

### 3B01

## Au(111)上ジベンゾペンタセンの価電子状態とホールー振動カップリング

(東大院・総合<sup>1</sup>, 横国大・理工<sup>2</sup>) ○鈴木 敦<sup>1</sup>, 佐藤博史<sup>1</sup>, 青木 優<sup>1</sup>, 首藤健一<sup>2</sup>, 増田 茂<sup>1</sup>

### Valence electronic structure and hole-vibration coupling of dibenzopentacene on Au(111)

(Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Yokohama National Univ.<sup>2</sup>) ○Atsushi Suzuki<sup>1</sup>, Hirofumi Sato<sup>1</sup>, Masaru Aoki<sup>1</sup>,  
Ken-ichi Shudo<sup>2</sup>, Shigeru Masuda<sup>1</sup>

#### 【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。有機半導体結晶は弱い van der Waals 相互作用によって形成しており、分子間で緩く結合した HOMO(最高被占軌道)や LUMO(最低空軌道)等の  $\pi$  軌道が電気伝導に関与する。また、これらの  $\pi$  軌道は有機-金属界面における電荷注入過程においても重要な役割を果たす。このような電荷輸送機構に決定的な影響を与える有機薄膜の電子構造を調べる上で、電子分光は直接的かつ有効な手法である。本研究では、Au(111)基板上に作製したジベンゾペンタセン(DBP)超薄膜を取り上げ、紫外光電子分光(UPS)、準安定原子電子分光(MAES), 第一原理計算(DFT)を適用し、価電子構造や特に、HOMO バンドのホールダイナミクスを明らかにすることを目的とした。なお、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[1]。

#### 【実験】

実験には超高真空電子分光装置(base pressure:  $6.0 \times 10^{-11}$  Torr)を用いた[1]。UPS, MAES のプローブには He I 共鳴線( $h\nu = 21.22$  eV), He\*( $2^3S$ , 19.82 eV)をそれぞれ用いた。Au(111)基板は Ar<sup>+</sup>スパッタリングと電子衝撃加熱(~ 900 K)を繰り返すことで清浄化した。DBP 超薄膜は、室温の基板に蒸着速度  $0.1 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$  以下で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。試料の冷却にはクライオスタットを用いた。孤立分子・イオンの電子状態や振動状態は C<sub>2h</sub> を仮定して計算した。

#### 【結果と考察】

Fig. 1 に Au(111)基板上に作製した DBP 薄膜の膜厚依存 UPS 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。スペクトルの右側の数値は DBP 膜厚の平均値を示す。蒸着量の増加とともに Au 基板由来のバンド(sp, 5d)

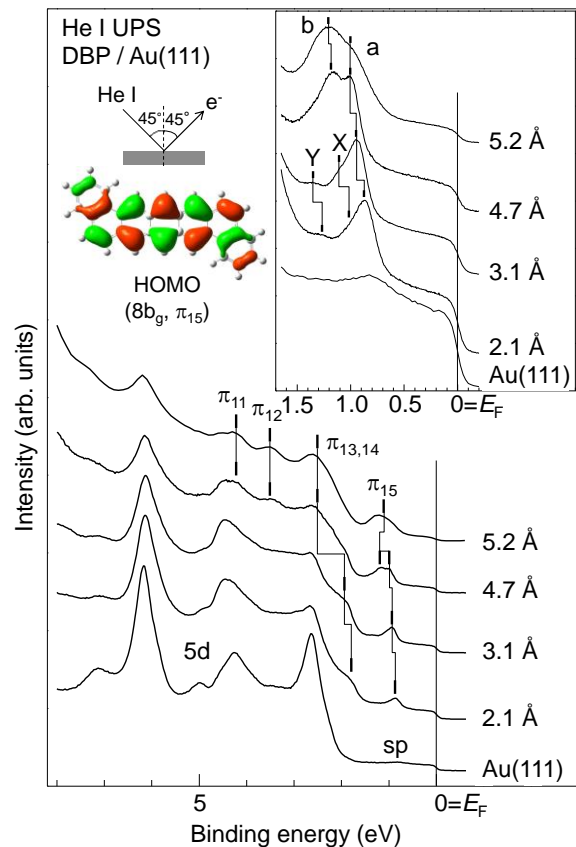


Fig. 1 : DBP/Au(111)の UPS スペクトル

が弱くなり、DBP 分子軌道由来のバンドが観測された[2]. 注目すべき点は、単分子層形成過程(2.1, 3.1 Å)のスペクトルにおいて、HOMO( $\pi_{15}$ )バンド a の高  $E_B$  側に微細構造(X, Y)が観測されたことである。4.7 Å から 2 層目由来の HOMO バンド b が出現し、微細構造は消失する。これは 1 層目と 2 層目のバンドが重なったためであると考えられる。

Fig. 2 に HOMO バンドの UPS スペクトル(o)とピークフィッティングの結果を示す。前者は 4.2 Å 薄膜を 370 K でアニールした後、基板温度 55 K まで冷却して測定した。横軸は HOMO バンドのピークを 0 とした。図中の破線は Voigt 関数(Gauss 関数と Lorentz 関数の畳み込み)、実線は破線を足し合わせたものである。HOMO バンドはほぼ等間隔の 3 成分に分離され、フィッティングカーブによりよく再現される。各成分のエネルギー間隔は~160 meV となった。これは気相ペンタセンの UPS で観測される HOMO バンドの微細構造のエネルギー(167 meV)[3]に近く、光イオン化後に生成した DBP<sup>+</sup>イオンの C-C 伸縮振動に帰属される。これは孤立した DBP<sup>+</sup>イオンの MO 計算によっても確かめられた。このような振動構造は、HOPG 基板上的ペンタセンでも観測されているが[3]、金属基板上での観測例は今回が初めてである。

Voigt 関数のうち Gauss 関数(半値幅:  $W_G$ )はフェルミ分布とアナライザーのエネルギー分解能による広がり、Lorentz 関数(半値幅:  $W_L$ )は寿命による広がりを反映すると考えられる。第一ピークでは  $W_G = 100$  meV,  $W_L = 110$  meV であった。 $W_L$  値からホール寿命( $\tau$ )を見積もると、6.0 fs であった。この値は C-C 伸縮振動の周期(26 fs)の約 23% に相当する。また、振動構造の強度分布はポアソン分布( $I_n = S^n e^{-S}/n!$ )に従うことが知られている。振動強度比から求められる  $S$  因子と振動エネルギーを用いて、電荷と分子振動の結合程度を表す再配列エネルギー( $\lambda_{\text{reorg}}$ )を求めた。4.2 Å 薄膜では  $\lambda_{\text{reorg}} = 131$  meV となった。 $\lambda_{\text{reorg}}$  はホール移動度にとって、分子間トランスファー積分と並んで重要な値である。同様な解析を 1.8 Å 薄膜についても行った。

発表では、第一原理計算で得られた Au(111)基板上における DBP の分子配向と実験結果との比較も行う。

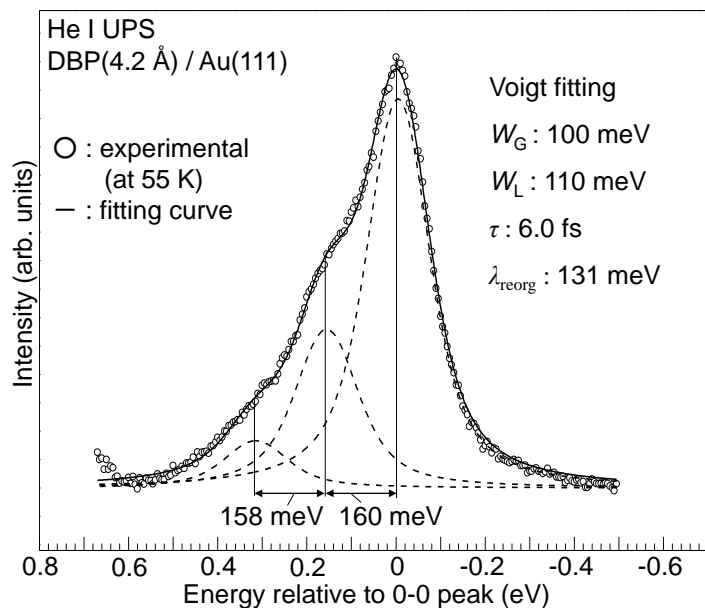


Fig. 2 : DBP/Au(111)の UPS スペクトル

#### 参考文献

- [1] M.Aoki et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156**, 383 (2007).
- [2] B. Mahns et al. *Phys. Rev. B.* **86**, 035209 (2012).
- [3] H. Yamane et al. *Phys. Rev. B.* **72**, 153412 (2005).