

## 鉛フタロシアニン/HOPG 界面の高分解能 2 光子光電子分光法

(阪大院理)

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

## 【序論】

固体表面に吸着した分子の化学反応性は吸着誘起の占有・非占有準位により支配される。また、有機デバイス界面での電荷伝達は有機デバイスの性能を発現する鍵であり、最高占有分子軌道(HOMO)や電子の通り道となる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。しかし、有機分子吸着系における非占有準位を明確に測定した例は少ないのが現状である。2光子光電子分光(2PPE)はフェルミ準位近傍の占有準位と非占有準位の情報を両方同時に高分解能で検出することができるという特徴を持つ。

本研究室では、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 2PPE 測定を行った。PbPc 分子膜形成過程においては、1 ML 未満では占有電子状態が空間的に均一であっても、非占有電子状態は空間的に不均一であることがわかっており、顕微 2PPE 測定が必要とされる。しかし、顕微 2PPE 測定の場合、空間電荷の影響で SN 比をあげることができない。1 ML 吸着時においては、通常の 2PPE 測定でも顕微 2PPE 測定と同様に各ピークをはっきりと観測することができた。そこで、今回、通常の 2PPE 測定で SN 比を向上させることで、以前は検出が困難であった微細なピークをより鮮明にとらえた。

## 【実験】

光源には波長可変 Ti : Sa レーザー(780~920 nm, 76 MHz, ~100 fs)の第 3 高調波を用い、超高真空容器中の試料面上に R=800 の凹面鏡で集光した。表面垂直方向に放出された光電子を半球型エネルギー分析器(CLAM4,  $\Delta E=30$  meV、acceptance angle  $\pm 4^\circ$ )で検出した。基板の高配向性熱分解グラファイト(HOPG)は大気中で劈開後、超高真空容器に導入し、約 670 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、0.035 nm/min 程度の速度で真空蒸着した。実験は全て室温で行い、測定時の真空度は  $3 \times 10^{-10}$  Torr であった。

## 【結果と考察】

Fig.1 に以前に得られた PbPc1 ML 吸着時のエネルギー準位を示す[1]。占有準位である HOMO、HOMO - 1、非占有準位 LUMO、LUMO+1、LUMO+2 に加え、鏡像準位(IS)まで  $E_F$  近傍に存在するすべての準位を観測することができた。

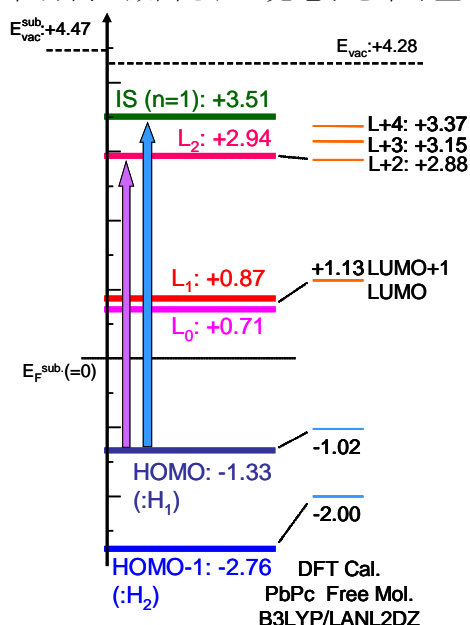


Fig.1 PbPc(~1 ML)/HOPG のエネルギーダイアグラム

Fig.2 に 2PPE スペクトルと UPS の結果 [Kera et al., Ueno, Phys. Rev. B, **75**, 121305(R) (2007)] を比較する。横軸は始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 2 光子分のエネルギーを差し引いたものである。始状態プロットにおいて、HOMO などの占有準位は一定の始状態エネルギーに現れる。非占有準位 LUMO+2、IS が明確なピークとして観測された。占有準位では HOMO は UPS を完璧に再現しており、HOMO - 1 は幅の狭いピークとして現れた。HOMO の左側の裾には UPS でみられる振動構造 ( $\nu=1$ ) が再現されていることがわかる。Fig.3 は入射光子エネルギー依存性を示す結果である。横軸は始状態エネルギーである。振動構造 ( $\nu=1$ ) は非共鳴励起では弱い肩として現れ、Fig.2 の UPS とよく似ている。一方、共鳴励起付近では振動構造は小さくなっている。これは電子励起状態での吸着分子の変形を示唆している。入射光子エネルギーの変化に伴い、LUMO+2 と HOMO、HOMO と IS のピークがそれぞれ混ざり合っている。これについては理論に基づく線形解析が必要である。

Fig.4 に HOMO - 1 について入射光子エネルギー依存性の結果を示す。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、非占有準位は一定の中間状態エネルギーに現れる。HOMO - 1 のピークの強度が中間状態エネルギー  $\sim 1.7$  eV 付近で共鳴し、強くなっていることがわかる。このことから中間状態エネルギー  $\sim 1.7$  eV 付近に非占有準位があると考えられる。この非占有準位は HOPG の  $\pi^*$  であると考えられる。 $\pi^*$  は PbPc 吸着時には吸着誘起の電子状態に隠されているが、共鳴には寄与していると思われる。また、Fig.2 から、UPS は HOMO - 1 の準位の幅より広がっていることがわかる。このような、UPS で分離できない占有準位は 2PPE の共鳴条件から分離することができる。

【参考文献】

[1] I. Yamamoto et al., Phys. Rev. B, **77**, 115404 (2008)

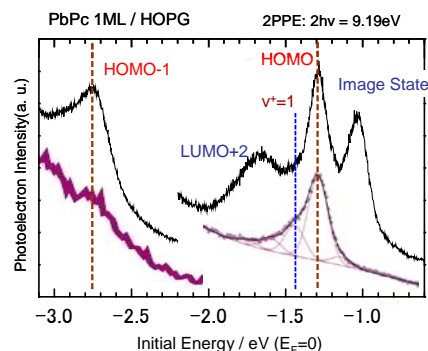


Fig.2 2PPE と UPS の比較  
(黒:2PPE 紫:UPS)

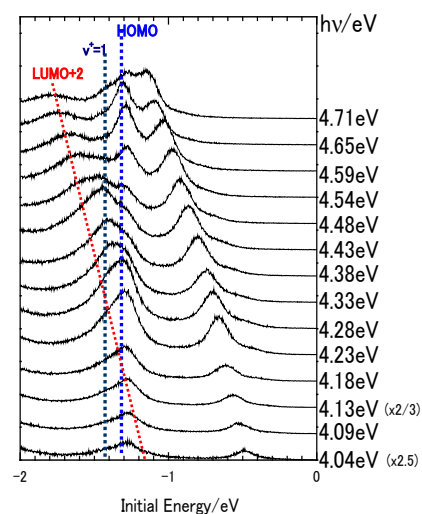


Fig.3 PbPc (~1 ML)/HOPG の  
2PPE スペクトルの入射光子  
エネルギー依存性(始状態)

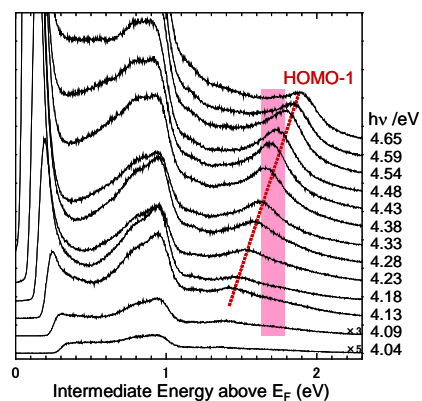


Fig.4 PbPc (~1 ML)/HOPG の  
2PPE スペクトルの入射光子  
エネルギー依存性(中間状態)