

顕微2光子光電子分光による銅フタロシアニン薄膜の非占有準位観測

(阪大院理)

山本 亮太, 渋田 昌弘, 山本 健太, 宮久保 圭祐, 山田 剛司, 宗像 利明

[序論]

固体表面に吸着した有機分子の電子状態はバルクとは大きく異なる。基板のフェルミ準位に対する分子膜表面の HOMO や LUMO のエネルギー位置は、電子材料の電荷注入障壁を決める重要な要因であり、励起電子のダイナミクスは基礎科学の観点からも興味深い。占有準位の電子状態については多くの知見が得られているが、非占有準位を高エネルギー分解能で測定できる手法は少ない。我々はこれまでに顕微2光子光電子分光(Micro-2PPE)を用いて、HOPG 基板上に形成された PbPc 単分子膜の非占有電子状態を研究してきた。([1] Phys. Rev. B, 77(2008), 115404 1-6) 有機分子薄膜では分子間相互作用の不均一性や、欠陥の存在などのため、分子由来のピーク構造を明確にとらえた例は少ないが、顕微測定を行うことで分子由来の非占有準位を再現性よく捉えることができた。分子密度は蒸着直後に不均一でも、加熱処理を行うと均一になることが図 1 上段に示した PEEM 画像から分かる。しかし、下段の Micro-2PPE の画像に示したように LUMO を占有する電子数は分子密度が均一であっても、顕著な場所依存性を示す。このため顕微測定を行うことが不可欠である。

本研究では、比較実験を行うために CuPc 薄膜の電子状態を観測した。PbPc の場合とは異なり CuPc は 2 層膜の電子状態も解析しやすいので、2 層目の電子状態についても測定をおこなった。

[実験]

光源にはパルス幅 100 fs の波長可変な Ti:Sa laser (繰り返し周波数 76 MHz)の第 3 高調波(4.13 ~ 4.74 eV)を用いた。Schwarzschild 反射鏡で回折限界まで集光して試料表面に照射し、空間分解能 $DX = 0.4 \text{ nm}$ の顕微2光子光電子分光(Micro-2PPE)測定を行った。試料から法線方向に放出された光電子を分解能 $DE = 20 \text{ meV}$ の半球型アナライザー(VG100AX)で検出した。グラファイト(HOPG)基板は大気中でへき開後、670 K、60 h で加熱処理したものをを用いた。銅フタロシアニン(CuPc)は昇華精製(千葉大上野研)されたものを、超高真空下で蒸着した。分子膜は 370 K、1.5 h 加熱処理した。測定は全て室温で行った。

[結果と考察]

図 2 に ~ 1 ML での CuPc/HOPG の 2PPE スペクトルを示す。比較のために、図 3 に 1 ML の PbPc/HOPG のスペクトルを示す。グラフの横軸は HOPG のフェルミ準位を基準として、光電子の運動エネルギーから入射光 1 光子のエネルギーを引いた、中間状態エネルギーである。非占有準位由来のピークは入射光の波長にかかわらず、一定値をとる。PbPc と同様に CuPc 分子由来の LUMO(L_0)や L_1 、分子膜上に形成された $n = 1$ 鏡像準位(IPS)が観測された。CuPc が PbPc と異なるのは、HOMO や、LUMO+2 が観測されなかった点である。2PPE では共鳴(占有準位と非占有準位のエネルギー差が入射光のエネルギーに等しい)に近い条件でのみピークが観測される。図 2 の入射光の範囲では、CuPc の HOMO と共鳴可能な分子由来の非占有準位が存在しないため、

HOMO 由来のピークは観測されない。 $h\nu = 4.83 \text{ eV}$ では、HOMO と IPS の共鳴条件に近づき、IPS ピークの低エネルギー側のすそが広がることから HOMO の存在が確認できる。

有機分子吸着系では非局在の IPS が、局在した CT-exciton に緩和する例が知られている。PbPc で LUMO+2 と示したピークが CT-exciton である可能性も考えられるが、CuPc では IPS が見えるが相当するピークが出ないことから、PbPc で非占有準位を分子由来(LUMO+2)と帰属したのは妥当だと考える。

図3にUPSで観測された占有準位 ([2] H. Yamane et al., J. Appl Phys., 99(2006), 093705)と、2PPE スペクトルから得られた非占有準位の位置を示す。 $h\nu = 4.83 \text{ eV}$ で L_0 のピーク幅が狭くなるのは、 -3.5 eV の占有準位から共鳴が起こるためと考えられる。

基板中で光励起された電子が非占有準位に入って負イオンを作る可能性も考えられるが、逆光電子分光で観測される負イオン準位は2PPE スペクトル中に観測されなかった。

発表当日は2層膜の電子状態についても報告する。

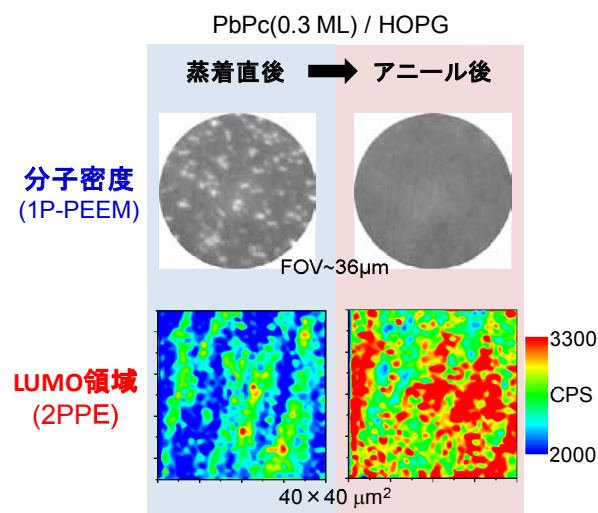


図1: PbPc薄膜のPEEM画像とLUMO領域のMicro-2PPE画像

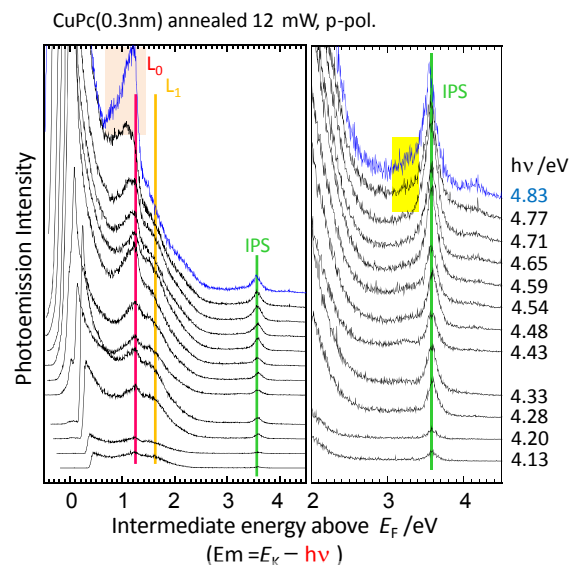


図2: CuPc(0.3 nm) / HOPG のMicro-2PPEスペクトル

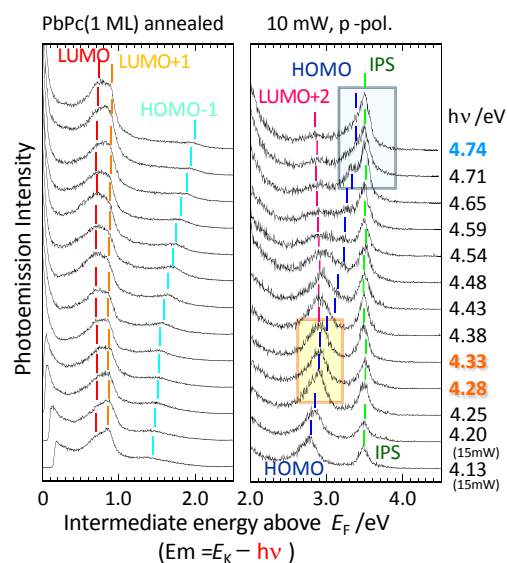


図3: PbPc(0.3 nm) / HOPG のMicro-2PPEスペクトル

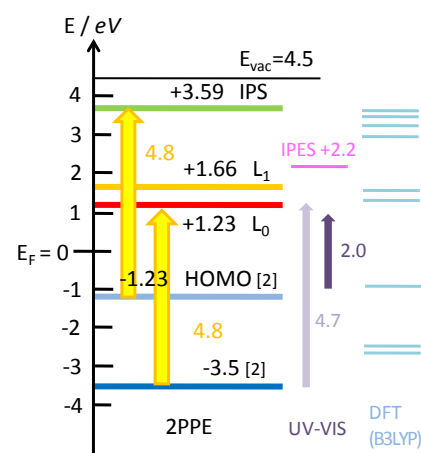


図4: CuPc(0.3 nm) / HOPG のエネルギー準位図