

## K ドーピングしたフタロシアニン単分子膜の分子レベル構造と電子状態

### Microscopic structure and electronic state of K doped F16CuPc monolayer

筑波大数物<sup>1</sup>, 物材機構 WPI-MANA<sup>2</sup> <sup>○</sup>長谷川友里<sup>1</sup>, 山田洋一<sup>1</sup>, 佐々木正洋<sup>1</sup>, 若山裕<sup>2</sup>  
 Univ.of Tsukuba<sup>1</sup>, NIMS WPI-MANA<sup>2</sup>, <sup>○</sup>Y. Hasegawa<sup>1</sup>, Y. Yamada<sup>1</sup>, M. Sasaki<sup>1</sup>, Y. Wakayama<sup>2</sup>  
 E-mail: yurihase.2121@gmail.com

**諸言** 次世代有機エレクトロニクス開発に向けて、多様な物性を示す有機分子材料が注目を集めているが、その物性制御研究は無機材料に比べ遅れている。特に、有機分子に異種原子をドーピングした複合材料は構造が不均一であり、その物性と強く関連する構造の理解が不十分な状態で研究がされている。

そこで本研究では、顕著な物性変化を示す、アルカリ金属をドーピングした有機分子複合材料に注目し、構造が均一に制御された有機単分子膜を用いて構造と物性の系統的な研究を行う。例えば、フタロシアニン (Pc) へ K をドーピングすると、ドーピング量の増加と共に、Pc の電気伝導性が絶縁体-金属-絶縁体と大きく変化することが報告されている<sup>1</sup>。しかし、光電子分光法を用いた電子状態計測の結果からは、K をドーピングしても金属化は起こらないとされており<sup>2</sup>、導電性変化の詳細な機構は明らかではない。本研究では、構造がよく定義された Pc 単分子膜を作製し、そこへアルカリ金属を添加することで、有機半導体分子へのアルカリ金属ドーピングのモデル系を作製した。これを用いて分子レベルの構造と電子状態を計測し、アルカリ金属ドーピングに伴う電気伝導度変化の理解につなげる。

**実験** 均一な構造の単分子膜を作製するため、Pc 分子と構造の対称性が近く、不活性な Cu<sub>3</sub>Au(001) 表面を用いた。Cu<sub>3</sub>Au(001) 表面上に、フッ化銅フタロシアニン (F<sub>16</sub>CuPc) 単分子膜を作製し、そこに K を蒸着していった。K 蒸着に伴う単分子膜の構造および電子状態の変化は、走査型トンネル顕微鏡 (STM) および光電子分光法 (UPS) を用いて計測した。

**結果と考察** 図に、Cu<sub>3</sub>Au(001) 上に作製した F<sub>16</sub>CuPc 単分子膜の STM 像を示す。F<sub>16</sub>CuPc は、基板に対して平行に吸着し、正方形のユニットセルを形成する。ここでは、ドメインバウンダリーや欠陥がほとんどない均一な構造の単分子膜が得られた。作製した単分子膜に K を蒸着していくと、単分子膜の構造が大きく変化し、新しい秩序構造を形成する様子が観察された。模式図に示すように、F<sub>16</sub>CuPc 分子あたりの K 混合比  $x$  が約 1 の場合は一次元状の構造が形成され、約 2 の場合は正方格子構造が形成された。これらの構造は、K が分子間を結合することで形成されたと考えられる。さらに混合比を増やしていくと分子膜上に輝点が現れ、分子膜全体が無秩序化していく様子が観察された。これは分子上の K から分子への電荷移動により分子-基板間および分子間の反発が大きくなったためと考えられる。

次に、構造が決定した試料の電子状態を計測した。図に F<sub>16</sub>CuPc 単分子膜の、K ドーピング前後の UPS スペクトルを示す。K ドーピング前はフェルミ準位付近に状態がほとんどなく、F<sub>16</sub>CuPc 単分子膜は絶縁体的である。一方、K ドーピング後にはフェルミ準位の近傍に新しい状態が観察された。これは、分子と金属との複合体によって形成されたと考えられる。E<sub>F</sub> 近傍の状態密度はこの系の金属化を示すものではないが、ホッピング伝導などに寄与することで電気伝導性を変化させる可能性がある。以上の結果から、Pc への K ドーピングにおける導電性変化は、K ドーピングに伴う E<sub>F</sub> 付近の新しい状態密度と、単分子膜の秩序と無秩序変化によって起こることが示唆された。

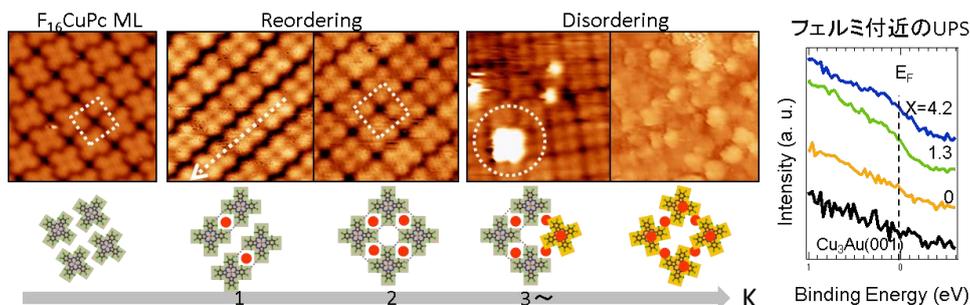


図 K ドーピングに伴う F<sub>16</sub>CuPc 単分子膜の構造変化 (左) および E<sub>F</sub> 付近の電子状態変化 (右)

[1] M. F. Craciun et al. J. Am. Chem. Soc. 127 (2005)12210, [2] T. Schwieger et al. Phys. Rev. B 66 (2002)155207.