

カリウム添加ジベンゾペンタセン薄膜の価電子構造
(東大院・総合) ○佐藤 博史, 三原 識文, 青木 優, 増田 茂

Valence electronic structure of potassium-doped dibenzopentacene thin film

(Univ. of Tokyo) ○Hirofumi Sato, Shimon Mihara, Masaru Aoki, Shigeru Masuda

【序】有機半導体はソフトマテリアルの典型であり、その特性から基礎物性のみならず、有機太陽電池や有機 EL などデバイスへの応用研究が盛んに行われている。有機半導体の優位性の一つに、アクセプターやドナーの添加により電子的性質を容易に制御できる点がある。ピセンや 1,2; 8, 9-ジベンゾペンタセン(DBP, Fig. 1)など π 共役縮環化合物の K 添加結晶における超伝導の発見はその好例と言えよう[1, 2]。このような電子物性を理解するためには、アルカリ金属原子から有機半導体分子への電子移動、HOMO-LUMO ギャップ内での準位形成、状態密度の変化などに関する知見が不可欠である。本研究では、DBP 薄膜及び K 添加薄膜を取り上げ、紫外光電子分光(UPS)、準安定原子電子分光(MAES), DFT 計算を適用し、価電子状態(特に、フェルミ準位近傍の電子状態)を明らかにすることを目的とした。MAES は試料最外層の価電子状態を選択的に観測できる特徴をもつ。

【実験・計算】実験には超高真空電子分光装置(base pressure: 6.0×10^{-11} Torr)を用いた。UPS, MAES の励起源には He I 共鳴線($h\nu = 21.22$ eV), He* (2^3S , 19.82 eV)をそれぞれ用いた。単結晶 Au(111)基板は Ar⁺スパッタと電子衝撃加熱 (~ 900 K)を繰り返し、マイカ上 Au(111)基板は加熱 (~ 600 K)により清浄化した。DBP 薄膜及び K 添加薄膜は、室温の基板に真空蒸着することで作製した。膜厚は水晶振動子膜厚計で制御した。孤立分子の MO 計算は C_{2h} 対称性を仮定した。また、第一原理計算プログラム STATE [3] を用いて K 添加 DBP 薄膜の電子状態を評価した。

【結果と考察】 Fig. 1 にマイカ上 Au(111)基板に作製した DBP 薄膜の UPS と MAES スペクトルを示す。横軸は基板のフェルミ準位(E_F)を基準とした結合エネルギー(E_B), 縦軸は放出電子強度を示す。UPS において DBP 薄膜(10 ML)では、分子由来のバンドが観測され、従来の報告と一致する[4]。MO 計算から、a - d バンドはそれぞれ $8b_g$ (HOMO), $7b_g + 7a_u$, $6a_u$, $6b_g$ の π 軌道、その他のバンドは π と σ 軌道に帰属される。a バンドの閾値は 1.0 eV(矢印)であり、DBP 薄膜は絶縁体である。MAES スペクトルでも He* (2^3S)のペニングイオン化過程を経た脱励起に由来するバンドが観測され、UPS スペクトルとよく対応する。

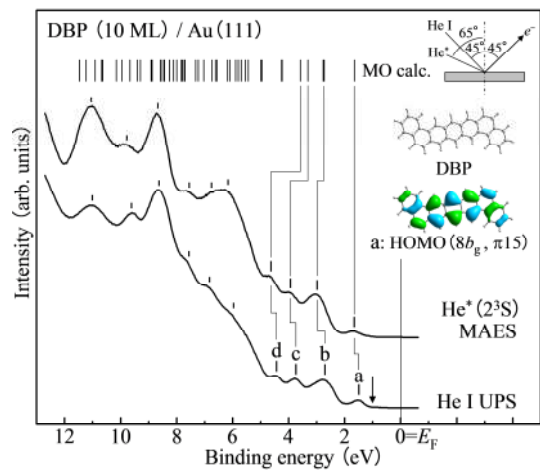


Fig. 1. マイカ上 Au(111) 基板に作製した DBP 薄膜の UPS 及び MAES スペクトル。

Fig. 2A に室温の DBP 薄膜(10 ML)における K 原子の蒸着時間(T/min.)に依存した UPS と MAES スペクトルを、Fig. 2B には UPS スペクトルで観測されたバンドのエネルギーダイアグラムを示す。K 蒸着量の増加に伴い、以下の結果が得られた。

(1) K 蒸着の初期(T < 15)では、仕事関数が減少し DBP 由来のバンドは高 E_B 側にシフトする。(2) 15

<math>T < 52.5</math> の領域では、 E_F 近傍に 2 つのギャップ準位 (GS-1, GS-2) が出現する。これは、K 原子の DBP 薄膜内への熱拡散により生成した K_x DBP 錯体に基づくギャップ準位 (complex-based gap state, CBGS) に帰属される [5]。同様なギャップ準位は MAES においても観測され、 K_x DBP 錯体の組成は薄膜内でほぼ一様と考えられる。また、 $T \geq 27.5$ で a バンドが消失した。(3) $T \geq 57.5$ では、GS-1, GS-2 バンドに大きな変化は観られず、より低 E_B 側に GS-3 バンドが出現する。このバンドは蒸着量とともに強度が増し $T = 102.5$ で飽和する。GS-3 バンドの閾値は E_F 直下にある。一方、MAES では GS-3 バンドは E_F 上にブロードに広がって観測されたが、その詳細は検討中である。Fig. 3 に K_x DBP 錯体 ($x = 1 \sim 3$) の DFT 計算により求めた状態密度を示す。結晶構造は縮環芳香族分子結晶で典型的なヘリンボーン構造を仮定した。K 原子は K_3 ピセン結晶の報告例 [1] を参考に、DBP 分子の π 共役平面間に配置し、構造最適化計算により最安定な結晶構造を求めた (Fig. 3 右図)。 K_1 DBP では 2 つのギャップ準位が現れ、それぞれ電荷移動に伴って変調された HOMO と電子占有された LUMO に帰属される。また、 $T = 27.5$ において DBP 本来の HOMO に相当する a バンドが消失することから、 K_1 DBP 錯体の生成が完了したことを示している。更に K_2 DBP では、LUMO に電子が 2 個入り、閉殻構造をとる。 E_F には状態がなく絶縁物となる。この様な電子構造は $T = 52.5$ におけるスペクトルによく対応する。更に K 添加した K_3 DBP では、LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3 で構成された混成状態にも電子が 1 個入り、 E_F 近傍に占有状態 GS-3 が出現する。この特徴もスペクトルとよく対応する。 $T = 102.5$ は K 蒸着量がおおよそ $x = 3.5$ となることから、超伝導転移が報告されている $x = 3.45$ に近い組成の錯体生成が示唆される。MAES で観測された E_F 上にブロードに広がった電子構造は、超伝導現象に直接的に関与するものであり、温度に依存した E_F 近傍の電子構造変化にその本質がある。発表では $K_{3.5}$ DBP 錯体の基板温度に依存した光電子分光測定の結果も含めて報告する。

【文献】 [1] R. Mitsuhashi et al., *Nature*, 2010, **464**, 76. [2] M. Xue et al., *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 1. [3] Y. Morikawa, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1995, **51**, 14802. [4] B. Mahns et al., *Phys. Rev. B*, 2012, **86**, 035209. [5] S. Masuda, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 2054.

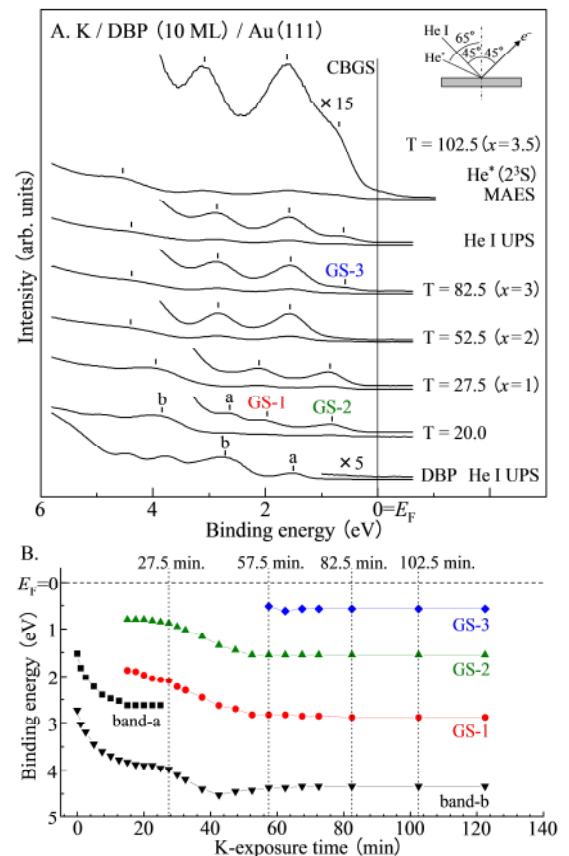


Fig. 2. (A) DBP 薄膜の K 蒸着時間依存 UPS 及び MAES スペクトル。(B) バンドのエネルギーダイアグラム。

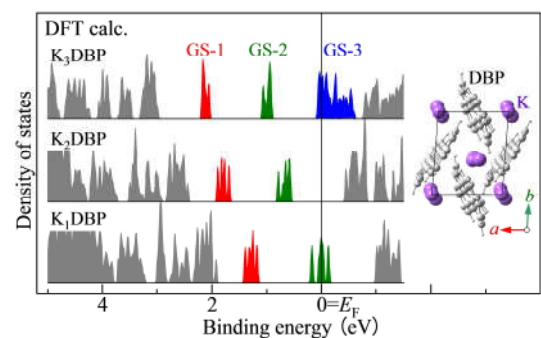


Fig. 3. K_x DBP 錯体 ($x = 1 \sim 3$) の DFT 計算。