真空蒸着膜に対して電気抵抗測定およびすれすれ入射X線回折(GIXD)実験を行い、電気伝導性および結晶配向に対する知見を得た。HOPG上に作製したピセン真空蒸着膜の光電子分光実験から、Kドーピング量に依存してフェルミ端の出現と消失を観測した。この結果は作製した真空蒸着膜の金属性を示唆する。電気抵抗測定からはKドーピング量に依存した電気伝導率の特徴的な変化を見いだした。この結果はピセン真空蒸着膜へのKのドーピングを示す。また、GIXDからは基板によりピセン膜の配向が異なる可能性を示唆する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：Electronic states of potassium (K) doped picene have been studied by photoemission spectroscopies. Resistivity and GIXD measurements have been also performed on picene films synthesized under ultrahigh vacuum. Photoemission studies on K evaporated picene films showed appearance and disappearance of Fermi edge as a function of K concentration, suggesting the metallic nature of the picene film with certain K concentration. Resistivity change as a function of evaporation time shows characteristic two-peak structure, indicating K doping into a pristine picene film. GIXD studies indicate that picene films with different orientations can grow depending on the substrates.

研究分野：光電子固体物性

キーワード：芳香族炭化水素 超伝導 電子構造 光電子分光 真空蒸着薄膜

1. 研究開始当初の背景

電子-格子相互作用をクーパ対形成の媒介力とする超伝導において、超伝導転移温度 (T_c) は、静的な格子歪みが起こらなければ、デバイ温度や電子-格子相互作用の増大に伴って上昇することが期待される。炭素を主要な構成元素とする超伝導体においては、軽質量の炭素による高周波数フォノンと炭素-炭素間の共有結合性による強い電子-格子相互作用とが高 T_c 超伝導体を実現するとの期待から超伝導体探索が行われている。2010年に発見されたカリウム (K) ドープピセン超伝導体 (T_c の最高値 17 K) は、芳香族炭化水素において初めての超伝導体である。その後、コロン、フェナントレン等でも金属原子をドープすることにより超伝導性が発現することが報告されている。また、K ドープディベンゾペンタセンでは $T_c = 30$ K も報告された。

ピセン固体の結晶構造は、ピセン分子が a - b 面内にヘリングボーン型配列して形成された擬二次元ピセン層が c 軸方向に積層している。純粋なピセン固体は半導体であるが、ドープにより超伝導を示す。ドープされたアルカリ金属は擬二次元ピセン層内に導入されると考えられている。

超伝導機構については、 T_c の圧力依存性が BCS の予測と異なることから、エキゾチック超伝導の可能性も示唆される。新物質において超伝導の機構を明らかにする為には、物性を左右するフェルミ準位 (E_F) 近傍の微細電子構造の実験的な観測により、伝導性および超伝導性を支配する相互作用を実験的に明らかにすることが不可欠である。理論的には、バンド計算や分子軌道計算等による研究から、電子-分子内振動相互作用の重要性が指摘される一方で、電子相関効果の重要性も指摘される。ピセン分子とドープされた K 原子の軌道混成の重要性も示唆されている。電子構造の実験的な研究の重要性が増す中、我々のグループは光電子分光により純粋ピ

センと K ドープピセン (K ドープ量 $x \sim 1$) の価電子帯を測定しドープによる変化が非リジットバンド的であることを世界に先駆けて報告した。

2. 研究の目的

本研究では、金属ドープ芳香族炭化水素超伝導体の超伝導機構解明を目指して、伝導性および超伝導性を支配する相互作用を実験的に明らかにする為に、金属ドープ芳香族炭化水素超伝導体とそれらの関連物質について、光電子分光を主とした分光手法により電子構造を実験的に明らかにすることを目的として研究を行った。

3. 研究の方法

(1) バルク試料の電子状態の研究

超伝導を示すバルク試料について光電子分光を主たる手法としてその電子状態および化学状態を研究する。

(2) K ドープピセン膜の電子構造の研究

大気下において不安定な試料の電子状態の直接観測、および電子状態の K ドープ量依存性を直接観測する為に、超高真空下において真空蒸着において作製した膜試料に対して光電子分光のその場観測を行う。これにより、価電子帯、フェルミ準位近傍の電子状態 (常伝導相、超伝導相) の直接観測を行う。

(3) 薄膜作製・評価装置の建設と作製した膜試料の電気抵抗および GIXD による評価

真空蒸着により作製した膜試料の特性を評価する為に、真空蒸着膜を作製し、その場観測により電気抵抗測定の実行可能な装置を建設する。建設した装置を用いて、膜試料の電気抵抗の K ドープ量依存性および温度依存性を測定する。加えて、膜試料の配向についての知見を得る為にすれすれ入射 X 線回折 (GIXD) 実験を行う。

4. 研究成果

(1) バルク試料の電子状態の研究

Si_{1.5}phenanthrene試料の内殻光電子分光を行った。試料の測定装置への移送を工夫することにより、劣化の少ない状態で光電子分光測定を行うことに成功した。その結果、この試料がSr原子およびC原子のみで構成されており、他の不純物の混入がほとんどないことを実験的に明らかにした。

(2) Kドーピングピセン膜の電子構造の研究

Kドーピングピセンの価電子帯電子構造のKドーピング量依存性を明らかにするために、Kドーピングピセン薄膜の高分解能光電子分光測定を行い、K蒸着量に依存した価電子帯のエネルギーシフトを観測するとともに E_F 近傍に二つの新しい構造が現れることを見いだした。価電子帯のエネルギーシフトはK原子からピセン分子への電荷移動を示している。一方、 E_F 近傍に現れた構造の一方はフェルミ端を有しており、測定したKドーピングピセン膜が金属であることを示している。これらの結果は、バルクKドーピングピセン試料における超伝導性の観測と矛盾しない結果となった。転移温度以下において高分解能光電子分光測定を行ったが、超伝導ギャップの観測にはいたらなかった。

(3) 薄膜作製・評価装置の建設と作製した膜試料の電気抵抗およびGIXDによる評価

電気抵抗測定により伝導性を確認した試料について電子構造を観測するために、芳香族炭化水素の真空蒸着膜に対してその場で電気抵抗測定できる薄膜作製・評価装置を岡山大学において建設した。到達真空度： 10^{-8} Pa、試料温度：9K以下を達成した。

建設した装置を用いて、ピセン膜試料に対して室温で電気抵抗のK蒸着量依存性測定を行い、Kドーピングによりピセン膜試料の電気伝導が変化し、二山構造を示すことを見いだした。このことは、室温においてピセン膜にKがドーピングされることを示している。室温蒸着膜の電気抵抗の温度依存性については、接触抵抗等の外因による影響が大きいことがわか

った。一方、Kドーピングピセンの研究から低温蒸着試料で金属相の生成が示唆される研究結果を参考に、真空蒸着ピセン膜に30KにおいてKを蒸着し電気抵抗測定を行った。その結果、Kドーピング量の増加に伴い電気伝導が二山構造を持つことを見いだした。また、低温蒸着膜では5Kまで電気抵抗測定が可能なこと、電気抵抗はほとんど温度依存性を示さないことを見いだした。

Kドーピングピセン膜の結晶構造および配向の基板依存性を調べる第一歩としてSiO₂、マイカ、HOPG基板上に成長させた純粋ピセン膜のGIXD実験を行った。HOPG上の純粋ピセン膜においては、SiO₂およびマイカでは観測されないプロファイルが観測された。この結果は、HOPG上の純粋ピセンにおいて、SiO₂およびマイカ基板上の純粋ピセンとは異なる配向の部分が存在することを示唆する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2件)

Yoshihiro Kubozono, Hidenori Goto, Taihei Jabuchi, Takayoshi Yokoya, Takashi Kambe, Yusuke Sakai, Masanari Izumi, Lu Zheng, Shino Hamao, Huyen L.T. Nguyen, Masafumi Sakata, Tomoko Kagayama, Katsuya Shimizu, Superconductivity in aromatic hydrocarbons, Physica C: Superconductivity and its Applications 514, 199-205 (2015). DOI:10.1016/j.physc.2015.02.015

Hiroyuki Okazaki, Taihei Jabuchi, Takanori Wakita, Takashi Kato, Yuji Muraoka, Takayoshi Yokoya, Evidence for metallic states in potassium-intercalated picene film on graphite, Phys. Rev. B 88, 245414 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.245414

〔学会発表〕(計 10 件)

濱田貴裕, 蛇淵泰平, 脇田高德, 村岡祐治, 横谷尚睦, 低温で作製した K ドープピセン真空蒸着膜の電気抵抗測定, 日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学早稲田キャンパス, 東京都, 2015 年 3 月 22 日.

Takayoshi Yokoya, Electronic structure of K doped picene film studied by high-resolution photoemission spectroscopy, LEMSUPER Conference, International Center for Theoretical Physics, Trieste, September 26, 2013.

Takayoshi Yokoya, High-resolution photoemission study of K doped picene film, Workshop on Superconductivity and Magnetism associated with Geometry and Dimensionality from Organics to Inorganics (SuNO2013), AIMR, Tohoku University, Miyagi, May 17, 2013.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

特になし。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横谷尚睦 (YOKOYA TAKAYOSHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 90311646

(2) 連携研究者

脇田高德 (WAKITA TAKANORI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・特任講師

研究者番号: 10423279

(3) 連携研究者

村岡祐治 (MURAOKA YUJI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号: 10323635