

萌芽的研究課題 研究成果報告書

課題番号:2009B1697

利用ビームライン:BL27SU

軟 X 線光電子分光によるポタシウムドープピセンの電子状態の観測

<背景>

近年、炭素化合物超伝導体が高い超伝導転移温度(T_c)で超伝導体になるので注目されている(高濃度ホウ素ドープダイヤモンド: $T_c < 10$ K [1,2], グラファイト層間化合物 CaC_6 : $T_c = 11.5$ K [3], アルカリ金属ドープフラーレン $\text{C}_{53}\text{C}_{60}$: $T_c = 38$ K [4].)。最近、芳香族炭化水素ピセン(図1)にポタシウム(K)をドープする事で超伝導体になる事($T_c=7\sim 18\text{K}$)が発見された[5]。これは芳香族炭化水素が超伝導になる最初の報告である。この発見により、その超伝導機構に興味を持たれると共に、他の芳香族炭化水素が高い T_c で超伝導になる可能性が出てきた。ピセンは大きなバンドギャップ($E_g = 3.3$ eV [6])や高いキャリア移動度($\mu = 3$ cm^2 $\text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [7])を示しており、有機半導体の応用に期待されている。優れた物性を示しているのにも関わらず、純粋ピセンの電子状態さえ明らかにされていない。従って、超伝導機構解明の為に実験的に純粋及びKドープピセンの電子状態を明らかにする事は非常に重要である。

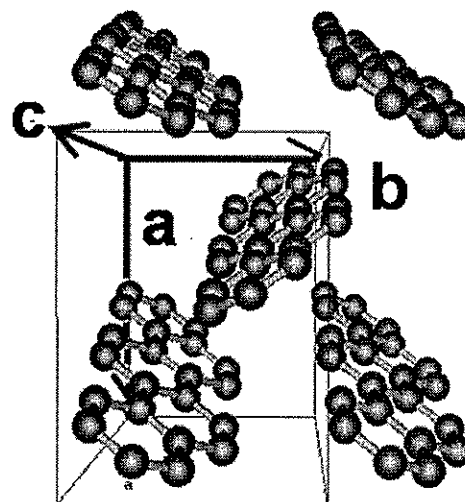


図1: ピセン($\text{C}_{22}\text{H}_{14}$)の結晶構造。

<実験>

我々はピセンの電子状態を実験的に解明する為に、純粋ピセン及びKドープピセンの軟X線光電子分光及び発光分光測定をSPring-8 BL27SUで行った。前回は粉末の純粋ピセンがチャージアップして測定できなかったため、純粋ピセン薄膜を測定に用いた。Kドープピセン試料は粉末をペレットにしたものである。ドープ試料は大気中で不安定な性質であるので、専用の輸送機構を用いて大気と接触させない状態で測定装置に導入した。実験槽の真空度は 4×10^{-8} Pa以下、光電子分光のエネルギー分解能は300meV以下の条件で実験を行った。実験は光電子分光では内殻電子準位(C 1s, K 2p 及び O 1s),と価電子帯の電子状態を測定した。

<結果>

前回の実験では純粋ピセンの電子状態を観測することができなかったが、薄膜試料を用いたことで純粋ピセンの電子状態を観測する事に成功した。図2に純粋ピセンの価電子帯スペクトルを示す。分子軌道計算によるスペクトルと比較するとピーク構造のエネルギー位置が非常に良い一致を示している。ピセンの価電子帯スペクトルは主に3つの領域(I, II, III)から構成されており、領域Iが16~23eVまでのピーク構造、

領域 II が 14.5eV のピーク構造, 領域 III がフェルミ準位(E_F)~13eV までのいくつかのピーク構造である。また, E_F に光電子強度が無いので純粋ピセンが典型的な半導体の電子状態である事が分かる。一般的な炭化物(ダイヤモンド, グラファイト, 炭化水素)の価電子帯は高い結合エネルギーに C 2s, 低い結合エネルギーに C 2p 軌道から構成されている事が分かっている[8]。この2つの軌道は混成し, バンド幅を広くし, C 2s-p による構造ができる。これらを考慮し, 領域 I が C 2s, 領域 II が C 2s-p, 領域 III が C 2p による構造であると推測した。この事を実験的に証明する為に, 入射エネルギー依存性を測定した。図2の真中に100 eVで測定した価電子帯スペクトルを示す。実験スペクトルは領域 II の強度で規格化している。1100 eV で測定したスペクトルと比較すると, 領域 I の強度が増加しており, 領域 III の強度が減少している事が分かった。C 2s と C 2p 電子の散乱断面積は 1100 eV では C 2s の方が大きく, 100 eV では C 2s と C 2p はほぼ同じ位である。従って, 推測通り領域 I が C 2s, 領域 II が C 2s-p, 領域 III が C 2p による構造である事が分かった。SPring-8 で得られた実験結果と HiSOR での実験結果をまとめて, Physical Review B Rapid Communication に投稿している。

K ドープ試料は K ドープピセンの内殻準位(C 1s, K 2p 等)及び価電子帯を観測し, ピセンの電子状態を観測した。しかし, 前回の測定と同様で酸素の内殻準位(O 1s)も観測され, 価電子帯スペクトルではフェルミ準位に光電子強度は無く, 分光学的には金属特性を示さなかった。しかし, 純粋ピセンの電子状態は詳細に観測できたので, 本課題の目的は果たせたと考えられる

<参考文献>

- [1] E. A. Ekimov *et al.*, Nature **428**, 542 (2004).
- [2] Y. Takano *et al.*, Diamond Relat. Mater. **16**, 911 (2007).
- [3] T. E. Weller *et al.*, Nat. Phys. **1**, 39 (2005)
- [4] A. Y. Ganin *et al.*, Nat. Mater. **7**, 367 (2008).
- [5] R. Mitsuhashi *et al.*, Nature **464**, 76 (2010).
- [6] H. Okamoto *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 10470 (2008).
- [7] N. Kawasaki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 043310 (2009).
- [8] J.J. Pireaux *et al.*, Phys. Rev. A **14**, 2133 (1976).

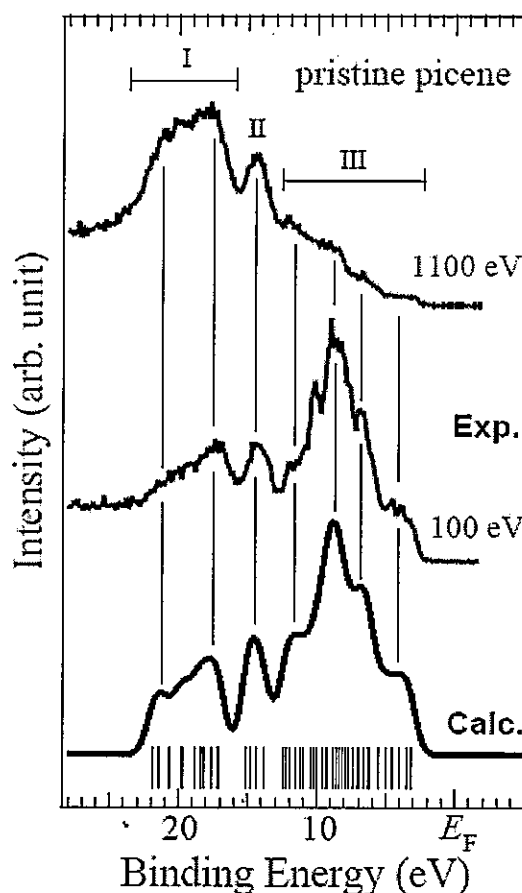


図2: 純粋ピセンの光電子分光スペクトル。一番上が SPring-8, 真ん中が HiSOR の光電子スペクトル。一番下が分子軌道計算によるスペクトル。