

3B02

カリウム添加ジベンゾペンタセン薄膜の価電子構造：Mott-Hubbard 絶縁体

(東大院・総合¹, 横浜国大・工²) ○佐藤 博史¹, 三原 識文¹, 鈴木 敦¹, 青木 優¹,
首藤 健一², 増田 茂¹

Electronic structure in potassium-doped dibenzopentacene thin film : Mott-Hubbard insulator

(Univ. of Tokyo¹, Yokohama National Univ.²) ○Hirofumi Sato¹, Shimon Mihara¹, Atsushi Suzuki¹,
Masaru Aoki¹, Ken-ichi Shudo², Shigeru Masuda¹

【序】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。ピセンやジベンゾペンタセン (DBP, Fig. 1) など多環芳香族化合物のカリウム (K) 添加結晶における超伝導の発見はその好例である [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) の解明を目的とした. 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: 1.0×10^{-10} 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して作製し, 膜厚は水晶振動子膜厚計で制御した. 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 Au(111) 基板に作製した DBP 薄膜 (10ML) 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 スペクトルでは, 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. HOMO バンドの閾値は 0.6 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.

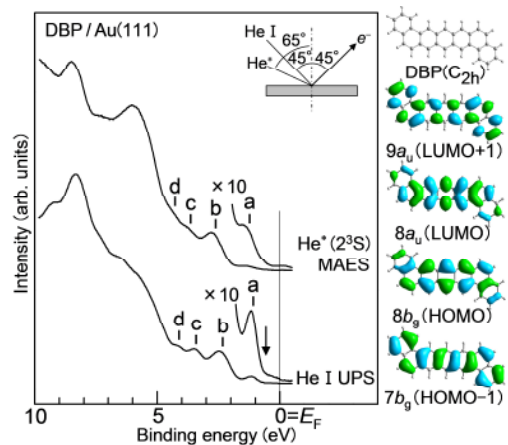


Fig. 1. DBP(10ML)/Au(111) の UPS, MAES スペクトル.

Fig. 2A に室温の DBP 薄膜 (10 ML) / Au(111) 上に K 原子を時間 (t / min.) 蒸着した際に得られた UPS スペクトルを示す. 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 側へシフトする. (2) $t \geq 15$ の領域では, E_F

近傍に2つのギャップ準位 (GS1, GS2) が出現する. これは, K 原子が DBP 薄膜内へ熱拡散して生成した 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]. また, $t \geq 27$ で HOMO バンドが消失し, GS1, GS2 バンドは高 E_B 側へシフトする. (3) $t \geq 55$ では, GS1, GS2 バンドに変化は見られず, 低 E_B 側に薄膜表面に残留した K 4s 由来のバンドが出現する.

Fig. 2B に E_F 近傍における $t=27, 53$ の UPS スペクトルと, DBP 薄膜を加熱(360 K)しながら K 原子を蒸着した際に得られた UPS と MAES スペクトルを示す. ガウス関数フィッティングにより, GS1, GS2 バンドの強度比 (I_{GS2}/I_{GS1}) を求めた. DFT 計算より, GS1, GS2 バンドは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. $t=27$ では, $I_{GS2}/I_{GS1} = 0.58$ となり, K 4s 電子が LUMO に1個移動した K_1 DBP 錯体に対応する. $t=53$ では, $I_{GS2}/I_{GS1} = 1.05$ となり, LUMO が電子2個に占有された K_2 DBP 錯体に相当する. 閉殻構造により, GS1, GS2 バンドは高 E_B 側へシフトし安定化する. さらに, 加熱しながら K 蒸着をした場合, $I_{GS2}/I_{GS1} = 1.67$ となり, 電子3個が移動した K_3 DBP 錯体が形成されたと考えられる. K_3 DBP 錯体の DFT 計算では, LUMO+1~+3 の混成状態にも電子が入る. これより, GS2 状態は LUMO+1 以上の準位も寄与した混成状態であることが示唆される. MAES では, GS2 バンド ($I_{GS2}/I_{GS1} = 2.16$) が強調されている. これは, GS2 状態が真空側に染み出しているからと考えられる.

Fig. 3 に, DFT 計算と UPS による K_1 DBP 錯体の E_F 近傍のエネルギー準位図を示す. 計算では, E_F 近傍に LUMO に電子が半分詰まった GS2 が出現し, 金属的な電子構造を示した. 一方, UPS では E_F に状態はなく, 絶縁体的な電子構造である. これは, K-ペンタセン[6], K-ピセン[7] などの強相関電子系で見られる Mott-Hubbard 絶縁体の描像とよく一致する. UPS の結果から, Hubbard ギャップ (U) は 1.64 eV と見積もられた. K_3 DBP 錯体においても E_F に状態がないことから, Mott-Hubbard 絶縁体であることが示唆される.

【文献】 [1] R. Mitsuhashi et al., *Nature*, **464**, 76 (2010). [2] M. Xue et al., *Sci. Rep.*, **2**, 1 (2012). [3] Y. Morikawa, *Phys. Rev. B*, **51**, 14802 (1995). [4] B. Mahns et al., *Phys. Rev. B*, **86**, 035209 (2012). [5] S. Masuda, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 2054. [6] Monica F. C. et al., *Phys. Rev. B*, **79**, 125116 (2009). [7] M. Caputo et al., *J. Phys. Chem. C*, **116**, 19902 (2012).

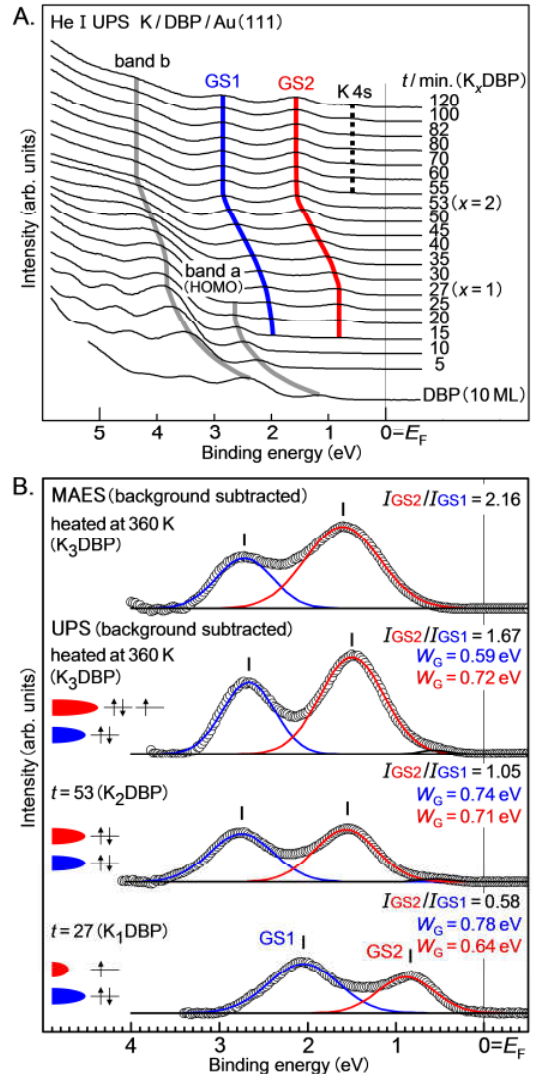


Fig. 2. (A) K 蒸着時間依存 UPS スペクトル. (B) E_F 近傍の UPS, MAES スペクトル.

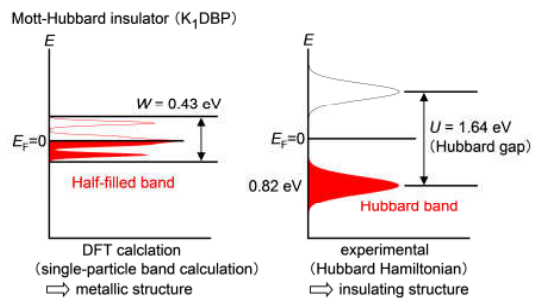


Fig. 3. E_F 近傍のエネルギー準位図.