

## 顕微 2 光子光電子分光による鉛フタロシアニン薄膜の非占有電子状態

(千葉大院融合<sup>1</sup>, 阪大院理<sup>2</sup>)

○山本 勇<sup>1</sup>, 三賀森 雅和<sup>2</sup>, 山本 亮太<sup>2</sup>, 宮久保 圭祐<sup>2</sup>, 山田 剛司<sup>2</sup>, 上野 信雄<sup>1</sup>, 宗像 利明<sup>2</sup>

### 【序論】

次世代デバイスへの応用が期待される有機薄膜の電気伝導などの機能性は、有機分子/金属界面での電荷移動がその性能発現の鍵となっている。特に、電荷の通り道となる最高占有分子軌道(HOMO)や最低非占有分子軌道(LUMO)と基板のフェルミ準位との電子準位接続は、電荷伝達特性を決定する重要な要因であるが、これまでに非占有準位に関する情報は少なかった。2光子光電子分光(2PPE)は、フェルミ準位近傍の占有・非占有準位を両方同時に高分解能で検出できるという特徴を持つ。一方で、有機分子吸着系において、非占有準位が明確に測定された例はほとんど無い。本研究では、グラファイト(HOPG)基板上に作製した鉛フタロシアニン(PbPc)薄膜の顕微2PPE測定によって、非占有準位に由来するピークを明確に捉えることができた。

### 【実験】

光源には、パルス幅 100 fs の Ti:Sa レーザーを用いた。2PPE 測定には、第 3 高調波( $h\nu = 4.13\sim 4.74$  eV)を用いた。また、第 6 高調波である波長 140 nm( $h\nu = 8.86$  eV)の真空紫外光を発生させることで、UPS 測定も同時に行った。それぞれ発生させた高調波を開口数 0.29 の Schwarzschild 反射対物鏡により、試料表面上に光の回折限界まで集光することで、それぞれのスポットサイズ 600 nm(2PPE 測定@ $\lambda$ : 280 nm)、300 nm(UPS 測定@ $\lambda$ : 140 nm)で顕微光電子スペクトルを測定できる。さらに、試料ステージを走査することで、特定の電子状態の 2 次元マッピングも可能である。表面垂直方向に放出された光電子を、エネルギー分解能  $\Delta E$ : 20 meV の半球型アナライザー(VG100AX)で検出した。基板の高配向性熱分解グラファイト(HOPG, ZYAgrade)は、大気中で劈開後、超高真空中に導入し、約 673 K、60 h の加熱クリーニングを行った。試料の PbPc は昇華精製されたものを用い、0.05 nm/min 程度の速度で真空蒸着した。実験は全て室温で行った。

### 【結果と考察】

Fig.1 に 2PPE スペクトルの PbPc/HOPG の蒸着量依存性の結果を示す。横軸は、フェルミ準位を基準とした光電子の運動エネルギーである。平均膜厚の増加とともに、仕事関数は減少し、基板の鏡像準位(IS)は若干シフトして現れた。また、PbPc 由来の 3 つのピーク(A,B,C)が観測され、平均膜厚の増加とともに低運動エネルギー側に一斉にシフトしている。また、約 373 K、1 h のアニール後のスペクトルでは、若干スペクトル

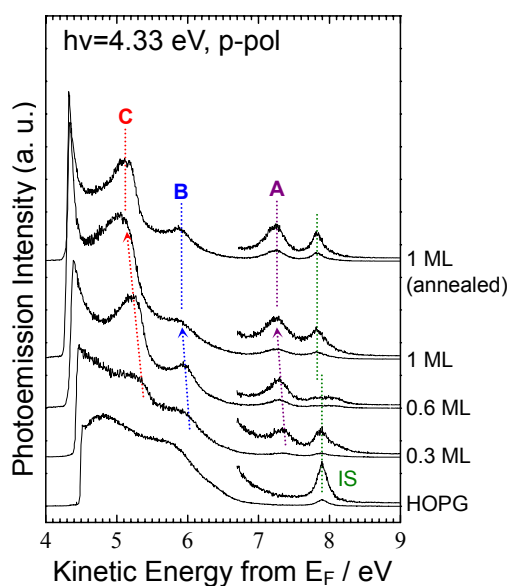


Fig.1 PbPc/HOPGの2PPEスペクトルの蒸着量依存性。IS以外のPbPc分子由来の3つのピーク(A,B,C)を観測。

ルがシャープになったが、各ピーク位置や仕事関数はほぼ変わらなかった。よって、今回は加熱処理をしなくても、ある程度均一な膜ができており、加えて光の回折限界まで集光することで均一な表面微小領域をプローブすることができ、分離のよいスペクトルが得られたと考えられる。

各ピークの占有・非占有準位の帰属を行うために PbPc(~1 ML :annealed)/HOPG の入射光子エネルギー依存性を測定した結果を Fig.2 に示す。横軸は中間状態エネルギーであり、フェルミ準位を基準とした光電子の運動エネルギーから1光子分のエネルギーを差し引いたものである。中間状態プロットにおいて、HOMO などの占有準位は光子エネルギーの増加に伴ってシフトするが、LUMO のような非占有準位はシフトしない。これにより占有・非占有準位の帰属が可能となる。帰属の結果をまとめたエネルギーダイアグラムを Fig.3 に示す。

占有準位と同一化した HOMO および HOMO-1 のエネルギー位置は、同時に行った UPS 測定の結果と良い一致をした。また、LUMO などの非占有準位は DFT 計算で予想されたエネルギー値[1]から妥当であると判断した。今回求めた HOMO-LUMO ギャップの値は、光学ギャップ[1,2]とは異なることがわかった。hv~4.3 eV 付近では、HOMO から LUMO+2 への直接遷移に相当する共鳴励起が見られ、この電子励起過程は分子内で起こっていることが示唆される。また、この共鳴波長から遠ざかるにつれ、それぞれ HOMO、LUMO+2 のピーク強度が弱くなるが、入射光子エネルギーが大きくなるにつれ、HOMO から IS への共鳴励起に近づき、HOMO ピークが再び明確になることも特徴として挙げられる。

本研究では、試料を走査しながら電子状態の2次元マッピングを行う顕微画像測定も同時に行っており、作製した薄膜の空間的不均一性についても議論を行う予定である。

#### 【参考文献】

- [1] Y. Zhang, X. CAI, X. Zhang, H. Xu, Z. Liu, J. Jiang, *Inter. J. Quantum Chem.*, **107**, 952 (2007)  
 [2] E. Salomon, N. Papageorgiou, Y. Ferro, J. M. Layet, *Thin Solid Films*, **466**, 259 (2004)

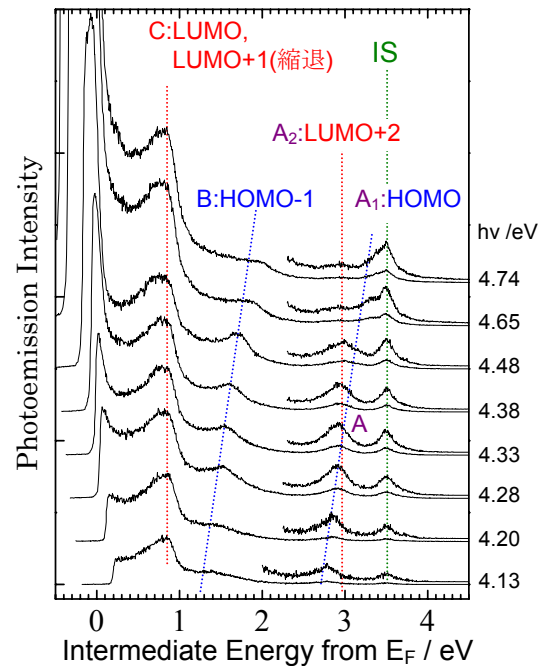


Fig.2 PbPc(~1 ML:annealed)/HOPG の 2PPE スペクトルの入射光子エネルギー依存性 (赤:非占有、青:占有、緑:IS)

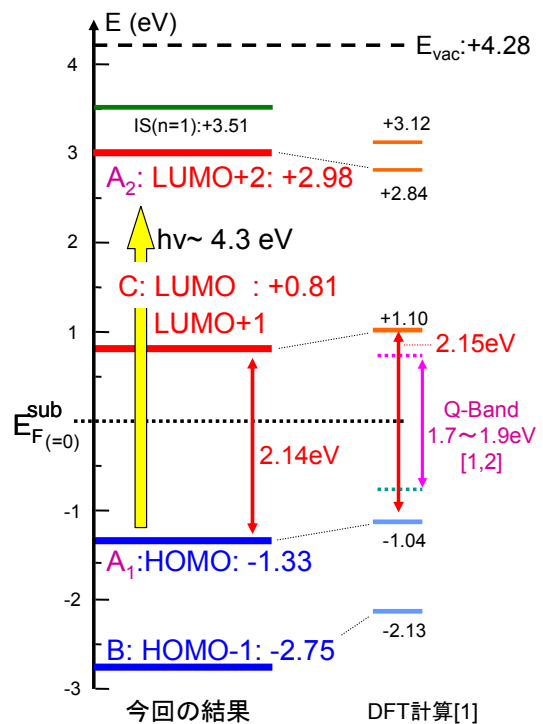


Fig.3 PbPc(~1 ML:annealed)/HOPG のエネルギーダイアグラム